



## (12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 109844016 B

(45) 授权公告日 2021.08.10

(21) 申请号 201780064566.2

(22) 申请日 2017.10.19

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109844016 A

(43) 申请公布日 2019.06.04

(30) 优先权数据  
62/410,255 2016.10.19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.04.18

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2017/057432 2017.10.19

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/085052 EN 2018.05.11

(73) 专利权人 宣伟投资管理有限公司  
地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 塞巴斯蒂安·吉班尼尔  
玛丽·布拉永 塞缪尔·普奥达  
努斯拉·侯赛因 卡纳斯·萨维  
约瑟夫·德苏萨

罗伯特·M·奥·布赖恩

詹森·S·尼斯

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理  
有限责任公司 11258

代理人 李剑

(51) Int.Cl.  
C08L 33/06 (2006.01)  
C09D 133/08 (2006.01)  
C09D 133/10 (2006.01)  
C08F 2/22 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2013143039 A1, 2013.06.06  
CN 104508030 A, 2015.04.08  
CN 104508030 A, 2015.04.08  
WO 2011057781 A2, 2011.05.19  
CN 104691907 A, 2015.06.10  
EP 1474454 B1, 2009.11.18  
CN 104968736 A, 2015.10.07

审查员 谢华

权利要求书2页 说明书45页

### (54) 发明名称

丙烯酸类聚合物和含有所述聚合物的组合物

### (57) 摘要

提供了一种涂料组合物,其优选基本上不含双酚A。该涂料组合物可用于涂布金属基材,例如食品或饮料罐的内表面和/或外表面。在一些实施方式中,使用丙烯酸类聚合物配制所述涂料组合物,所述丙烯酸类聚合物是由不包含苯乙烯的成分形成的。

1. 一种内部喷涂涂料组合物,所述涂料组合物包含:

酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物,其包含酸官能或酸酐官能胶乳,所述胶乳(如果有的话)包含小于1000份每百万(ppm)的苯乙烯并且具有高于40℃的玻璃化转变温度;和含氮的羧基反应性交联剂;

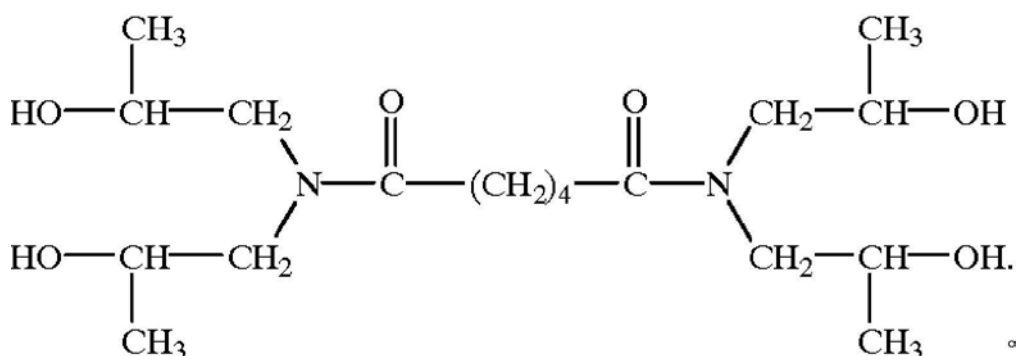
其中所述涂料组合物是水性涂料组合物,其适用于形成金属食品或饮料容器的食品接触涂层,并且(如果有的话)包含小于1000份每百万(ppm)的双酚A;并且

其中所述含氮的羧基反应性交联剂包含羟基和至少一个酰胺基团。

2. 权利要求1所述的涂料组合物,其中所述含氮的羧基反应性交联剂包含相对于至少一个酰胺基团的氮原子位于β位的羟基。

3. 权利要求1或2所述的涂料组合物,其中所述含氮的羧基反应性交联剂包含一个或多个能够形成具有恶唑啉结构的中间体的基团。

4. 权利要求1或2所述的涂料组合物,其中所述含氮的羧基反应性交联剂包括:



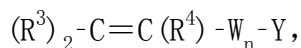
5. 权利要求1所述的涂料组合物,其中所述含氮的羧基反应性交联剂包含一个或多个氮丙啶、二酰亚胺或恶唑啉基团。

6. 权利要求1或2所述的涂料组合物,其中基于总树脂固体,所述涂料组合物包含至少1重量%的所述含氮的羧基反应性交联剂,并且其中基于总树脂固体,所述涂料组合物包含至少50重量%的所述酸官能或酸酐官能胶乳。

7. 权利要求1或2所述的涂料组合物,其中所述酸官能或酸酐官能胶乳的酸值为至少20mg KOH/g树脂。

8. 权利要求1或2所述的涂料组合物,其中至少部分所述酸官能或酸酐官能胶乳是由乳液聚合的烯属不饱和单体组分形成的,所述单体组分包括至少一种单体,所述单体具有(i)高于40℃的Tg和(ii)一个或多个选自环状基团、支化有机基团或其组合的基团。

9. 权利要求8所述的涂料组合物,其中存在至少一个支化有机基团,并且其中所述至少一种具有(i)和(ii)的单体具有以下结构:



其中:

$\text{R}^3$ 独立地选自氢或有机基团;

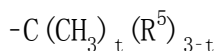
$\text{R}^4$ 选自氢或烷基;

W,如果存在的话,是二价连接基团;

n为0或1;且

Y包含含有一个或多个支化原子的支化有机基团。

10. 权利要求9所述的涂料组合物,其中Y是以下结构的支化有机基团:



其中:

t为1;

每个 $\text{R}^5$ 均包含可任选地自身支化的烷基;且

两个或更多个 $\text{R}^5$ 可任选地彼此形成环状基团;且

两个 $\text{R}^5$ 基团中碳原子的总数为6、7或8。

11. 权利要求8所述的涂料组合物,其中所述乳液聚合的烯属不饱和单体组分包含至少10重量%的一种或多种支化或环状单体。

12. 权利要求1或2所述的涂料组合物,其中(i)所述酸官能或酸酐官能胶乳聚合物和(ii)所述涂料组合物中的一种或两种(如果有的话)包含小于1000份每百万(ppm)的双酚和卤化单体中的每一种。

13. 权利要求1或2所述的涂料组合物,其中所述酸官能或酸酐官能胶乳是由包含乳液聚合的烯属不饱和单体组分的成分形成的,所述烯属不饱和单体组分包括多烯属不饱和单体。

14. 权利要求1或2所述的涂料组合物,其中所述乳液聚合的烯属不饱和单体组分包含至少20重量%的甲基丙烯酸甲酯。

15. 权利要求1或2所述的涂料组合物,其中基于总树脂固体,所述涂料组合物包含1至20重量%的所述含氮的羧基反应性交联剂和50至99重量%的所述酸官能或酸酐官能胶乳。

16. 权利要求1或2所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物包括含氮的羧基反应性交联剂和甲阶酚醛交联剂二者。

17. 权利要求16所述的涂料组合物,其中基于总树脂固体,所述涂料组合物包含2至10重量%的 $\beta$ -羟烷基酰胺交联剂和1至10重量%的甲阶酚醛树脂交联剂。

18. 一种涂布食品或饮料容器的方法,所述方法包括:

将任何前述权利要求所述的涂料组合物喷涂在食品或饮料容器或其部分的内表面上,和

固化金属基材上的所述涂料组合物以形成平均膜厚度为2微米至15微米的连续固化涂层并且当根据本文公开的掉落损伤后的金属暴露测试进行检测时,所述涂层具有小于10mA的掉落损伤后的金属暴露值。

19. 一种食品或饮料容器或其部分,其具有总平均干涂层厚度为2微米至15微米的内部食品接触涂层,其中:

所述内部食品接触涂层是由任何前述权利要求所述的涂料组合物形成的;并且

当根据本文公开的掉落损伤后的金属暴露测试进行检测时,所述内部食品接触涂层具有小于10mA的掉落损伤后的金属暴露值。

## 丙烯酸类聚合物和含有所述聚合物的组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2016年10月19递交的题为“不含苯乙烯的丙烯酸类聚合物和含有所述聚合物的组合物 (STYRENE-FREE ACRYLIC POLYMERS AND COMPOSITION CONTAINING SUCH POLYMERS)”的美国临时申请No. 62/410,255的权益,所述临时申请通过引用整体并入本文中。

### 背景技术

[0003] 希望减少或消除在食品或饮料容器涂层中使用某些双酚A衍生的聚合物。尽管已经提出了许多不含双酚A的替代涂料组合物,但是一些替代组合物表现出不足的涂层性能,例如金属基材上的耐腐蚀性不足、柔韧性不足或韧性不足。

[0004] 近年来苯乙烯也受到更严格的审查。尽管科学证据的平衡表明含有聚合苯乙烯的涂料对于食品接触最终用途是安全的,但是一些人希望从这种最终用途中除去苯乙烯。然而,苯乙烯带来有利的性质,这有助于食品或饮料罐涂料的整体性能,并且使用其他材料难以复制。

[0005] 用于食品或饮料容器的涂料应避免不合适地改变包装的食品或饮料产品的味道,并且还应避免剥落或碎裂到包装的产品中。涂料还应该长时间(例如,几年)抵抗化学侵蚀性食品或饮料产品(其可具有复杂的化学特征,包括盐、酸、糖、脂肪等)。食品或饮料容器涂层还应具有与下面的基材的良好粘附性并且在固化后保持足够的柔韧性,以在会导致金属基材变形和涂层弯曲的后续制造和/或运输、储存或使用期间的凹陷的情况下幸存(survive)。已观察到一些脆性涂层在弯曲期间会破裂,从而使容器金属暴露于包装产品,这会导致包装产品被污染,甚至导致容器泄漏。考虑到制造的食品和饮料容器数量很多,即使涂层失效的可能性很小,也可能导致大量容器泄漏。

[0006] 因此,应当理解,本领域需要的是经改善的涂料组合物,其在没有有意使用双酚A和/或苯乙烯的情况下制备,但是表现出严格的涂料性能平衡以允许在食品或饮料容器上使用这种涂料组合物。

[0007] 发明概述

[0008] 在一个方面,本发明提供自由基聚合的聚合物,其优选为丙烯酸类聚合物,更优选为基本上不含苯乙烯的丙烯酸类聚合物。在优选的实施方式中,聚合物优选:(i) 具有高于40°C,更优选高于40°C至低于100°C,更优选高于50°C至低于80°C的玻璃化转变温度,且/或(ii) 由包含烯属不饱和单体组分的成分形成,所述烯属不饱和单体组分包括具有环状基团的单体或具有支化有机基团的单体中的一种或两种。在一些实施方式中,酸官能或酸酐官能的丙烯酸类胶乳是优选的。

[0009] 另一方面,本发明提供一种丙烯酸类涂料组合物,其优选基本上不含苯乙烯(并且优选还基本上不含卤化单体)和双酚A(并且优选基本上不含双酚A、双酚F和双酚S中的每一种,包括其环氧化物)中的每一种,并且表现出提高的断裂伸长率,其优选与常规的含苯乙烯的丙烯酸类涂层相当。在优选的实施方式中,涂料组合物在固化时表现出足够的柔韧性,

以适合用作铝制饮料罐上的内部或外部涂层。

[0010] 在一个实施方式中,本发明提供一种涂料组合物,当适当地固化并作为游离膜测试时,其表现出至少1%的断裂伸长率。涂料组合物优选包括基本上不含苯乙烯和卤化单体中的每一种的乳液聚合的胶乳聚合物,并且优选具有高于40℃的玻璃化转变温度。涂料组合物优选是水性涂料组合物,其适用于形成金属食品或饮料罐的食品接触涂层(例如,铝制饮料罐的内部喷涂涂层)并且基本上不含双酚A(并且优选基本上不含双酚A、双酚F和双酚S中的每一种,包括其环氧化物)。

[0011] 在另一方面,本发明提供了一种涂料组合物,所述涂料组合物包括酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物(更优选酸官能或酸酐官能的丙烯酸类胶乳),其优选基本上不含苯乙烯,并且优选具有高于40℃的玻璃化转变温度。涂料组合物优选包含羧基反应性交联剂,更优选含氮的羧基反应性交联剂。涂料组合物优选包括液体载体,所述液体载体包括水和有机溶剂中的一种或两种。在优选的实施方式中,涂料组合物是适合用于形成金属食品或饮料罐的食品接触涂层的涂料组合物,并且基本上不含双酚A(并且优选基本上不含双酚A、双酚F和双酚S中的每一种,包括其环氧化物)。

[0012] 在另一方面,本发明提供了一种涂料组合物,其包含酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物,所述聚合物任选地基本上不含苯乙烯(一些实施方式可包含苯乙烯)。酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物优选是通过乳液聚合烯属不饱和单体而形成的酸官能或酸酐官能胶乳,所述烯属不饱和单体包含多于5重量%、多于6重量%、多于7重量%、多于8重量%、多于9重量%、多于10重量%、多于11重量%、多于12重量%、多于13重量%或多于14重量%的多烯属不饱和单体。涂料组合物优选包括羧基反应性交联剂(例如含氮的羧基反应性交联剂)。在优选的实施方式中,涂料组合物是水性涂料组合物,其适用于形成金属食品或饮料罐的食品接触涂层(例如,内部喷涂饮料罐涂层)并且基本上不含双酚A(并且优选基本上不含双酚A、双酚F和双酚S中的每一种,包括其环氧化物)。

[0013] 在另一方面,本发明提供了涂布食品或饮料罐或其部分的方法,所述方法包括:接收本文所述的涂料组合物,并在金属基材形成食品或饮料罐或其部分之前或之后将涂料组合物涂覆在所述金属基材上。在一些实施方式中,所述方法包括将涂料组合物喷涂到食品或饮料罐的内部。

[0014] 在另一方面,本发明提供了内部喷涂饮料罐涂料组合物,其包含水性涂料组合物,所述水性涂料组合物优选基本上不含苯乙烯和卤化单体中的每一种,并且还优选基本上不含双酚A(并且更优选基本上不含双酚A、双酚F和双酚S中的每一种,包括其环氧化物)。基于总树脂固体,涂料组合物优选包含至少50重量%的乳液聚合的胶乳。在优选的实施方式中,内部喷涂饮料罐涂料组合物当以120毫克/罐的干膜重量被喷涂到标准12盎司两件式深冲拉拔的铝制211直径饮料罐的内部并在至少为188℃的烘箱温度下烘烤以达到至少199℃的圆顶峰值温度时,根据本文公开的掉落损伤后的金属暴露测试进行检测时,给出小于20mA、小于10mA或小于3.5mA的金属暴露。

[0015] 在另一方面,本发明提供了一种具有金属基材的制品,其中所述金属基材的至少部分具有设置在其上的涂层,所述涂层由本发明的涂料组合物形成。在一些实施方式中,所述制品是食品或饮料罐或其部分。在某些优选的实施方式中,所述制品是铝制饮料罐,其在内表面上具有本文公开的内部喷涂涂层。

[0016] 本发明的上述发明内容并非旨在描述本发明的每个公开的实施方式或每种实现方式。下面的描述更具体地举例说明了说明性实施方式。在整个申请的几个地方,通过实例列表提供指导,这些实例可以以各种组合使用。在每种情况下,所列举的列表仅用作代表性组,并且不应被解释为限制或排他性列表。

[0017] 在下面的描述中阐述本发明的一个或多个实施方式的详细内容。从说明书和权利要求书中,本发明的其他特征、目的和优势是明显的。

[0018] 定义

[0019] 除另有说明外,本文中使用时,下面的术语具有如下所提供的含义。

[0020] 在本文中使用时,术语“有机基团”是指(具有除碳和氢之外的任选元素,例如氧、氮、硫和硅的)烃基,其被分类为脂族基团、环状基团或脂族基团和环状基团的组合(例如,烷芳基和芳烷基基团)。

[0021] 可以相同或不同的基团被称为“独立地”是某物。预期在本发明的化合物的有机基团上会有取代。作为简化贯穿本申请所使用的某些术语学的讨论和描述的手段,术语“基团”和“片段”被用于区分允许取代或可以被取代的化学物类与不允许取代或不可被取代的化学物类。因此,当使用术语“基团”描述化学取代基时,所描述的化学材料包括未经取代的基团和下述基团,所述基团例如在链中具有O、N、Si或S原子(如在烷氧基中)以及具有羰基或其它常规取代。当使用术语“片段”描述化合物或化学取代基时,仅旨在包括未经取代的化学材料。例如,短语“烷基基团”旨在不仅包括纯开链饱和烃烷基取代基(例如甲基、乙基、丙基、叔丁基等等),而且包括还带有本领域已知的其它取代基(例如羟基、烷氧基、烷基磺酰基、卤素原子、氰基、硝基、氨基、羧基等等)的烷基取代基。因此,“烷基基团”包括醚基基团、卤代烷基、硝基烷基、羧基烷基、羟基烷基、磺基烷基等等。另一方面,短语“烷基片段”仅限于包括纯开链饱和烃烷基取代基,例如甲基、乙基、丙基、叔丁基等等。在本文中使用时,术语“基团”旨在叙述特定片段,以及叙述包括该片段的更广泛类别的经取代的和未经取代的结构。

[0022] 术语“烯属不饱和的”是指能够参与自由基引发的聚合反应的碳-碳双键或三键,并且不旨在包括芳基中存在的碳-碳双键,例如,苯乙烯的苯基。因此,例如,十二烷基苯磺酸不被认为包括烯属不饱和和基团。

[0023] 术语“支化有机基团”是指含有支化原子(例如,碳、氮、硅或磷)的含碳基团,所述支化原子连接至至少三个不同于氢的其他原子,更典型是至少三个含碳基团(例如, $-\text{CR}_3$ 、 $-\text{OCR}_3$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CR}_3$ 等,其中每个R独立地为任何合适的原子或基团,例如卤素、氢、有机基团或非含碳基团(例如, $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等)),甚至更典型是至少三个含碳基团的至少三个碳原子。

[0024] 术语“支化烷基”是指这样的烷基,其任选地包含一个或多个杂原子(例如,O、N、P、Si等),其包括至少一个含碳取代基团代替氢(例如, $-\text{CR}_3$ 、 $-\text{O}-\text{CR}_3$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CR}_3$ 等,其中每个R如上所述)。术语“支化烷基片段”是指不包含任何杂原子的支化烷基。

[0025] 当在“涂料涂覆在表面或基材上”的上下文中使用时,术语“在……上”包括涂料直接或间接涂覆于表面或基材上。因此,例如,涂料涂覆在位于基材上的底漆层上构成涂覆在该基材上的涂料。

[0026] 除非另外指明,术语“聚合物”包括均聚物和共聚物(即具有两种或更多种不同单

体的聚合物)。类似地,除非另有声明,使用指定聚合物种类的术语(例如“丙烯酸”)旨在包括均聚物和共聚物(例如聚醚-丙烯酸酯共聚物)二者。

[0027] 术语“单体”包括用于产生聚合物的任何反应物分子,并且包括单元分子(例如丙烯酸类分子)和多单元分子(例如丙烯酸类低聚物)。

[0028] 可以相同或者可以不相同的基团被称为“独立地”为某物。术语“基团”还包括单个原子片段。因此,例如,卤素原子可以是一个基团。

[0029] 术语“丙烯酸酯”和“丙烯酸类”在本文中广泛(且可互换地)使用,并且包括由例如丙烯酸、甲基丙烯酸或任何丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物中的一种或多种制备的材料。因此,例如,完全由聚合的(甲基)丙烯酸组成的均聚物仍然是“丙烯酸酯”聚合物,即使不使用(甲基)丙烯酸酯单体。

[0030] 在“(甲基)丙烯酸酯”、“(甲基)丙烯酸”等中使用的术语“(甲基)”旨在表示氢或甲基可以连接到单体的相关碳原子上。例如,“(甲基)丙烯酸乙酯”包括丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯及其混合物。

[0031] 当关于可以包含某化合物的涂料组合物或聚合物或其它组合物使用时,术语“基本上不含”是指,所述组合物包含小于1000份每百万(ppm)的所述化合物,而无论该化合物在组合物中是活动的还是与组合物的成分结合的(例如,作为聚合物的结构单元)。当关于可以包含某化合物的涂料组合物或聚合物或其它组合物使用时,术语“本质上不含”是指,所述组合物包含小于100份每百万(ppm)的所述化合物。当关于可以包含某化合物的涂料组合物或聚合物或其它组合物使用时,术语“本质上完全不含”是指,所述组合物包含小于5份每百万(ppm)的所述化合物。当关于可以包含某化合物的涂料组合物或聚合物或其它组合物使用时,术语“完全不含”是指,所述组合物包含小于20份每十亿(ppb)的所述化合物。当在本文中使用“不含(在上述短语的语境之外)”、“不包括任何”等短语时,这种短语并不旨在排除存在痕量由于例如环境污染而可能存在的相关结构或化合物。

[0032] 在本文中使用时,术语“不含苯乙烯”表示不是故意使用苯乙烯,尽管可能存在痕量的污染性苯乙烯(例如,由于环境污染)。

[0033] 术语“优选的”和“优选地”指的是在某些环境下可以产生某些益处的本发明的实施方式。然而,在相同或者其他环境下,其他实施方式也可以是优选的。此外,一个或多个优选的实施方式的陈述并不意味着其他实施方式是无用的,并且不意图从本发明的范围中排除其他实施方式。

[0034] 术语“包含”、“包括”及其变化在说明书和权利要求书中出现时不具有限定含义。

[0035] 本文中使用时,不使用量词和使用量词“一个”、“一种”、“至少一个”以及“一个或多个”、“一种或多种”可以互换使用。因此,例如包含表面活性剂的涂料组合物指的是,该涂料组合物包含“一个或多个”或“一种或多种”表面活性剂。

[0036] 在本文中,通过端点对数值范围的陈述包括该范围内包含的所有数字(例如1-5,包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。此外,一个区间的公开包括较宽区间内包括的所有子区间的公开(例如1-5公开了1-4、1.5-4.5、4-5等)。

[0037] 详细说明

[0038] 本发明提供了一种丙烯酸类涂料组合物,其提供食品和饮料容器涂层的涂层性质的良好平衡。这些性质包括例如良好的粘附性、良好的柔韧性和良好的耐腐蚀性。在优选的

实施方式中,使用不含苯乙烯的丙烯酸类聚合物配制涂料组合物。在此类优选的实施方式中,涂料组合物也优选不含苯乙烯。在一些实施方式中,丙烯酸类树脂体系,优选还有涂料组合物,也基本上不含取代的苯乙烯化合物(例如, $\alpha$ -甲基苯乙烯,甲基苯乙烯(例如,2-甲基苯乙烯,4-甲基苯乙烯,乙烯基甲苯等),二甲基苯乙烯(例如,2,4-二甲基苯乙烯),反式- $\beta$ -苯乙烯,二乙烯基苯等)。

[0039] 尽管如此,本文公开的各种实施方式可任选地另外或替代性地包含苯乙烯,但目前不是优选的。

[0040] 在罐涂料组合物(包括内部喷涂饮料罐涂料组合物)中使用苯乙烯由于各种原因是有利的,包括例如,因为苯乙烯具有高水平的疏水性和相对高的玻璃化转变温度(“ $T_g$ ”)并且可以有助于基材粘附,这可以积极地影响涂层柔韧性。先前在丙烯酸类食品或饮料罐涂料中替代苯乙烯的尝试往往导致涂料体系在此类最终用途中表现出不适当的涂料性能平衡,或者表现出相对于传统的含苯乙烯的丙烯酸类涂料体系显著降低的一种或多种涂料性质。

[0041] 丙烯酸类罐涂料经常遭受柔韧性问题,与其它罐涂料如基于双酚-A的环氧罐涂料相比,通常被认为是相对不柔韧的。随着 $T_g$ 的提高,丙烯酸类树脂体系的相对不柔韧性趋于恶化,因此,由于用于最终用途的柔韧性不足,大多数常规的“高” $T_g$ 丙烯酸类树脂不适合用于罐涂料,包括内部喷涂饮料罐涂料。此外,从这种“高” $T_g$ 丙烯酸类树脂中省略苯乙烯进一步加剧了柔韧性问题。然而,使用“高” $T_g$ 丙烯酸类聚合物可有益于实现(i)固化涂层的风味剥离减少和(ii)固化涂层的耐化学性提高中的一种或两种的目的。令人惊奇的是,本发明优选的丙烯酸类涂料组合物能够在不使用任何苯乙烯和处于“高” $T_g$ (例如, $T_g > 40^\circ\text{C}$ 或 $> 60^\circ\text{C}$ 的丙烯酸类聚合物)的情况下同时表现出良好的粘附性,良好的柔韧性(例如,足够的柔韧性以用作深冲拉拔的铝制饮料罐的内部喷涂涂层),良好的耐腐蚀性和减少的风味剥离。

[0042] 为了在不使用苯乙烯的情况下实现这种改善的涂层性质,在优选的实施方式中,本发明的丙烯酸类涂料组合物包括以下之中的一种或两种:(i)羧基反应性交联剂,更优选含氮的羧基反应性的交联剂和(ii)具有环状基团或支化有机基团的烯属不饱和单体。

[0043] 在下面的讨论中,重点放在丙烯酸类胶乳和胶乳基涂料,特别是不含苯乙烯的丙烯酸类胶乳和胶乳基涂料上。然而,应该理解的是,本文包含的教导和公开内容也可以应用于丙烯酸类聚合物,尤其是不含苯乙烯的丙烯酸类聚合物,其不是胶乳和不是基于胶乳的丙烯酸类涂料。可以不是胶乳的这种丙烯酸类聚合物的实例包括有机溶液聚合的丙烯酸类,其可以是水分散性的或可以不是水分散性的。

[0044] 虽然不打算受任何理论的束缚,但可以认为使用上述(i)和(ii)中的一种,更优选两种,可以得到不含苯乙烯的丙烯酸类涂料,包括不含“高” $T_g$ 苯乙烯的丙烯酸类胶乳基涂料,其能够表现出提高的断裂伸长率性质,这可与在食品或罐涂料最终用途中改善的柔韧性、特别是内部喷涂饮料罐涂料的改善的柔韧性有关。假设存在其他必要的涂层性质(例如,合适的涂层粘附性),可以认为适当高的断裂伸长率可与最终用途特定食品或饮料罐涂层测试(例如本文所述的“掉落损伤后的金属暴露”测试)中合适的涂层柔韧性相关联。因此,在一些实施方式中,本发明的不含苯乙烯的丙烯酸类胶乳基涂料优选表现出与参照的含苯乙烯的丙烯酸类胶乳基涂料相当的断裂伸长率值。所述参照的含苯乙烯的丙烯酸类胶乳基涂料的实例是下面实施例部分中的对比例5。



[0045] 此外,预期使用例如本文提供的一种或多种优选的交联剂甚至可以得到相对于这种参照的含苯乙烯的涂层而言具有改善的断裂伸长率的不含苯乙烯的涂层。

[0046] 虽然预期本发明的不含苯乙烯的涂层可以表现出任何合适的断裂伸长率值,但在一些实施方式中,当评价为合适的固化游离膜时,涂层优选表现出至少1%,更优选至少1.5%,甚至更优选至少2%,甚至更优选至少3%的断裂伸长率百分比。在一些实施方式中,当评价为合适的固化游离膜时,涂料组合物的断裂伸长率大于5%,大于10%,并且在一些情况下甚至15%或更大(例如, $\geq 15\%$ , $\geq 20\%$ ,或 $\geq 30\%$ )。断裂伸长率没有上限,但可以例如小于100%,80%,50%,40%,30%或20%。用于评估断裂伸长率的合适方法在下文公开。

[0047] 虽然不希望受任何理论束缚,但可以认为上述(i)(例如,含氮的羧基反应性交联剂)的有益效果可替代性地通过使用聚合物本身内的某些内部交联片段来实现,以在高“T<sub>g</sub>”下实现合适的柔韧性改善而不需要使用苯乙烯。因此,例如,可以认为如果在聚合物中建立合适的内部交联密度,则可以在不使用本文所述的含氮的羧基反应性交联剂的情况下获得表现出上述最小断裂伸长率值的涂料组合物。例如,单体如甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、多烯属不饱和单体(例如二(甲基)丙烯酸酯)等可用于产生这种内部交联。

[0048] 聚合物优选是由包含烯属不饱和单体组分的成分形成的自由基聚合的聚合物,其可以在一个或多个阶段聚合,其可以具有相同或不同的单体组成。更优选地,聚合物是丙烯酸类聚合物,例如,有机溶液聚合的丙烯酸类聚合物(其可任选地是水分散性的)或丙烯酸类胶乳聚合物,更优选这样的丙烯酸类胶乳聚合物,其可任选地包括水分散性聚合物,例如水分散性有机溶液聚合的丙烯酸类聚合物。在一个优选的实施方式中,聚合物是通过在水分散性聚合物(例如聚合物表面活性剂)存在的情况下乳液聚合烯属不饱和单体组分而形成的胶乳聚合物。

[0049] 发明人惊奇地发现,使用某些含氮的羧基反应性(“NCCR”)交联剂可以大幅改善丙烯酸类食品或饮料罐涂料,包括具有相对“高”T<sub>g</sub>(例如,高于60°C的T<sub>g</sub>)的丙烯酸类涂料的柔韧性。这是令人惊讶的,因为用于罐涂料中的常规交联剂在用于配制丙烯酸类涂料时通常不能提供涂料柔韧性的大的改善。与此一致,对于其他更多常规交联剂,没有观察到涂层柔韧性的大幅改善。例如,通常用于配制丙烯酸类罐涂料的甲阶酚醛树脂(resole phenolic)交联剂不能产生相当的柔韧性改善。此外,NCCR交联剂(例如羟烷基酰胺交联剂)的使用允许产生具有足够柔韧性的无甲醛丙烯酸类涂料组合物以用作食品或饮料罐的内部或外部涂层。

[0050] NCCR交联剂可以具有一个或更多个羧基反应性官能团的任何合适的组合,更优选包括两个或更多个这样的基团。羟基是优选的羧基反应性基团。其他合适的羧基反应性基团可包括巯基。在一些实施方式中,NCCR包括两个或更多个,三个或更多个,或四个或更多个羟基。

[0051] NCCR交联剂可包括任何合适数目的氮原子,但其通常包括两个或更多个氮原子,在一些实施方式中,总共包括两个氮原子。在一些实施方式中,一个或更多个(更优选两个或更多个)氮原子存在于酰胺基、氮丙啶基、酰亚胺基、二酰亚胺基、恶唑啉基、氨基甲酸酯基或其组合中。在一个优选的实施方式中,NCCR交联剂包括两个或更多个酰胺基团。然而,预期NCCR交联剂可含有单个酰胺基团,例如具有两个或更多个羟基的多取代酰胺基团。

[0052] 在某些优选的实施方式中,NCCR交联剂包括一个或更多个,更优选两个或更多个具有下式(I)的结构基团:

[0053]  $\text{HO}-\text{R}^1-\text{N}(\text{R}^2)-\text{C}(=\text{O})-$

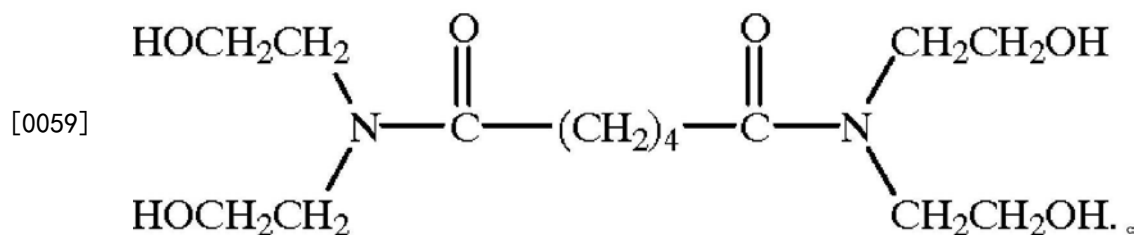
[0054] 其中每个 $\text{R}_1$ 独立地是有机基团,并且每个 $\text{R}_2$ 独立地是氢或有机基团。

[0055] 如式(I)中所示,取决于 $\text{R}_1$ 的结构,所示的羟基可以是伯羟基、仲羟基或叔羟基。在一些实施方式中,羟基是伯羟基。

[0056]  $\text{R}^1$ 可包括任何合适数目的碳原子,但通常包含2至10个碳原子,更通常2至8个碳原子,更通常2至6个碳原子,甚至更通常2至4个碳原子。 $\text{R}^1$ 通常在链中包括至少两个碳原子,所述链一端连接到所示的氮原子,另一端连接到所示的羟基。在一个实施方式中,所示的羟基直接连接至第一碳原子,所述第一碳原子直接连接至第二碳,所述第二碳又直接连接至所示的氮原子。在一些实施方式中, $\text{R}^1$ 是 $(\text{CH}_2)_2-$ 。

[0057] 在一些实施方式中, $\text{R}^1$ 是亚烷基,优选含有1至5个碳原子(例如,亚甲基、亚乙基、正亚丙基、仲亚丙基、正丁基、仲亚丁基、叔亚丁基、亚戊基等)。

[0058] 在一些实施方式中, $\text{R}^2$ 是包含羟基的有机基团。在一些这样的实施方式中, $\text{R}^2$ 具有式 $\text{HO}-\text{R}^1-$ ,其中 $\text{R}^1$ 如上所述。这种 $\text{R}^2$ 基团的实例包括优选具有1至5个碳原子的羟基烷基(例如,羟基-乙基,3-羟基-丙基,2-羟基-丙基,4-羟基-丁基,3-羟基-丁基,2-羟基-2-丙基-甲基,5-羟基-戊基,4-羟基-戊基,3-羟基-戊基,2-羟基-戊基和戊基异构体)。下面提供了包括这种 $\text{R}^2$ 基团的NCCR交联剂的实例(其被认为是可从EMS商购的PRIMID XL-552产品的结构):



[0060] 在一些实施方式中,NCCR交联剂是具有下式(II)的结构的化合物:

[0061]  $(\text{HO}-\text{R}^1-\text{N}(\text{R}^2)-\text{C}(=\text{O}))_n-\text{X},$

[0062] 其中:

[0063]  $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 如上所述,

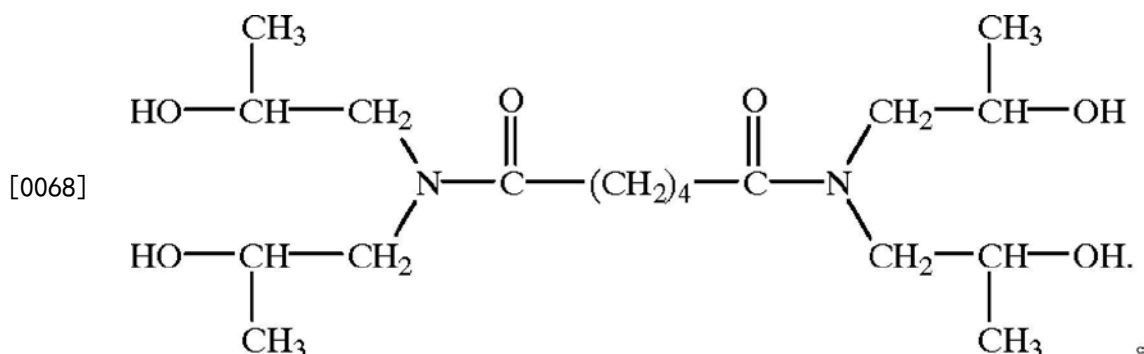
[0064]  $n$ 为2或更大,并且

[0065]  $\text{X}$ 是多价有机基团。

[0066] 在一些实施方式中, $\text{X}$ 是亚烷基。在一些实施方式中, $\text{X}$ 是 $-(\text{CH}_2)_m-$ 基团,其中(i)  $m$ 为1或更大,2或更大,3或更大,4或更大,更通常2到10,且(ii)一个或多个氢可以被取代基(例如,有机取代基)替代。在一个实施方式中, $\text{X}$ 是 $-(\text{CH}_2)_4-$ 。

[0067] 在某些优选的实施方式中,羟基相对于氮原子、更优选酰胺键的氮原子位于“β”位。因此,例如,在某些优选的实施方式中,NCCR交联剂是β-羟烷基酰胺化合物。此类化合物的一些实例包括:双[N,N-二(β-羟基-乙基)]己二酰胺、双[N,N-二(β-羟基-丙基)]琥珀酰胺、双[N,N-二(β-羟基-乙基)]壬二酰胺、双[N,N-二(β-羟基-丙基)]己二酰胺、双[N-甲基-N-(β-羟基-乙基)]草酰胺(bis[N-methyl-N-(β-hydroxy-ethyl)]oxamide)及其混合物。可从EMS商购的产品PRIMID QM-1260是优选的β-羟烷基酰胺交联剂的实例。认为与产品

PRIMID QM-1260相对应的结构如下：



[0069] 不希望受理论束缚,在某些实施方式中优选使用β-羟烷基酰胺,这是由于恶唑啉(oxazolinium)中间体的形成,其被认为会发生并导致交联剂与羧基的反应性增强。因此,在一些实施方式中,NCCR交联剂优选能够形成恶唑啉中间体或具有增强的与羧基的反应性的其他碳-氮杂环中间体。优选地,此类反应性中间体在典型的食品或饮料罐涂层热固化条件下形成。例如,对于饮料内部喷涂涂料,此类反应性中间体优选在188至199℃的烘箱烘烤条件下在30至85秒的烘箱停留时间期间形成。

[0070] NCCR交联剂优选由不含甲醛的反应物形成。

[0071] 虽然在目前优选的实施方式中,本文所述的NCCR交联剂与不含苯乙烯的丙烯酸类树脂体系(例如,不含苯乙烯的丙烯酸类胶乳)组合使用,但也可考虑将NCCR与含有苯乙烯的丙烯酸类树脂体系一起使用(目前不优选),以改善使用这种含苯乙烯的树脂体系配制的涂料的一种或多种涂料性能。

[0072] 如前所述,在一些实施方式中,使用一种或多种支化或环状单体代替苯乙烯,单独地或与一种或多种其他单体(例如,一种或多种非支化或非环状(甲基)丙烯酸酯)组合以提供不含苯乙烯的丙烯酸类聚合物,当适当配制时,其在食品或饮料罐涂料中提供与常规含苯乙烯的丙烯酸来配制物相当的涂料性能。为方便起见,下文中将具有支化有机基团的烯属不饱和单体称为“支化单体”,将具有环状基团的烯属不饱和单体称为“环状单体”。在掺入丙烯酸类聚合物中时不提供悬垂的支化基团的烯属不饱和单体不被认为是支化单体。因此,在本文中使用时,甲基丙烯酸甲酯不被认为是支化单体,因为其在掺入丙烯酸类聚合物中时不提供悬垂的支化基团。换句话说,甲基丙烯酸甲酯在本文中被认为是支化单体,因为其不提供具有至少一个不存在于聚合物骨架中的支化原子的悬垂基团。

[0073] 在一些实施方式中,用于形成丙烯酸类聚合物的烯属不饱和单体组分包括一种或多种支化单体和一种或多种环状单体。类似地,在一些实施方式中,烯属不饱和单体组分包括一种或多种既包含支化基团又包含环状基团的单体。

[0074] 支化和/或环状单体可以是任何合适的单体。优选地,单体能够通过自由基聚合方法掺入聚合物,例如丙烯酸类聚合物中。

[0075] 在一些实施方式中,支化和/或环状单体是乙烯基酯单体。

[0076] 可以使用具有任何合适Tg的支化和/或环状单体。具有特定Tg值的支化或环状单体的选择可受多种因素的影响,所述因素包括涂料组合物的最终用途(例如,涂料旨在用于罐的外部还是内部)和选择的其他单体的Tg。通常,支化和/或环状单体的Tg高于-10℃,更通常高于0℃。

[0077] 在一些实施方式中,可以使用Tg低至约-3℃(例如,可从Hexion商购的VeoVa 10单体产品)或甚至低至约-40℃(例如,可从Hexion商购获得的VeoVa 11单体产品)的支化单体。如果使用的话,则这种“低”Tg单体通常与一种或多种“高”Tg单体,例如一种或多种“高”Tg支化或环状单体(例如,Tg>40℃)组合使用。

[0078] 在其中支化和/或环状单体旨在作为苯乙烯的至少部分替代物,例如用于内部食品-接触罐涂料的实施方式中,支化和/或环状单体优选具有足够高的玻璃化转变温度(“Tg”)以弥补被替代的苯乙烯。因此,在一些实施方式中,支化和/或环状单体的Tg优选>40℃,更优选>50℃,甚至更优选>60℃,最佳>70℃。虽然Tg没有上限,但在一些实施方式中,支化和/或环状单体的Tg<110℃,<95℃,<85℃或<75℃。对于本文具体提及的支化和/或环状单体,本文提供的这些单体的任何Tg值应当用于相对于上述Tg阈值的比较。对于不具有本文中报告的Tg值的支化和/或环状单体,在不存在单体制造商报告的可靠Tg值的情况下,单体的Tg可以通过以下方法来确定:制备具有至少约4,000的数均分子量和合适的多分散指数(例如,优选小于3并且理想地尽可能低)的均聚物,并使用合适的程序(例如下面的测试方法部分中包括的程序)测量均聚物的Tg。

[0079] 可以使用任何合适的环状单体或环状单体的组合,包括例如乙烯基芳族化合物,乙烯基脂环族化合物及其组合。如果使用乙烯基芳族单体,则其优选不是苯乙烯或经取代的苯乙烯。在一些实施方式中,涂料组合物基本上不含乙烯基芳族化合物。在一些实施方式中,丙烯酸类聚合物(例如,乳液聚合的丙烯酸类胶乳)基本上不含含环状基团的乙烯基单体(例如,某些实施方式,例如,当使用(甲基)丙烯酸甲酯时的某些实施方式)。

[0080] 环状单体可包括任何合适数目的环状基团,所述环状基团可为单环基团或多环基团,并且可为饱和地或不饱和的。一个或多个环状基团的环中的原子可以全部是碳原子,或者可以包括一个或多个杂原子(例如,N、O、P、Si等)。类似地,环可以具有任何合适的尺寸,并且可以例如在环中包含3至13个原子,更通常在环中包含4至9个原子,甚至更通常在环中包含4至6个原子。在一些实施方式中,环状基团的环是C4环(例如环丁烷),C5环(例如环戊烷)或C6环(例如环己烷)。在一些实施方式中,环己烷基团(其可任选地包括一个或多个取代基代替氢)是优选的环状基团。

[0081] 合适的环状单体的实例可包括(甲基)丙烯酸苄酯,(甲基)丙烯酸环己酯,(甲基)丙烯酸异冰片酯,(甲基)丙烯酸苯酯,其取代变体(例如,3,3,5-三甲基环己基(甲基)丙烯酸酯和4-叔丁基环己基(甲基)丙烯酸酯),以及它们的混合物。在一些实施方式中,甲基丙烯酸环己酯是优选的环状单体,并且可用于代替苯乙烯。

[0082] 可以使用任何合适的支化单体或支化单体的组合。优选的支化单体包含支化有机基团,例如支化烷基,在某些实施方式中优选支化烷基。支化有机基团可任选地包括一个或多个杂原子(例如,O、N、P、Si等)。在某些优选的实施方式中,支化有机基团包括一个或多个,两个或更多个,或甚至三个或更多个支化原子(优选叔碳原子或季碳原子)。虽然支化有机基团(包括任何碳支化原子)可包括任何合适数目的碳原子,但通常其包括3个或更多个,4个或更多个,5个或更多个,或6个或更多个总碳原子。虽然碳原子的上限数目不受限制,但通常支化的有机基团包括18个或更少,13个或更少,或10个或更少的碳原子(参见,例如,本文所述的式(III)的支化有机基团“Y”)。如果支化有机基团通过含杂原子的键(例如,包括至少一个或多个杂原子如N、O、P、S等的键)与烯属不饱和基团连接,则含有杂原子的键的碳

原子不计算为支化有机基团的一部分。合适的含杂原子的键的实例包括,例如,通过使两个互补的反应性官能团(例如-OH和-COOH)反应而形成的那些,例如用于产生缩合键等。合适的含杂原子的键的实例包括酰胺键,碳酸酯键,酯键,醚键,脲和键氨基甲酸酯键。

[0083] 在一些实施方式中,支化有机基团是支化的C3-C13烷基或片段,更优选支化的C4-C10烷基或片段。

[0084] 支化有机基团可任选地包括一个或多个环状基团。在一些实施方式中,支化有机基团在环状基团的环中或除环之外的位置包括一个或多个支化原子(例如,叔碳原子或季碳原子)。这些化合物的一些实例包括3,3,5-三甲基环己基(甲基)丙烯酸酯(支化原子,呈季碳原子的形式,包含在脂族环中)和4-叔丁基环己基(甲基)丙烯酸酯(支化原子,呈季碳原子的形式,与脂族环连接)。

[0085] 在一些实施方式中,支化有机基团(和任选的支化单体)不包括任何环状基团。因此,在一些实施方式中,支化有机基团是支化的开链烷基(例如,异丙基、仲丁基、异丁基、叔丁基等)。

[0086] 在一些实施方式中,烯属不饱和单体组分包括一种或多种下式(III)的支化和/或环状单体:

[0087]  $(R^3)_2-C=C(R^4)-W_n-Y$ ,

[0088] 其中:

[0089]  $R^3$ 独立地选自氢或有机基团;

[0090]  $R^4$ 选自氢或烷基;

[0091] W,如果存在的话,是二价连接基团;

[0092] n为0或1,更通常为1;且

[0093] Y是:(i)支化有机基团,包括一个或多个支化原子,更通常一个或多个支化碳原子,(ii)环状基团(例如,本文公开的任何环状基团),或(iii)(i)和(ii)的组合(例如,存在于4-叔丁基环己基(甲基)丙烯酸酯中)。

[0094] 取决于 $R^3$ 和 $R^4$ 的选择,式(III)的支化和/或环状单体可以是乙烯基单体或烯烃单体。在优选的实施方式中,式(III)的单体是乙烯基单体(例如,(甲基)丙烯酸酯或乙烯基酯),并且两个 $R^3$ 都是氢。

[0095] 在优选的实施方式中, $R^4$ 是氢、甲基片段(-CH<sub>3</sub>)或乙基片段,更优选氢或甲基片段。

[0096] 当存在时,W通常是含杂原子的键,例如,前面讨论的那些中的任何。合适的此类键的实例包括酰胺键,碳酸酯键,酯键,醚键,脲键和氨基甲酸酯。任一方向性的酯键(-C(O)-O-或-O-C(O)-)是优选的此类键。在一些实施方式中,W是酯键,酯的羰基碳与Y的碳原子连接。

[0097] 在一些实施方式中,Y是具有以下式(IV)的结构支化有机基团:

[0098]  $-C(CH_3)_t(R^5)_{3-t}$

[0099] 其中:

[0100] t为0到3;

[0101] 每个 $R^5$ ,如果存在的话,独立地为可任选地自身支化的有机基团,更通常是可任选地包括一个或多个杂原子(例如,N、O、P、Si等)的烷基;且

[0102] 两个或更多个 $R^5$ 可任选地彼此形成环状基团。

[0103] 在一些实施方式中,  $t$  为 3。丙烯酸叔丁酯和甲基丙烯酸叔丁酯是式 (III) 的支化单体的两个实例, 其中“Y”具有式 (IV) 的结构且  $t$  为 3。

[0104] 在一些实施方式中,  $t$  为 1 且两个  $R^5$  基团中存在的碳原子总数为 6、7 或 8。此类支化单体的实例包括可从 Hexion 商购获得的 VEOVA 9 ( $T_g$  为  $70^\circ\text{C}$ )、VEOVA 10 ( $T_g$  为  $-3^\circ\text{C}$ ) 和 VEOVA 11 ( $T_g$  为  $-40^\circ\text{C}$ ) 单体。

[0105] 在一些实施方式中, 其中式 (III) 的单体包括式 (IV) 的 Y 基团,  $t$  为 0、1 或 2, 并且 Y 包括至少一个本身为支化有机基团、更典型地支化烷基的  $R^5$  基团。因此, 例如, 在一些实施方式中, 存在至少一个包含叔碳原子或季碳原子的  $R^5$ 。VEOVA 9 单体是此类支化单体的一个实例。

[0106] 合适的支化单体的其他实例可包括甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯, 以及它们的混合物。

[0107] 在某些优选的实施方式中, Y 包括至少一个起支化点作用的碳原子 (例如, 式 (IV) 中所示的最左侧的碳原子)。尽管如此, 预期支化有机基团可包括除碳之外的支化原子, 例如 P、Si 或 N。这种支化杂原子可用于代替或补充 Y 中的支化碳原子。

[0108] 在一些实施方式中, 支化有机基团由新癸酸和/或新壬酸提供。在一个实施方式中, 支化单体是新癸酸或新壬酸的乙烯基酯。

[0109] 烯属不饱和单体组分 (例如, 在聚合物和/或非聚合物表面活性剂存在下聚合形成胶乳的烯属不饱和单体组分) 可包括任何合适量的一种或多种支化和/或环状单体。所用的支化和/或环状单体的量可以根据多种因素而变化, 所述因素例如存在的其他单体、期望的  $T_g$  和期望的最终用途, 包括例如期望的涂层量、柔韧性和/或耐腐蚀性。在一些实施方式中, (i) 烯属不饱和单体组分或 (ii) 至少部分地由烯属不饱和单体组分形成的含丙烯酸类的树脂体系 (例如, 在水分散性聚合物存在下通过乳液聚合烯属不饱和组分而形成的胶乳) 中的一种或两种包括至少 10 重量% (“wt-%”)、更优选至少 20 重量%、甚至更优选至少 30 重量%、在一些实施方式中 40 重量% 或更多的一种或多种支化和/或环状单体。虽然支化和/或环状单体的上限量不受限制, 但通常烯属不饱和单体组分包括少于 90 重量%, 更通常少于 70 重量%, 更通常少于 60 重量%, 甚至更通常少于 50 重量% 的一种或多种支化和/或环状单体。在一些这样的实施方式中, 一种或多种支化单体以上述量存在, 而不存在环状单体或一种或多种环状单体以另外的量存在。在一些这样的实施方式中, 一种或多种环状单体以上述量存在, 而不存在支化单体或一种或多种支化单体以另外的量存在。

[0110] 在聚合物是乳液聚合的胶乳的一些实施方式中, 整体胶乳颗粒或聚合物优选包括一定量的一种或多种支化和/或环状单体, 所述量根据前段中公开的量。例如, 在某些实施方式中, 其中烯属不饱和单体组分在水分散性丙烯酸类聚合物 (例如, 酸官能或酸酐官能的有机溶液聚合的丙烯酸类聚合物) 存在下聚合, 整体胶乳颗粒或聚合物包括所述量的一种或多种支化和/或环状单体。

[0111] 预期在一些实施方式中, 烯属不饱和单体组分可以不包括一种或多种支化和/或环状单体, 而是可以包括反应性官能团, 支化和/或环状有机基团可以通过该官能团随后被接枝。例如, 具有悬垂反应性基团的聚合物可以用支化和/或环状反应性化合物 (例如, 包含能够形成“W”二价键的反应性官能团和“Y”支化和/或环状基团的化合物) 进行后改性以包括本文公开的一个或多个支化有机基团。例如, 胶乳聚合物的羟基可与新癸酸和/或新壬酸

反应,以在其上提供支化的有机基团。

[0112] 如前所述,在某些优选的实施方式中,聚合物是胶乳聚合物。胶乳聚合物优选通过在水性介质中乳液聚合烯属不饱和单体组分而形成。胶乳可以是单级胶乳或多级胶乳。烯属不饱和单体组分通常在至少一种表面活性剂(或乳化剂)存在下在水性介质中乳液聚合,所述表面活性剂(或乳化剂)可以是聚合物、非聚合物或其共混物。

[0113] 胶乳聚合物可具有任何合适的分子量。在一些实施方式中,胶乳聚合物的数均分子量( $M_n$ )为至少约30,000,至少约100,000,至少约200,000,或至少约300,000。胶乳聚合物的 $M_n$ 的上限范围不受限制,可以为1,000,000或更高。然而,在某些实施方式中,胶乳聚合物的 $M_n$ 小于约1,000,000,小于约600,000,或小于约400,000。因为在一些实施方式中,分子量可能太高而无法测量(例如,使用聚苯乙烯标准品,通过GPC分析),可能需要通过理论计算确定数均分子量。

[0114] 优选地,使用至少5重量%,更优选至少25重量%,甚至更优选至少40重量%,甚至更优选至少50重量%,甚至更优选至少55重量%或至少60重量%的烯属不饱和单体组分来制备胶乳聚合物。在一些实施方式中,烯属不饱和单体组分可占至多约100重量%,至多98重量%,至多95重量%,至多80重量%,或至多70重量%的胶乳聚合物。所述百分比是基于用于制备胶乳的烯属不饱和组分和任何聚合物或可聚合表面活性剂的总组合重量。

[0115] 在其中水分散性聚合物用于促进胶乳聚合物的乳液聚合(例如,作为“聚合物表面活性剂”)的实施方式中,使用优选不多于95重量%,更优选不多于90重量%,更优选不多于85重量%的烯属不饱和单体组分来制备胶乳聚合物。所述百分比是基于用于制备胶乳的烯属不饱和单体组分和水分散性聚合物的总重量。

[0116] 在优选的实施方式中,烯属不饱和单体组分是单体的混合物,更优选是包含至少一种(甲基)丙烯酸酯单体的单体混合物。一种或多种(甲基)丙烯酸酯的任何组合可包括在烯属不饱和单体组分中,包括例如一种或多种支化和/或环状(甲基)丙烯酸酯单体和一种或多种其它(甲基)丙烯酸酯单体(例如,“线性”(甲基)丙烯酸烷基酯)的组合,任选地与一种或多种非(甲基)丙烯酸酯单体组合。

[0117] 合适的(甲基)丙烯酸酯包括本文提及的那些,以及具有以下结构的那些中的任何: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^6)-\text{CO}-\text{OR}^7$ ,其中 $\text{R}^6$ 是氢或甲基, $\text{R}^7$ 为烷基(优选含1到16个碳原子)、脂环族基团、芳基、硅烷基团或其组合。如果需要,可以用一个或多个(例如,一个至三个)片段取代 $\text{R}^7$ ,所述片段例如为羟基、卤素、苯基和烷氧基。合适的(甲基)丙烯酸酯(包括例如合适的(甲基)丙烯酸烷基酯)的实例包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯等、其取代变体(例如,(甲基)丙烯酸苄酯或(甲基)丙烯酸苯酯的环取代变体)、及其异构体和混合物。

[0118] 通常,(甲基)丙烯酸酯构成烯属不饱和单体组分的主要部分。在一些实施方式中,(甲基)丙烯酸酯可构成至少20重量%、至少30重量%、至少50重量%、至少70重量%、至少95重量%、或甚至99重量%或更多的烯属不饱和单体组分。上述重量百分比包括存在于烯

属不饱和单体组分中的所有(甲基)丙烯酸酯单体,无论一种或多种单体是否也具有资格作为支化单体、环状单体或两者。

[0119] 在优选的实施方式中,烯属不饱和单体组分包括至少一种具有线性(例如,非支化)烷基的“线性”(甲基)丙烯酸烷基酯。这种线性基团的实例包括以下片段:甲基,乙基,正丙基,正丁基,正戊基,正己基等。优选的这类单体包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯和(甲基)丙烯酸正丁酯中的一种或多种,这些丙烯酸酯形式在某些实施方式中是特别优选的。在一些实施方式中,烯属不饱和单体组分包含至少10重量%,更优选至少15重量%,甚至更优选至少20重量%的一种或多种线性(甲基)丙烯酸烷基酯。当存在时,线性(甲基)丙烯酸烷基酯优选占烯属不饱和单体组分的少于90重量%,更优选少于80重量%,甚至更优选少于70重量%。

[0120] 一种或多种多官能单体可任选地包含在烯属不饱和单体组分中。优选的多官能单体的实例包括多烯属不饱和单体,例如多烯属不饱和(甲基)丙烯酸酯。多烯属不饱和(甲基)丙烯酸酯的实例包括丙烯酸或甲基丙烯酸的多元醇酯,例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯,丙二醇二(甲基)丙烯酸酯(例如1,2-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯和1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯),丁二醇二(甲基)丙烯酸酯(例如,1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯和1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯),庚二醇二(甲基)丙烯酸酯,己二醇二(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基丁烷三(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基庚烷三(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基己烷三(甲基)丙烯酸酯,四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯,二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基己烷三(甲基)丙烯酸酯,季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯,异山梨醇二(甲基)丙烯酸酯,烯丙基(甲基)丙烯酸酯,二甲基丙烯酸甘油酯,其异构体,及其混合物。不同于(甲基)丙烯酸酯的多烯属不饱和单体的实例包括邻苯二甲酸二烯丙酯,二乙烯基苯,二乙烯基甲苯,二乙烯基萘,以及它们的混合物。

[0121] 在一个实施方式中,1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯包含在烯属不饱和单体组分中。

[0122] 在一些实施方式中,烯属不饱和单体组分包含至少5重量%、至少6重量%、至少7重量%、至少8重量%、至少9重量%、至少10重量%、至少11重量%、12重量%、至少13重量%或至少14重量%的多烯属不饱和单体。如果使用的话,这种多烯属不饱和单体通常以少于约25重量%,更通常少于约20重量%,甚至更通常少于约17.5重量%的量包含在烯属不饱和单体组分中。在一些实施方式中,二(甲基)丙烯酸酯是优选的多烯属不饱和单体。

[0123] 在一些实施方式中,烯属不饱和单体组分包括至少一种环氧乙烷官能单体,更优选至少一种环氧乙烷官能的 $\alpha,\beta$ -不饱和单体。烯属不饱和单体组分优选含有不多于30重量%,更优选不多于20重量%,甚至更优选不多于10重量%,最佳不多于9重量%的含环氧乙烷基团的单体。在一些实施方式中,烯属不饱和单体组分包含多于1重量%,多于2重量%,多于3重量%,或5重量%或更多重量%的含环氧乙烷基团的单体。

[0124] 合适的环氧乙烷官能单体包括具有反应性碳-碳双键和环氧乙烷(即缩水甘油基)基团的单体。通常,单体是 $\alpha,\beta$ -不饱和酸或其酸酐的缩水甘油酯(即,含环氧乙烷基团的 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和单体)。合适的 $\alpha,\beta$ -不饱和酸包括一元羧酸或二元羧酸。这种羧酸的实例包括但不限于丙烯酸,甲基丙烯酸, $\alpha$ -氯丙烯酸, $\alpha$ -氰基丙烯酸, $\beta$ -甲基丙烯酸(巴豆酸), $\alpha$ -苯基丙烯酸, $\beta$ -丙烯酰氧基丙酸,山梨酸, $\alpha$ -氯代山梨酸,当归酸,肉桂酸,对氯代肉桂酸, $\beta$ -硬脂



酰丙烯酸,衣康酸,柠康酸,中康酸,戊二酸,乌头酸,马来酸,富马酸,三羧基乙烯,马来酸酐及其混合物。

[0125] 含有缩水甘油基的合适单体的具体实例是(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(即,甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸缩水甘油酯),衣康酸单缩水甘油酯和衣康酸二缩水甘油酯,马来酸单缩水甘油酯和马来酸二缩水甘油酯,以及甲酸单缩水甘油酯和甲酸二缩水甘油酯(mono-and di-glycidyl formate)。还设想烯丙基缩水甘油醚和乙烯基缩水甘油醚可用作环氧乙烷官能单体。优选的单体是丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯(“GMA”),在一些实施方式中特别优选GMA。

[0126] 在其中烯属不饱和单体组分包括环氧乙烷官能单体的实施方式中,在制备胶乳或其它丙烯酸类聚合物中使用胺、更优选叔胺可能是有利的。不受理论束缚,在优选条件下,认为酸基团(例如存在于烯属不饱和单体组分和/或水分散性聚合物中)、环氧乙烷基团和胺(特别是叔胺)形成季盐键。这种键是有利的,因为它不仅连接聚合物而且促进所连接的聚合物的水分散性,并且可以增强包含胶乳聚合物的涂料组合物的机械性能。应注意,酸基团和环氧乙烷基团也可形成酯。这种反应中的一些是可能的,但是当寻求水分散性时,这种键是不太期望的。

[0127] 在一些实施方式中,烯属不饱和单体组分不包括具有环氧乙烷基团的任何单体。

[0128] 在一些实施方式中(例如,当烯属不饱和单体组分是乳液聚合的时),烯属不饱和单体组分可包括少量(例如,小于30重量%,小于25重量%,小于20重量%,小于15重量%,小于10重量%,小于5重量%,小于2重量%,或小于1重量%)的酸官能或酸酐官能的烯属不饱和单体。合适的此类酸官能或酸酐官能单体的实例可包括本文公开的那些中的任何一种。当存在时,酸官能或酸酐官能单体通常以大于1重量%,大于2重量%,大于3重量%,大于5重量%或甚至大于10重量%的量存在,所述重量%是基于烯属不饱和单体组分的总重量。

[0129] 烯属不饱和单体组分还可包括任何其他合适的单体。例如,合适的其他烯属不饱和单体(例如,不同于(甲基)丙烯酸酯的烯烃或乙烯基单体)可包括异戊二烯、邻苯二甲酸二烯丙酯、共轭丁二烯、乙烯基萘、丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺(例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-异丁氧基甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基丙烯酰胺等)、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等、及其变体和混合物。

[0130] 烯属不饱和单体组分可任选地包括一种或多种乙烯基芳族化合物,包括苯乙烯。然而,在优选的实施方式中,烯属不饱和单体组分不是有意配制成包括苯乙烯。合适的乙烯基芳族化合物可包括苯乙烯(不是优选的),经取代的苯乙烯化合物(在一些实施方式中不是优选的),和/或其他类型的乙烯基芳族化合物(例如,本文所述的任何含芳基的烯属不饱和单体,包括芳基(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸苄酯)。在一些实施方式中,烯属不饱和单体组分包括(如果有的话)少于20重量%,少于10重量%,少于5重量%或少于1重量%的乙烯基芳族化合物。在一些实施方式中,烯属不饱和单体组分、优选最终聚合物基本上不含此类化合物。

[0131] 在目前优选的实施方式中,烯属不饱和单体组分、优选最终聚合物不包括任何丙烯酰胺型单体(例如丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺)。

[0132] 在其中一种或多种表面活性剂被用于制备胶乳聚合物的实施方式中,表面活性剂

可以是阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂或两性离子表面活性剂或其混合物,并且还优选包括一个或多个盐基团。在优选的实施方式中,表面活性剂包括一个或多个中和的酸或酸酐基团。合适的中和酸基团的实例可包括羧酸基团( $-\text{COO}^-$ ),硫酸基团( $-\text{OSO}_3^-$ ),亚磺酸基团( $-\text{SOO}^-$ ),磺酸基团( $-\text{SO}_2\text{O}^-$ ),磷酸基团( $-\text{OPo}_3^-$ ),次磷酸基团( $-\text{POO}^-$ ),磷酸基团( $-\text{PO}_3^-$ )及其组合。

[0133] 在一些实施方式中,阴离子表面活性剂是优选的。

[0134] 合适的阴离子表面活性剂的实例包括任何以下表面活性剂,其优选已经用合适的碱(例如,本文公开的任何碱)至少部分中和:本文公开的任何酸官能或酸酐官能的聚合物表面活性剂,十二烷基苯磺酸,二壬基萘磺酸,二壬基萘二磺酸,双(2-乙基己基)磺基琥珀酸,二辛基磺基琥珀酸,月桂酰硫酸钠(sodium lauryl sulfate),十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate),月桂基醚硫酸钠,脂肪酸(酯)磺酸酯(fatty acid(ester) sulfonate),聚芳基醚磷酸或磺酸等,包括其混合物。

[0135] 在一些实施方式中,使用在中和之前为“强酸”表面活性剂表面活性剂可能是有用的。“强酸”表面活性剂的实例包括在中和之前 $\text{pK}_a$ 小于4的表面活性剂。

[0136] 虽然可以使用任何合适的碱来中和或部分中和聚合物或非聚合物表面活性剂以形成阴离子盐基团,但胺是优选的碱,特别优选叔胺。合适的叔胺的一些实例是三甲基胺、二甲基乙醇胺(也称为二甲基氨基乙醇)、甲基二乙醇胺、三乙醇胺、乙基甲基乙醇胺、二甲基乙基胺、二甲基丙基胺、二甲基-3-羟基-1-丙基胺、二甲基苄基胺、二甲基-2-羟基-1-丙基胺、二乙基甲基胺、二甲基-1-羟基-2-丙基胺、三乙基胺、三丁基胺、N-甲基吗啉、以及它们的混合物。最优选使用三乙基胺或二甲基乙醇胺作为叔胺。

[0137] 用于形成阴离子盐基团的中和碱的一些另外的实例包括无机碱和有机碱,例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铵、以及它们的混合物。

[0138] 用于中和表面活性剂上存在的碱基团并形成阳离子盐基团的中和化合物的一些实例包括有机酸和无机酸,例如甲酸、乙酸、盐酸、硫酸及其组合。

[0139] 虽然表面活性剂可任选地包括一个或多个烯属不饱和基团(例如,如果表面活性剂是可聚合的非聚合物表面活性剂),但在一些实施方式中,表面活性剂是饱和的表面活性剂。举例来说,胺中和的十二烷基苯磺酸被认为是饱和的表面活性剂。虽然胺中和的十二烷基苯磺酸包括含有碳-碳双键的芳基,但其不包括任何烯属不饱和基团。

[0140] 表面活性剂可以是任何合适类型的表面活性剂,并且可以是例如“较低”分子量的表面活性剂(例如,这样的表面活性剂,其是非聚合物的且/或具有小于约1,000道尔顿,更通常小于约750道尔顿,甚至更通常小于约500道尔顿的数均分子量)。

[0141] 在某些优选的实施方式中,使用聚合物表面活性剂,其具有例如大于约2,000道尔顿或甚至大于约4,000道尔顿的数均分子量。通常优选使用聚合物表面活性剂和/或可聚合表面活性剂,以例如最小化或消除表面活性剂从固化涂层迁移到包装产品中的可能性。合适的聚合物表面活性剂的实例可包括丙烯酸型、醇酸型、聚酯型、聚醚型、聚烯烃型或聚氨酯型(包括其共聚物(例如,聚醚-丙烯酸类共聚物)、及其混合物的水分散性聚合物。通常,这种水分散性聚合物包括一个或多个盐基团以促进稳定地分散到水中。合适的这种聚合物盐的实例公开于美国专利No.8,092,876;2016年7月15日递交的名称为“Latex Coating Composition Having Reduced Flavor Scalping Properties”的美国申请序列号62/362,

729 (对应于国际申请号PCT/US2017/041858) 和美国公开No.2016/024325 (其描述了某些(聚) 乙烯(甲基) 丙烯酸共聚物的使用) 中。

[0142] 用作“聚合物表面活性剂”的特定水分散性聚合物的实例是“较高”酸值的酸官能聚合物(例如, 酸值大于约40毫克KOH/克聚合物, 更优选大于约100毫克KOH/克聚合物)。在一个优选的实施方式中, 具有这种酸值的丙烯酸类聚合物在有机溶剂中溶液聚合, 然后转化到水中(例如, 通过用合适的碱(例如胺或本文公开的任何其他碱) 至少部分中和), 并用于支持烯属不饱和单体组分的乳液聚合。在一些实施方式中, 酸官能或酸酐官能的有机溶液聚合的丙烯酸类聚合物由烯属不饱和单体组分形成, 所述烯属不饱和单体组分包括酸官能或酸酐官能单体、支化和/或环状单体、和任选的任何其它合适的烯属不饱和单体。在一些这样的实施方式中, 丙烯酸类聚合物不含苯乙烯。

[0143] 可使用各种酸官能或酸酐官能的单体或其盐; 它们的选择取决于所需的最终聚合物的性能。优选地, 此类单体是烯属不饱和的, 更优选地,  $\alpha, \beta$ -烯属不饱和的。合适的烯属不饱和的酸官能或酸酐官能的单体包括具有反应性碳-碳双键和酸性基团或酸酐基团的单体、或其盐。优选的此类单体具有3至20个碳、至少1个不饱和位点、和至少1个酸或酸酐基团或其盐。

[0144] 合适的酸官能单体包括烯属不饱和一元酸和二元酸, 以及二元酸的酸酐和单酯。所选单体优选易于与用于制备水分散性聚合物的任何其他单体共聚。示例性的一元酸包括由式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^8)-\text{COOH}$ 表示的那些, 其中 $\text{R}^8$ 是氢或1-6个碳原子的烷基, 更通常是氢或甲基( $-\text{CH}_3$ )。

[0145] 可用的烯属不饱和酸官能的单体的实例包括以下酸, 例如: 丙烯酸、甲基丙烯酸、 $\alpha$ -氯代丙烯酸、 $\alpha$ -氰基丙烯酸、巴豆酸、 $\alpha$ -苯基丙烯酸、 $\beta$ -丙烯酰氧基丙酸、富马酸、马来酸、山梨酸、 $\alpha$ -氯代山梨酸、当归酸、肉桂酸、对氯肉桂酸、 $\beta$ -硬脂酰基丙烯酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、乌头酸、三羧基乙烯、2-甲基马来酸、衣康酸、2-甲基衣康酸、亚甲基戊二酸等, 或它们的混合物。优选的不饱和酸官能的单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、富马酸、马来酸、2-甲基马来酸、衣康酸、2-甲基衣康酸和它们的混合物。更优选的不饱和酸官能的单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、富马酸、马来酸、衣康酸和它们的混合物。最优选的不饱和酸官能的单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、巴豆酸和它们的混合物。如果期望, 也可以使用上述酸的水性盐。

[0146] 合适的烯属不饱和酸酐单体的实例包括衍生自上述酸的化合物(例如, 以纯酸酐或其混合物)。优选的酸酐包括丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐和马来酸酐。

[0147] 合适的可聚合表面活性剂的实例包括美国公开No.2002/0155235中公开的那些; 和可从日本东京Adeka公司以商品名“REASOAP”商购的那些; 可从日本东京的Da-Ichi Kogyo Siyyaku Co., Ltd.以商品名“NOIGEN”和“HITENOL”商购的那些; 以及可从比利时布鲁塞尔的Solvay Rhodia以商品名“SIPOMER”商购的那些。

[0148] 在一些实施方式中, 非离子表面活性剂包含在用于制备胶乳聚合物的反应混合物中。可以使用任何合适的非离子表面活性剂。合适的非离子表面活性剂的实例包括乙氧基化的化合物。在一些实施方式中, 非离子化合物是蔗糖酯、脱水山梨糖醇酯、烷基糖苷、甘油酯或其混合物。在一些实施方式中, 使用包含羟基的非离子表面活性剂。在一些实施方式中, 可以使用包含或衍生自聚山梨醇酯化合物的非离子表面活性剂。

[0149] 在一些实施方式中,可以使用如题为“Latex Polymer Made Using Metallic-Base-Neutralized Surfactant and Blush-Resistant Coating Compositions Containing Such Polymers”的美国专利No.62/387,129中所述的表面活性剂或表面活性剂的混合物。例如,可以使用具有用金属碱(例如,包含铝、钙、锂、镁、钠或钾的金属碱)中和的酸基的一种或多种阴离子表面活性剂或两性离子表面活性剂(例如,非聚合物表面活性剂)。这种表面活性剂的实例是二辛基磺基琥珀酸钠。

[0150] 本发明的胶乳聚合物或其它丙烯酸类聚合物可以表现出任何合适的玻璃化转变(Tg)值。在本文中,Tg值是指单独的胶乳聚合物(或其它丙烯酸类聚合物)的Tg值(例如,在配制具有另外的任选成分如共树脂、交联剂等涂料组合物之前)。在一些实施方式中,可能期望胶乳聚合物(或其它丙烯酸类聚合物)具有相对“高”的Tg,例如将暴露于敏感的风味产品(例如,其中某些食用香料以非常低的浓度存在的某些可乐)和/或化学侵蚀性食品或饮料产品(例如,高酸、高盐和/或高脂肪)的内部罐涂层。虽然不打算受任何理论的束缚,但是这样的“高”Tg可以从以下一个或多个角度获益:(i)固化涂层的风味剥落减少和(ii)固化涂层所展示的耐化学性提高。在这样的实施方式中,胶乳聚合物(或其它丙烯酸类聚合物)的优选玻璃化转变温度包括高于40℃,更优选高于50℃,甚至更优选高于60℃,在一些实施方式中高于70℃或高于80℃的那些。胶乳聚合物(或其它丙烯酸类聚合物)的优选玻璃化转变温度包括低于120℃,更优选低于115℃,甚至更优选低于110℃,在一些实施方式中低于100℃或低于80℃的那些。术语“胶乳聚合物”广泛用于上述Tg讨论中,并且还旨在包括胶乳颗粒,所述胶乳颗粒包括例如非共价连接的两种聚合物。这种胶乳颗粒的一种实例包括聚合物表面活性剂和由烯属不饱和组分的乳液聚合得到的聚合物,其中两种聚合物彼此未共价连接。

[0151] 在一些实施方式中,胶乳聚合物或其他丙烯酸类聚合物的Tg可以低于上述Tg,例如,低于40℃,0-40℃,或20-40℃。

[0152] 差示扫描量热法(DSC)是用于测定胶乳聚合物/颗粒的Tg的有用方法的实例,在下面描述的测试方法部分中提供了代表性DSC方法。

[0153] 应注意,可能无法测量某些胶乳聚合物的离散Tg。例如,这可能是梯度Tg胶乳聚合物的情况,其可含有几乎无限数目的Tg阶段。例如,可以从高Tg单体组合物开始,然后在聚合开始的某一点将较低Tg段的单体组合物进料到高Tg端单体进料中。得到的多端胶乳聚合物具有从高到低的梯度Tg。“动力进料(power feed)”方法可用于制备这种组合物。梯度Tg聚合物也可以与多种多段Tg聚合物结合使用。例如,可以制备高Tg单体进料(F1)和低Tg单体进料(F2)。开始将F1进料到胶乳反应器容器中并引发聚合反应。在F1进料期间的某个时段,接着将F2进料到F1中,其中F2进料速率快于F1+F2进入反应器容器的总进料速率。因此,一旦F2进料到F1完成,F1+F2单体进料共混物的总Tg是较低Tg的“软段”单体组合物。对于这种梯度Tg胶乳聚合物,可以使用Fox方程代替DSC来计算Tg。如果用于制备这种胶乳聚合物的单体包括一种或多种不具有均聚物Tg的单体(例如,因为单体不均聚),则可以使用相同的总单体组成以非动力进料方法制备非梯度参照胶乳,并将其用于测量Tg。

[0154] 整体胶乳聚合物(或其它丙烯酸类聚合物)可具有任何合适的酸值,只要该聚合物优选能够稳定地分散在水中即可。虽然不希望受任何理论的束缚,但可以认为在胶乳聚合物中存在至少一些酸基团是期望的,例如,以提高清漆的液体稳定性和树脂体系的交联。在

使用羧基反应性交联剂(例如, $\beta$ -羟烷基酰胺化合物)的实施方式中,胶乳聚合物(或其它丙烯酸类聚合物)的酸值优选为至少8,更优选至少15,甚至更优选至少20,最佳至少30mg KOH/克聚合物。优选地,酸值小于200,更优选小于120,甚至更优选小于100,最佳小于80mg KOH/克聚合物。酸值可根据BS EN ISO 3682-1998标准测量。上述酸值包括掺入胶乳聚合物/颗粒中的任何酸官能或酸酐官能的聚合物表面活性剂,而无论聚合物表面活性剂是否共价连接到乳液聚合的烯属不饱和单体组分上。上述酸值不包括可用于制备聚合物的任何非聚合物和不可聚合的表面活性剂。中和的十二烷基苯磺酸是这种非聚合物和不可聚合的表面活性剂的一个例子。

[0155] 当使用羟基官能单体时,胶乳聚合物可具有任何合适的羟值以获得期望的结果。

[0156] 可以使用任何合适的方法或材料来制备胶乳聚合物(或其他丙烯酸类聚合物)。在优选的实施方式中,使用单阶段或多段乳液聚合方法制备胶乳聚合物。乳液聚合方法可以以各种方式进行。例如,烯属不饱和单体组分的乳液聚合反应可以以分批、间歇或连续操作的形式发生。

[0157] 在一些实施方式中,乳液聚合方法使用任选的预乳液单体混合物,其中一些或所有反应物组分和一种或多种表面活性剂在搅拌下分散在水性载体中以形成稳定的预乳液。在其他实施方式中,烯属不饱和单体组分在不使用预乳液步骤的情况下聚合。

[0158] 还可以将部分表面活性剂和部分水性载体引入反应器中,并且优选将其加热、搅拌并保持在氮气吹扫下以有助于随后的聚合反应。加热表面活性剂分散体的优选温度包括高于约65℃,更优选约70℃至约90℃的温度。

[0159] 可以将单体预乳液或非预乳化的烯属不饱和单体组分随时间递增地或连续地进料到反应器中加热的水性分散体中。或者,在某些实施方式中,可以使用分批或半分批方法在水性分散体中聚合反应物单体,如例如美国专利No.8,092,876中所述。在进一步的实施方式中,聚合过程可以以经典的两段(或多段)“核-壳”布置发生。或者,聚合过程可以在国际公开No.WO2015/002958中讨论的多段“反向核-壳”布置中发生。

[0160] 关于乳液聚合的条件,烯属不饱和单体组分优选在水性介质中采用水溶性自由基引发剂聚合。

[0161] 聚合温度通常为0℃至100℃,优选为50℃至90℃,更优选为70℃至90℃,甚至更优选为约80℃至约85℃。水性介质的pH通常保持在5至12的pH。

[0162] 在丙烯酸类聚合物是胶乳的实施方式中,自由基引发剂可以选自一种或多种已知作为自由基引发剂的水溶性过氧化物。实例包括过氧化氢和叔丁基过氧化氢。也可以使用本领域熟知的氧化还原引发剂体系(例如,叔丁基过氧化氢、异抗坏血酸和亚铁配合物)。

[0163] 可以使用的聚合引发剂的其他实例包括在聚合温度下热分解以产生自由基的聚合引发剂。实例包括水溶性和水不溶性物质。可以使用的自由基引发剂的其他实例包括过硫酸盐,例如过硫酸铵或过硫酸碱金属盐(钾、钠或锂);偶氮化合物,例如2,2'-偶氮-二(异丁腈)、2,2'-偶氮-二(2,4-二甲基戊腈)和1-叔丁基-偶氮氰基环己烷;氢过氧化物,例如叔丁基过氧化氢、过氧化氢、叔戊基过氧化氢、甲基过氧化氢和枯烯过氧化氢;过氧化物,例如过氧化苯甲酰、过氧化辛酰、过氧化二叔丁基、3,3'-二(叔丁基过氧基)丁酸乙酯、3,3'-二(叔戊基过氧基)丁酸乙酯、过氧基-2-乙基己酸叔戊基酯和过氧特戊酸叔丁基酯;过酸酯,例如过乙酸叔丁酯、过邻苯二甲酸叔丁酯和过苯甲酸叔丁酯;以及过碳酸酯,例如过氧化二

碳酸二(1-氰基-1-甲基乙基)酯;过磷酸酯等;及其组合。

[0164] 聚合引发剂可单独使用或作为氧化还原体系的氧化组分使用,所述氧化还原体系优选还包括还原组分,例如抗坏血酸、苹果酸、乙醇酸、乙二酸、乳酸、巯基乙酸、或碱金属亚硫酸盐(更具体地是连二亚硫酸盐、次亚硫酸盐(hyposulfite)或偏亚硫酸氢盐,例如连二亚硫酸钠、次亚硫酸钾和偏亚硫酸氢钾或甲醛合次硫酸氢钠),苯偶姻、及其组合。还原组分可称作促进剂或催化剂活化剂。

[0165] 基于要共聚的单体的重量,引发剂和促进剂(如果有的话)优选以各自约0.001%至约5%的比例使用。如果需要,可以少量使用促进剂,诸如钴、铁、镍或铜的氯化物和硫酸盐。氧化还原催化剂体系的实例包括叔丁基过氧化氢/甲醛合次硫酸氢钠/Fe(II),和过硫酸铵/亚硫酸氢钠/连二亚硫酸钠/Fe(II)。

[0166] 如果期望,链转移剂可用于控制聚合物分子量。

[0167] 在聚合完成后,可以用合适的碱性化合物(或其它合适的中和化合物)中和或部分中和胶乳聚合物的羧酸基团和/或酸酐基团(或其他成盐基团,例如其他可中和的酸基团和/或可中和的碱基团)的至少一部分,以产生水分散基团。用于中和的碱性化合物可以是金属碱、短效碱(fugitive base)(例如氨和伯胺、仲胺和/或叔胺)、或其混合物。在优选的实施方式中,碱是短效碱,更优选胺。中和度可以根据胶乳聚合物中包含的酸或碱基团的量以及期望的分散度而显著变化。

[0168] 本发明的涂料组合物优选包含至少成膜量的胶乳聚合物或本文所述的其它丙烯酸类聚合物。在优选的实施方式中,基于涂料组合物的总树脂固体重量,涂料组合物包含至少约50重量%,更优选至少约65重量%,甚至更优选至少约80重量%或至少约90重量%的胶乳聚合物(或本文所述的其它丙烯酸类聚合物)。基于涂料组合物的总树脂固体重量,涂料组合物包含100重量%或更少,更通常少于约99重量%,甚至更通常少于约95重量%的胶乳聚合物(或本文所述的其它丙烯酸类聚合物)。上述胶乳聚合物的重量百分比包括用于制备胶乳聚合物的任何表面活性剂(例如,聚合物和/或非聚合物表面活性剂),无论表面活性剂是否共价连接到乳液聚合的烯烃上不饱和单体组分。

[0169] 涂料组合物可以由胶乳聚合物和/或本文所述的其它丙烯酸类聚合物配制,任选地包含一种或多种添加剂。在涂料组合物包含一种或多种添加剂的实施方式中,添加剂优选不会对胶乳乳液或本文所述的其它聚合物或由涂料组合物形成的固化涂层产生不利影响。例如,这种任选的添加剂可以包含在涂料组合物中以增强组合物的美观性,促进组合物的制造、加工、处理和施用,并进一步改善涂料组合物或由此得到的固化涂层的特定功能性质。

[0170] 所述任选成分包括,例如催化剂、染料、颜料、调色剂、增量剂、填充剂、润滑剂、防腐蚀剂、流动控制剂、触变剂、分散剂、抗氧化剂、增粘剂、光稳定剂、固化剂、共树脂、有机硅材料以及它们的混合物。以足够的量包括每种任选成分,以达到其预定的目的,但该量不会不利地影响对涂料组合物或由其产生的固化的涂层。

[0171] 一种优选的任选添加剂是提高固化速率的催化剂。催化剂的非限制性例子包括但不限于强酸(例如十二烷基苯磺酸(DDBSA,可从Cytec购得的CYCAT 600)、甲磺酸(MSA)、对-甲苯磺酸(pTSA)、二壬基萘二磺酸(DNDSA)、和三氟甲磺酸),季铵化合物,磷化合物,以及锡、钛和锌的化合物。具体的例子包括但不限于四烷基卤化铵、四烷基或四芳基磷碘化物或

乙酸盐、辛酸锡、辛酸锌、三苯基膦、和本技术领域技术人员已知的类似催化剂。

[0172] 如果使用,催化剂优选以基于涂料组合物的总固体重量至少约0.01重量%、更优选至少约0.1重量%的量存在。如果使用,催化剂优选以基于涂料组合物的总固体重量不大于3重量%、更优选不大于1重量%的非挥发量存在。

[0173] 另一种有用的任选成分为润滑剂(例如蜡),其通过赋予经涂布的金属基材以润滑性从而有助于金属封闭物或其他所制的涂布制品的制造。优选的润滑剂包括,例如,巴西棕榈蜡和聚乙烯型润滑剂。如果使用的话,基于涂料组合物的总固体重量,润滑剂优选以至少约0.1重量%,且优选不超过2重量%,更优选不超过1重量%的量存在于涂料组合物中。

[0174] 另一种有用的任选成分是有有机硅材料,例如基于硅氧烷和/或基于聚硅氧烷的材料。合适的此类材料的代表性实例公开在国际公开号W0/2014/089410和W0/2014/186285中。

[0175] 另一个有用的任选成分为颜料,例如二氧化钛。如果使用的话,涂料组合物中的颜料的存在量不大于约70重量%,更优选不大于约50重量%,甚至更优选不大于约40重量%,基于涂料组合物的总固体重量。

[0176] 如前所述,涂料组合物的优选实施方式包括羧基反应性交联剂,更优选NCCR交联剂,甚至更优选β-羟烷基酰胺交联剂。另外或替代性地,涂层可包括一种或多种另外的固化剂,例如,下文所述的任何交联剂。优选的交联剂基本上不含BPA、BPF、BPS中的每一种,包括其缩水甘油醚化合物(例如BADGE)和环氧酚醛树脂。

[0177] 可以使用任何公知的羟基反应性固化树脂。例如,可以使用酚醛塑料、封闭的异氰酸酯和氨基塑料固化剂、以及它们的组合。

[0178] 酚醛塑料树脂包括醛类和酚类的缩合产物。甲醛和乙醛是优选的醛类。可以使用各种酚类,诸如苯酚、甲酚、对苯基苯酚、对叔丁基苯酚、对叔戊基苯酚和环戊基苯酚。甲阶酚醛树脂,特别是未使用BPA、BPF或BPS制备的甲阶酚醛树脂是优选的酚醛塑料。

[0179] 氨基塑料树脂是醛类(例如甲醛、乙醛、巴豆醛和苯甲醛)与含氨基或酰胺基物质(例如脒、三聚氰胺和苯并胍胺)的缩合产物。合适的氨基塑料交联树脂的实例包括,苯并胍胺-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、酯化的三聚氰胺-甲醛、和脒-甲醛基树脂。

[0180] 其他通常合适的交联剂的实例是封闭或未封闭的脂族、脂环族或芳族二价、三价或多价异氰酸酯,诸如六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)、环己基-1,4-二异氰酸酯等等。通常适当的封闭异氰酸酯的其他实例包括异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯及其混合物的异构体。

[0181] 包含在涂料组合物中的一种或多种交联剂的总量可取决于交联剂的类型、烘烤的时间和温度、以及分子量。如果使用的话,一种或多种交联剂通常以至多约50重量%,优选至多约30重量%,更优选至多约15重量%的量存在。如果使用的话,交联剂通常以至少约0.1重量%,更优选至少约1重量%,甚至更优选至少约2重量%的量存在。这些重量百分比是基于涂料组合物的总树脂固体重量。

[0182] 在优选的实施方式中,基于涂料组合物的总树脂固体,涂料组合物包含至少1重量%,更优选至少2重量%,甚至更优选至少3重量%的一种或多种NCCR交联剂。虽然上限量不受限制,但涂料组合物优选包含基于涂料组合物的总树脂固体,少于20重量%,更优选少

于15重量%，甚至更优选少于10重量%的一种或多种NCCR交联剂。在某些优选的实施方式中，基于涂料组合物的总树脂固体，涂料组合物包含4至8.5重量%的一种或多种NCCR交联剂(例如，Primid QM1260交联剂)，更优选5至7.5重量%的一种或多种NCCR交联剂。在一些实施方式中，涂料组合物包含至少上述量的一种或多种 $\beta$ -羟烷基酰胺交联剂。

[0183] 在期望优异的“难以保存的”食品接触涂层性能(例如，承受具有特别有挑战性的化学特征的包装食品或产品(例如某些含酒精的苹果酒饮料)的腐蚀性的能力)的实施方式中，已发现使用NCCR交联剂和酚醛塑料交联剂二者是有益的。已经观察到使用某些这样的交联剂组合会导致内部罐涂层在用某些“难以保存的”产品(例如，含酒精的苹果酒)挑战时具有增强的耐化学性，如例如通过减少的涂层发白(blush)情况和减少的铝获取(pickup)所示。这种交联剂的优选组合是一种或多种 $\beta$ -羟烷基酰胺(例如，PRIMID QM 1260交联剂)与一种或多种甲阶酚醛树脂交联剂(更优选一种或多种不是有意地使用BPA、BPF或BPS作为起始成分制备的甲阶酚醛树脂)。因此，在一些实施方式中，基于总树脂固体，涂料组合物包含：(i) 2至10重量%，4至8.5重量%，或5至7.5重量%的NCCR交联剂(更优选 $\beta$ -羟烷基酰胺交联剂)；和(ii) 1至10重量%，3至8重量%，或4至6重量%的酚醛塑料交联剂(更优选甲阶酚醛树脂交联剂)。

[0184] 在一些实施方式中，涂料组合物可以在不使用外部交联剂的情况下固化。另外，涂料组合物可以基本上不含甲醛和含甲醛的物质、本质上不含这些化合物、本质上完全不含这些化合物、或甚至完全不含这些化合物。在优选的实施方式中，涂料组合物还基本上不含、本质上不含、本质上完全不含、或完全不含BPA、BPF和BPS中的每一种，包括其任何二环氧氧化物(例如，其二缩水甘油醚，例如BPA的二缩水甘油醚(“BADGE”)。在一些实施方式中，涂料组合物基本上不含或完全不含双酚化合物。

[0185] 在优选的实施方式中，涂料组合物还基本上不含、本质上不含、本质上完全不含、或完全不含苯乙烯和经取代的苯乙烯化合物中的一种或两种。

[0186] 在优选的实施方式中，涂料组合物基本上不含或完全不含卤化单体(无论是游离的还是聚合的)，例如氯化乙烯基单体。

[0187] 在一些实施方式中，例如对于某些喷涂应用(例如，用于食品或饮料罐(包括例如铝制饮料罐)的水性内部喷涂)，涂料组合物可具有大于约5%、更优选大于约10%、甚至更优选大于约15%的总固体重量。在这些实施方式中，涂料组合物还可具有小于约40%、更优选小于约30%、甚至更优选小于约25%的总固体重量。在这些实施方式的一些中，涂料组合物可具有约18%至约22%的总固体重量。液体载体(例如水性载体)可构成涂料组合物重量的其余部分。

[0188] 如果期望，涂料组合物还可包含一种或多种其它任选的聚合物，例如一种或多种丙烯酸类聚合物、醇酸树脂聚合物、环氧聚合物、聚烯烃聚合物、聚氨酯聚合物、聚硅氧烷聚合物、聚酯聚合物、及其共聚物和其混合物。

[0189] 在水性实施方式中，涂料组合物的水性载体优选包括水，并且可以进一步包括一种或多种任选的有机溶剂(例如，一种或多种水混溶性溶剂)。在一些实施方式中，水占水性载体总重量的大于约20重量%，更优选大于约35重量%，甚至更优选大于约50重量%。在一些实施方式中，水占水性载体总重量的100重量%或更少，少于约95重量%，或少于约90重量%。



[0190] 虽然不希望受理论束缚,但在一些实施方式中,在水性载体中包含合适量的有机溶剂可能是有利的。因此,在某些实施方式中,一种或多种有机溶剂可占水性载体的大于0重量%,更优选大于约5重量%,甚至更优选大于约10重量%。在这些实施方式中,有机溶剂还可以占水性载体的小于约80重量%,更优选小于约65重量%,甚至更优选小于约50重量%或小于约40重量%。

[0191] 在一些实施方式中,涂料组合物是基于溶剂的涂料组合物,其优选包含不超过最少量(例如,0至2重量%)的水。例如,在一些实施方式中,该涂料组合物是不含苯乙烯的基于有机溶剂的食品或饮料罐涂料组合物,其包含不含苯乙烯的有机溶液聚合的酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物(例如,酸值 $>20\text{mg KOH/g}$ 树脂),优选与本文所述的一种或多种NCCR组合。这种有机溶液聚合的酸-或酸酐丙烯酸类聚合物可具有任何合适数目的分子量(Mn),例如,大于3,000,大于4,000,大于5,000,或甚至高达或大于30,000Mn(如果粘度可以适当控制的话)。

[0192] 涂料组合物优选具有适合于给定涂料应用的粘度。在一些实施方式中(例如,用于食品或饮料罐的水性内部喷涂),基于下面描述的粘度测试,涂料组合物可具有大于约5秒、更优选大于10秒、甚至更优选大于约15秒的平均粘度。在一些实施方式中(例如,用于食品或饮料罐的水性内部喷涂),基于下面描述的粘度测试,涂料组合物还可具有小于约40秒、更优选小于30秒、甚至更优选小于约25秒的平均粘度。

[0193] 可以使用各种不同的涂布技术(例如喷涂、辊涂、洗涂、浸渍等)将本发明的涂料组合物涂覆到各种不同的基材上。在某些优选的实施方式中,涂料组合物作为内部喷涂涂料施用。如上简述,由涂料组合物形成的固化涂料特别适用于金属食品和饮料罐(例如,两件式罐、三件式罐等)。两件式罐(例如,两件式啤酒或苏打水罐和某些食品罐)通常通过深冲拉拔(“D&I”)工艺制造。固化的涂层也适用于食品或饮料接触情况(在此统称为“食品接触”),并且可以用在这种罐的内部或外部。

[0194] 所公开的涂料组合物可以作为单层涂料体系的层或作为多层涂料体系的一层或多层存在。涂料组合物可用作底涂层、中间涂层、面涂层或其组合。特定层和整个涂层体系的涂层厚度将根据所用的涂层材料、基材、涂层涂覆方法和涂覆制品的最终用途而变化。包括由所公开的涂料组合物形成的一层或多层的单层或多层涂料体系可具有任何合适的总涂层厚度,但通常具有约1微米至约60微米,更通常约2微米至约15微米的总平均干涂层厚度。通常,刚性金属食品或饮料罐应用的总平均干涂层厚度为约3至约10微米。用于食品或饮料容器的封闭物(例如,拧开的金属封闭物)的涂层体系可具有高达约15微米的总平均干涂层厚度。在涂料组合物用作鼓状物上的内涂层(例如,与食品或饮料产品一起使用的鼓状物)的某些实施方式中,总平均干涂层厚度可为约25微米。

[0195] 用于形成刚性食品或饮料罐或其部分的金属基材通常具有约125微米至约635微米的平均厚度。电镀锡钢、冷轧钢和铝通常用作食品或饮料罐或其部分的金属基材。在金属箔基材用于形成例如包装制品的实施方式中,金属箔基材的厚度可以比上述更薄。

[0196] 可以在将基材形成制品(例如食品或饮料容器或其一部分)之前或之后将所公开的涂料组合物施加到基材上。在一个实施方式中,提供了形成食品或饮料罐的方法,其包括:将本文所述的涂料组合物涂覆到金属基材上(例如将组合物涂覆到平坦卷材或片材形式的金属基材上),使组合物硬化,并且将基材成形(例如经由冲压或其它变形过程)为包装

容器或其一部分(例如食品或饮料罐或其一部分)。例如,可以用这种方法形成两件式或三件式罐或其部分,例如铆接饮料罐端部(例如苏打水或啤酒罐),其表面上具有所公开的涂料组合物的固化涂层。在另一个实施方式中,提供了形成食品或饮料罐的方法,其包括:提供包装容器或其一部分(例如,食品或饮料罐或其一部分),将本文所述的涂料组合物涂覆到这种包装容器或其一部分的内部、外部、或者内部和外部(例如,通过喷涂、浸渍等),并使组合物硬化。

[0197] 在将涂料组合物涂覆到基材上之后,可以利用各种各样的工艺使组合物固化,所述工艺包括例如,通过常规或对流方法的烘箱烘烤,或者可提供适于固化涂层的高温的任何其他方法。固化工艺可以以独立步骤或组合步骤来进行。例如,可以在环境温度下干燥基材,以使涂料组合物保持大部分未交联的状态。然后,可以加热被涂基材以使组合物完全固化。在某些情况下,所公开的涂料组合物可以在一个步骤中干燥和固化。

[0198] 固化条件可以根据涂覆方法和所需要的最终用途变化。固化工艺可以在任何适当的温度下进行,包括例如在约100℃至约300℃范围内、更典型在约177℃至约250℃范围内的烘箱温度。如果金属卷材是要涂布的基材,那么可以例如通过如下来固化被涂的涂料组合物:将被涂的金属基材在适当的时间段内加热到优选超过约177℃的峰值金属温度(“PMT”)。更优选地,将被涂的金属卷材在适当的时间段(例如约5至900秒)内加热到至少约218℃的PMT。

[0199] 在一些实施方式中,涂料组合物是内喷涂涂料组合物,其能够喷涂在食品或饮料罐的内部(例如,两件式钢或铝制食品或饮料罐)上,以有效且均匀地涂布基材并形成连续的固化涂层(例如,涂层具有合适的初始金属暴露值,从而表明基材已被有效涂布并且涂层中没有不合适的孔隙或间隙)。

[0200] 对于内部食品接触涂料,特别是用于苏打水饮料罐的内部涂料,固化涂层的优选T<sub>g</sub>包括大于约50℃、更优选大于约60℃、甚至更优选大于约70℃的那些,并且在一些实施方式中,大于约80℃。固化涂层的优选T<sub>g</sub>包括小于约120℃、更优选小于约115℃、甚至更优选小于约110℃的那些,在一些实施方式中,小于约100℃。以下提供合适的DSC方法的实例。

[0201] 在一些实施方式中,固化的涂层优选表现出用作食品和饮料罐的内部食品接触涂层(例如,内部喷涂涂层)的所需性质。例如,根据下面全局提取(global extraction)测试,固化涂层优选提供小于约百万分之25份(ppm)、更优选小于约10ppm、甚至更优选小于约1ppm的全局提取。另外,根据下面的初始金属暴露测试,固化的涂层优选表现出小于约5毫安(mA)、更优选小于约2mA、甚至更优选小于约1mA的金属暴露。此外,根据下面描述的抗发白性测试,固化涂层优选没有或基本上没有发白(例如,表现出至少8,更优选至少9,最佳10的发白等级)。对于内部喷涂饮料罐涂料组合物,根据下面的掉落损伤后的金属暴露测试,优选的固化涂层展示出的掉落损伤后的金属暴露值小于30mA,更优选的值小于20mA,甚至更优选的值小于10mA,甚至更优选的值小于3.5mA,甚至更优选的值小于2.5mA,甚至更优选的值小于1.5mA。

[0202] 本发明的涂料组合物还可用于其他涂料应用。这些另外的应用包括但不限于洗涂、片涂和侧缝涂布(例如,食品罐侧缝涂布)。还设想其他商业涂料应用和固化方法,例如电涂、挤出涂布、层压、粉末涂布等。该涂料组合物还可用于医药或化妆品包装应用,包括例如计量吸入器(“MDI”)的表面,包括在药物接触表面上。

[0203] 由于食品或饮料罐涂料的涂料要求的平衡特别严格且难以实现,因此认为本发明的涂料组合物也可适用于通常具有不太严格的涂料要求的多个其他涂料领域。例如,本发明的涂料组合物可特别适用于非包装相关的卷材涂布操作(例如“工业”卷材涂布)。涂料组合物可以涂覆到平面金属坯料(planar metal stock)上,诸如用于例如照明装置、建筑金属外皮(例如槽坯料、窗帘、壁板和窗框);内部或外部钢制建筑产品;HVAC涂层应用;农业金属产品;工业涂层应用(例如电器涂层);包装涂层应用(例如食品或饮料罐,药物罐等)等等。涂料组合物特别适用于卷材涂布操作,所述卷材涂布操作中,将组合物涂覆到快速移动的平面金属卷材基材上,然后在高温(例如 $>100^{\circ}\text{C}$ )下在被涂基材朝着收取卷绕机行进时烘烤。

[0204] 示例性实施方式

[0205] 实施方式1是一种涂料组合物,所述涂料组合物包含:

[0206] 酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物,其基本上不含苯乙烯;

[0207] 含氮的羧基反应性交联剂;和

[0208] 液体载体,其包含水和有机溶剂中的一种或两种;

[0209] 其中所述涂料组合物是适用于形成金属食品或饮料罐的食品接触涂层的食品或饮料罐涂料组合物,并且基本上不含双酚A(包括其环氧化物)。

[0210] 实施方式1'是实施方式1所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物基本上不含、更优选本质上不含下列中的每一种:双酚A、双酚F和双酚S,包括其环氧化物。

[0211] 实施方式2是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物是水性涂料组合物。

[0212] 实施方式3是一种涂料组合物,所述涂料组合物包含:

[0213] 酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物,其包含酸官能或酸酐官能胶乳,所述胶乳基本上不含苯乙烯并且具有高于 $40^{\circ}\text{C}$ 、高于 $50^{\circ}\text{C}$ 或高于 $60^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度;和

[0214] 含氮的羧基反应性交联剂;

[0215] 其中所述涂料组合物是适用于形成金属食品或饮料罐的食品接触涂层的水性涂料组合物,并且基本上不含双酚A。

[0216] 实施方式3'是实施方式3所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物基本上不含,更优选本质上不含下列中的每一种:双酚A、双酚F和双酚S,包括其环氧化物。

[0217] 实施方式4是一种涂料组合物,所述涂料组合物包含:

[0218] 酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物,其包含任选基本上不含苯乙烯的酸官能或酸酐官能胶乳(即,一些实施方式可能包含苯乙烯),所述酸官能或酸酐官能胶乳是通过乳液聚合烯属不饱和单体形成的,所述烯属不饱和单体包含多于5重量%,多于6重量%,多于7重量%,多于8重量%,多于9重量%,多于10重量%,多于11重量%,多于12重量%,多于13重量%,或多于14重量%的多烯属不饱和单体;

[0219] 羧基反应性交联剂(例如含氮的羧基反应性交联剂);

[0220] 其中所述涂料组合物是适用于形成金属食品或饮料罐的食品接触涂层的水性涂料组合物,并且基本上不含双酚A。

[0221] 实施方式4'是实施方式4所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物基本上不含、更优选本质上不含下列中的每一种:双酚A、双酚F和双酚S,包括其环氧化物。

[0222] 实施方式5是实施方式1、1'、2、2'、4或4'中任一项所述的涂料组合物,其中所述酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度高于40℃,高于50℃,或高于60℃。

[0223] 实施方式6是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述羧基反应性交联剂(例如含氮的羧基反应性交联剂)不是由包括甲醛的反应物形成的。

[0224] 实施方式7是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述含氮的羧基反应性交联剂(例如含氮的羧基反应性交联剂)包含羟基。

[0225] 实施方式8是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述含氮的羧基反应性交联剂包含两个或更多个氮原子。

[0226] 实施方式9是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述羧基反应性交联剂包含至少一个酰胺基团,任选地两个或更多个酰胺基团。

[0227] 实施方式10是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述含氮的羧基反应性交联剂包含相对于酰胺键的氮原子位于β位的羟基。

[0228] 实施方式11是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述含氮的羧基反应性交联剂包含两个或更多个以下结构的基团:

[0229]  $\text{HO}-\text{R}^1-\text{N}(\text{R}^2)-\text{C}(=\text{O})-$

[0230] 其中每个 $\text{R}_1$ 独立地是有机基团,并且每个 $\text{R}_2$ 独立地是氢或有机基团。

[0231] 实施方式12是实施方式11所述的涂料组合物,其中每个R独立地包含2至10个碳原子。

[0232] 实施方式13是实施方式12所述的涂料组合物,其中所示的羟基直接连接至第一碳原子,所述第一碳原子直接连接至第二碳,并且其中所示的氮原子直接连接至所述第二碳原子。

[0233] 实施方式14是实施方式11至13中任一项所述的涂料组合物,其中每个 $\text{R}^2$ 独立地是包含羟基的有机基团。

[0234] 实施方式15是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中含氮的羧基反应性交联剂包含一个或多个能够形成具有恶唑啉结构的中间体的基团。

[0235] 实施方式16是实施方式11-15中任一项所述的涂料组合物,其中含氮的羧基反应性交联剂包含具有以下结构的化合物:

[0236]  $(\text{HO}-\text{R}^1-\text{N}(\text{R}^2)-\text{C}(=\text{O}))_n-\text{X}$

[0237] 其中:

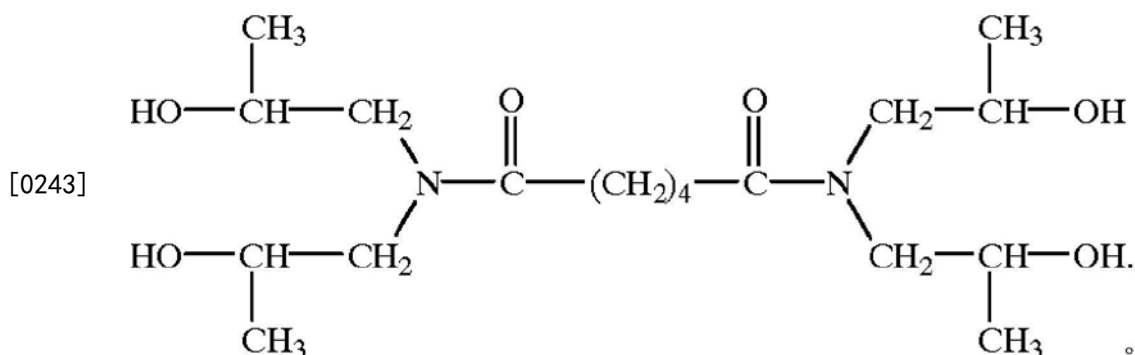
[0238] n是2或更大,并且

[0239] X是多价有机基团。

[0240] 实施方式17是实施方式16所述的涂料组合物,其中X是亚烷基。

[0241] 实施方式18是实施方式17所述的涂料组合物,其中亚烷基是 $-(\text{CH}_2)_4-$ 。

[0242] 实施方式19是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中含氮的羧基反应性交联剂包括:



[0244] 实施方式20是实施方式1-18中任一项所述的涂料组合物,其中含氮的羧基反应性交联剂选自双[N,N-二(β-羟基-乙基)]己二酰胺、双[N,N-二(β-羟基-丙基)]琥珀酰胺、双[N,N-二(β-羟基-乙基)]壬二酰胺、双[N,N-二(β-羟基-丙基)]己二酰胺、双[N-甲基-N-(β-羟基-乙基)]草酰胺或其混合物。

[0245] 实施方式21是实施方式1-18中任一项所述的涂料组合物,其中含氮的羧基反应性交联剂包括β-羟烷基酰胺交联剂。

[0246] 实施方式22是实施方式1至8中任一项所述的涂料组合物,其中羧基反应性交联剂包含一个或多个氮丙啶、二酰亚胺或恶唑啉基团。

[0247] 实施方式23是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中基于总树脂固体,所述涂料组合物包含至少1重量%,至少2重量%,至少3重量%,至少4重量%,或至少5重量%的羧基反应性交联剂(例如,含氮的羧基反应性交联剂)。

[0248] 实施方式24是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中基于总树脂固体,所述涂料组合物包含至少50重量%的酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物。

[0249] 实施方式25是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物包含一种或多种水混溶性有机溶剂。

[0250] 实施方式26是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物在热固化时具有至少40℃、至少50℃或至少60℃的玻璃化转变温度。

[0251] 实施方式27是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度为50℃至80℃。

[0252] 实施方式28是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物的数均分子量为至少3,000。

[0253] 实施方式29是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物的数均分子量大于30,000。

[0254] 实施方式30是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物的酸值为至少20mg KOH/g树脂。

[0255] 实施方式31是实施方式3至30中任一项所述的涂料组合物,其中酸官能或酸酐官能胶乳是在水分散性聚合物的水性分散体存在下乳液聚合的烯属不饱和单体组分的反应产物。

[0256] 实施方式32是实施方式31所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物包括丙烯酸类聚合物、聚醚聚合物、聚烯烃聚合物、聚酯聚合物、或其混合物或共聚物。

[0257] 实施方式33是实施方式32所述的涂料组合物,其中水分散性聚合物包含至少部分

中和的酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物。

[0258] 实施方式34是实施方式32或33所述的涂料组合物,其中丙烯酸类聚合物是有机溶液聚合的丙烯酸类聚合物。

[0259] 实施方式35是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中至少部分酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物由烯属不饱和单体组分形成,所述烯属不饱和单体组分包括至少一种单体,所述单体具有(i) 高于40℃的Tg和(ii) 一个或多个选自环状基团、支化有机基团或其组合的基团。

[0260] 实施方式36是实施方式35所述的涂料组合物,其中存在至少一个环状基团。

[0261] 实施方式37是实施方式36所述的涂料组合物,其中所述至少一个环状基团选自取代或未取代的:环丁烷基团,环戊烷基团,环己烷基团,亚苯基,降冰片烯基团,降冰片烷基团,三环癸烷基团或其组合中的一种或多种。

[0262] 实施方式38是实施方式35所述的涂料组合物,其中存在至少一个支化有机基团。

[0263] 实施方式39是实施方式38所述的涂料组合物,其中所述至少一个支化有机基团存在于选自甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯或其混合物的单体中。

[0264] 实施方式40是实施方式35所述的涂料组合物,其中所述至少一种具有(i) 和(ii) 的单体具有以下结构:

[0265]  $(R^3)_2-C=C(R^4)-W_n-Y$ ,

[0266] 其中:

[0267]  $R^3$ 独立地选自氢或有机基团;

[0268]  $R^4$ 选自氢或烷基;

[0269]  $W$ ,如果存在的话,是二价连接基团;

[0270]  $n$ 为0或1;且

[0271]  $Y$ 是:(a) 支化有机基团,其包含一个或多个支化原子,(b) 环状基团,或(c): (a) 和(b) 的组合。

[0272] 实施方式41是实施方式40所述的涂料组合物,其中 $Y$ 是以下结构的支化有机基团:

[0273]  $-C(CH_3)_t(R^5)_{3-t}$

[0274] 其中:

[0275]  $t$ 为0到3;

[0276] 每个 $R^5$ ,如果存在的话,独立地为可任选地自身支化并且可任选地包含一个或多个杂原子的有机基团;且

[0277] 两个或更多个 $R^5$ 可任选地彼此形成环状基团。

[0278] 实施方式42是实施方式41所述的涂料组合物,其中 $t$ 为1,每个 $R^5$ 均包含烷基,并且两个 $R^5$ 基团中碳原子的总数为6、7或8。

[0279] 实施方式43是实施方式41所述的涂料组合物,其中 $t$ 为0、1或2,并且至少一个 $R^5$ 为支化有机基团。

[0280] 实施方式44是实施方式41至43中任一项所述的涂料组合物,其中至少一个 $R^5$ 包含叔碳原子或季碳原子。

[0281] 实施方式45是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中酸官能或酸酐官能聚合物(例如,酸官能或酸酐官能胶乳)是通过使烯属不饱和单体组分聚合(例如,在水性介质中

乳液聚合)形成的,所述烯属不饱和单体组分包含至少10重量%,至少20重量%,至少30重量%,并且在一些实施方式中40重量%或更多的一种或多种支化和/或环状单体。

[0282] 实施方式46是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中(i)酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物和(ii)涂料组合物中的一种或两种基本上不含双酚和/或卤化单体中的每一种。

[0283] 实施方式47是实施方式3-46中任一项所述的涂料组合物,其中酸官能或酸酐官能胶乳是由包含乳液聚合的烯属不饱和单体组分的成分形成的,所述烯属不饱和单体组分包含多烯属不饱和单体,并且其中所述乳液聚合的烯属不饱和单体组分任选地基本上不含含环氧乙烷基团的单体。

[0284] 实施方式48是实施方式47所述的涂料组合物,其中多烯属不饱和单体占用于形成酸官能或酸酐官能胶乳的乳液聚合的烯属不饱和单体的总重量的多于5重量%,多于6重量%,多于7重量%,多于8重量%,多于9重量%,多于10重量%,多于11重量%,多于12重量%,多于13重量%,或多于14重量%。

[0285] 实施方式49是实施方式4至48中任一项所述的涂料组合物,其中所述多烯属不饱和单体包括1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0286] 实施方式50是实施方式3至49中任一项所述的涂料组合物,其中(甲基)丙烯酸甲酯占用于形成酸官能或酸酐官能胶乳的烯属不饱和单体的至少20重量%,至少25重量%,至少30重量%,或至少40重量%。

[0287] 实施方式51是实施方式3至50中任一项所述的涂料组合物,其中甲基丙烯酸甲酯占用于形成酸官能或酸酐官能胶乳的乳液聚合的烯属不饱和单体的至少20重量%,至少25重量%,至少30重量%,或至少40重量%。

[0288] 实施方式52是实施方式3至51中任一项所述的涂料组合物,其中用于形成酸官能或酸酐官能胶乳的烯属不饱和单体组分包括甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯。

[0289] 实施方式53是实施方式52中任一项所述的涂料组合物,其中烯属不饱和单体组分包括羟基官能的(甲基)丙烯酸酯(例如,甲基丙烯酸羟乙酯)。

[0290] 实施方式54是实施方式47至53中任一项所述的涂料组合物,其中酸官能或酸酐官能的丙烯酸类胶乳的玻璃化转变温度高于40℃、高于50℃或高于60℃。

[0291] 实施方式55是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中基于总树脂固体,涂料组合物包含1至20重量%(例如,2至10重量%,4至8.5重量%,或5至7.5重量%)的含氮的羧基反应性交联剂和50至99重量%的酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物。

[0292] 实施方式56是任何前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物是内部喷涂饮料罐涂料组合物。

[0293] 实施方式57是一种涂布食品或饮料罐的方法,所述方法包括:

[0294] 在使金属基材形成食品或饮料容器或其部分之前或之后,将任何前述实施方式所述的涂料组合物涂覆到金属基材上。

[0295] 实施方式58是实施方式57所述的方法,其中将涂料组合物喷涂在金属基材上。

[0296] 实施方式59是实施方式57所述的方法,其中将涂料组合物喷涂在铝制饮料罐的内表面上。

[0297] 实施方式60是实施方式57至59中任一项所述的方法,并且还包括在金属基材上固

化涂料组合物以形成平均膜厚度为2至15微米的连续固化涂层。

[0298] 实施方式61是由实施方式57-60中任一项所述的方法得到的食品或饮料罐或其部分。

[0299] 实施方式62是食品或饮料罐或其部分,其具有金属基材,所述金属基材的内表面、外表面或两者上涂覆有由实施方式1-56中任一项所述的涂料组合物形成的固化涂层。

[0300] 实施方式63是实施方式61或62所述的食物或饮料罐或其部分,其中所述固化涂层具有至少50℃、至少60℃或至少70℃的T<sub>g</sub>。

[0301] 实施方式64是食品或饮料罐或其部分,其具有总平均干涂层厚度为2至15微米的内部食品接触涂层,其中:

[0302] 所述内部食品接触涂层是由喷涂的水性涂料组合物形成的,所述涂料组合物基本上不含苯乙烯和卤化单体中的每一种,并且基本上不含双酚A,并且其中所述涂料组合物包含,基于总树脂固体,至少50重量%的乳液聚合的胶乳;并且

[0303] 当根据本文公开的掉落损伤后的金属暴露测试进行检测时,所述内部食品接触涂层具有小于10mA的掉落损伤后的金属暴露值。

[0304] 实施方式64'是实施方式64所述的食物或饮料罐或其部分,其中所述涂料组合物基本上不含、更优选本质上不含下列中的每一种:双酚A、双酚F和双酚S,包括其环氧化物。

[0305] 实施方式65是实施方式64或64'所述的食物或饮料罐或其部分,其中所述罐包括铝制饮料罐,并且所述内部食品接触涂层具有小于3.5mA的掉落损伤后的金属暴露值。

[0306] 实施方式66是实施方式64至65中任一项所述的食物或饮料罐或其部分,其中乳液聚合的胶乳包含实施方式3至56中任一项所述的乳液聚合的胶乳。

[0307] 实施方式67是实施方式64至66中任一项所述的食物或饮料罐或其部分,其中所述涂料组合物包含实施方式3-56中所述的任何特征。

[0308] 实施方式68是内部喷涂饮料罐涂料组合物,其中所述涂料组合物包含水性涂料组合物,所述水性涂料组合物基本上不含苯乙烯和卤化单体中的每一种,并且基本上不含双酚A;其中,基于总树脂固体,所述涂料组合物包含至少50重量%的乳液聚合的胶乳;并且其中所述内部喷涂饮料罐涂料组合物当以120毫克/罐的干膜重量被喷涂到标准12盎司两件式深冲拉拔的铝制211直径饮料罐的内部并在至少为188℃的烘箱温度下烘烤50秒以达到至少199℃的圆顶峰值金属温度时,根据本文公开的掉落损伤后的金属暴露测试进行检测时,给出小于20mA、小于10mA或小于3.5mA的金属暴露。

[0309] 实施方式68'是实施方式68所述的内部喷涂饮料罐涂料组合物,其中所述涂料组合物基本上不含、更优选本质上不含下列中的每一种:双酚A、双酚F和双酚S,包括其环氧化物。

[0310] 实施方式69是实施方式68或68'所述的内部喷涂饮料罐涂料组合物,其中乳液聚合的胶乳包含实施方式3-56中任一项所述的乳液聚合的胶乳。

[0311] 实施方式70是实施方式68至70中任一项所述的内部喷涂饮料罐涂料组合物,其中所述涂料组合物包含实施方式3-56中所述的任何特征。

[0312] 实施方式71是实施方式68至70中任一项所述的内部喷涂饮料罐涂料组合物,其中乳液聚合的胶乳具有高于40℃、高于50℃或高于60℃的T<sub>g</sub>。

[0313] 实施方式72是实施方式64至71中任一项所述的内部喷涂饮料罐涂料组合物,其中



乳液聚合的胶乳聚合物是由包含烯属不饱和单体组分的成分形成的,所述烯属不饱和单体组分包括至少一种单体,所述单体具有 (i) 高于40℃的T<sub>g</sub>和 (ii) 一个或多个选自环状基团、支化有机基团或其组合的基团。

[0314] 实施方式73是一种涂料组合物,所述涂料组合物包含:

[0315] 乳液聚合的胶乳聚合物,其基本上不含苯乙烯和卤化单体中的每一种,并且优选具有高于40℃、高于50℃或高于60℃的玻璃化转变温度;

[0316] 其中所述涂料组合物是适用于形成金属食品或饮料罐的食品接触涂层的水性涂料组合物,并且基本上不含双酚A;并且

[0317] 其中当如本文所述进行检测时,所述涂料组合物表现出至少1%的断裂伸长率。

[0318] 实施方式73'是实施方式73所述的涂料组合物,其中是涂料组合物基本上不含、更优选本质上不含下列中的每一种:双酚A、双酚F和双酚S,包括其环氧化物。

[0319] 实施方式74是实施方式73或73'所述的涂料组合物,其包含实施方式3-56中所述的任何特征。

[0320] 实施方式75是食品或饮料罐或其部分,其具有由实施方式73-74中任一项所述的涂料组合物形成的内部食品接触涂层。

[0321] 实施方式76是实施方式75所述的食品或饮料罐或其部分,其中所述罐包括铝制饮料罐,并且其中所述内部食品接触涂层是内部喷涂涂层。

[0322] 实施方式77是任何前述实施方式所述的涂料组合物、方法或罐,其中所述涂料组合物基本上不含苯乙烯,并且任选地基本上不含取代的苯乙烯化合物。

[0323] 实施方式78是任何前述实施方式所述的涂料组合物、方法或罐,其中所述涂料组合物是在不使用任何聚烯烃聚合物的情况下制备的。

[0324] 实施方式79是实施方式3-78中任一项所述的涂料组合物、方法或罐,其中酸官能或酸酐官能胶乳是在不使用任何非聚合物表面活性剂的情况下制备的。

[0325] 实施方式80是任何前述实施方式所述的涂料组合物、方法或罐,其中所述涂料组合物是在不使用磷酸化合物的情况下制备的。

[0326] 实施方式81是实施方式3-80中任一项所述的涂料组合物、方法或罐,其中所述酸官能或酸酐官能胶乳是在不使用可与至少一种烯属不饱和单体聚合的表面活性剂的情况下制备的。

[0327] 实施方式82是任何前述实施方式所述的涂料组合物、方法或罐,其中所述涂料组合物包含NCCR交联剂(更优选β-羟烷基酰胺交联剂)和酚醛塑料交联剂(更优选甲阶酚醛树脂交联剂)二者。

[0328] 实施方式83:任何前述实施方式所述的涂料组合物、方法或罐,其中所述涂料组合物包含,基于总树脂固体:

[0329] 2至10重量%,4至8.5重量%,或5至7.5重量%的NCCR交联剂(更优选β-羟烷基酰胺交联剂);和

[0330] 1至10重量%,3至8重量%,或4至6重量%的酚醛塑料交联剂(更优选甲阶酚醛树脂交联剂)。

[0331] 聚合物和涂料组合物,例如实施例中所述的那些,可以使用各种测试进行评估,所属测试包括:

[0332] 1. 粘度测试

[0333] 该测试测量胶乳乳液或涂料组合物的粘度用于流变学目的,例如可喷涂性和其它涂料应用性能。根据ASTM D1200-88,使用福特粘度杯#4在25℃下进行测试。结果以秒为单位测量。

[0334] 2. 固化条件

[0335] 对于饮料罐内喷涂烘烤,固化条件通常包括将在罐圆顶处测量的温度保持在188℃至199℃下至少30秒。

[0336] 3. 初始金属暴露

[0337] 该测试方法测定未被喷雾涂层有效涂布的罐的内表面的量。通过使用电解质溶液(去离子水中1重量%的NaCl)进行该测定。通常使用高压无气喷雾来涂覆里面的“内部喷涂”涂层。通常使用以下膜重量:对于啤酒罐,为1.6克/平方米(gsm);对于苏打水罐,为2.3gsm;对于旨在用于包装“难以保存的”产品的罐,为3.4gsm。

[0338] 用这种室温导电溶液填充经涂布的罐,并连接电探针接触罐外部(未涂布的,导电的)。将第二探针浸在罐内部中间的盐溶液中。

[0339] 如果罐内部存在任何未涂布的金属,则电流在这两个探针之间通过并在适当测量仪器的LED显示器上显示出值。LED以毫安(mA)显示输送的电流。通过的电流与未被涂层有效覆盖的金属的量直接成正比。目标是在罐内部上实现100%涂层覆盖率,这将导致LED读数为0.0mA。优选的涂层提供小于3mA的金属暴露值,更优选地小于2mA的金属暴露值,甚至更优选地小于1mA的金属暴露值。商业上可接受的金属暴露值通常平均小于2mA。

[0340] 4. 罐形成

[0341] 这是涂层的柔韧性测试,并且与内部喷涂涂层如何经受罐形成过程(例如颈缩步骤)相关。在该测试中,经涂布的罐经历罐形成过程,包括颈缩步骤和底部圆顶重整。然后按照与上述初始金属暴露测试中相同的步骤,在电解质溶液中检测形成的罐。

[0342] 5. 掉落损伤后的金属暴露

[0343] 掉落损伤抗性衡量了经涂布的容器经受模拟填充罐掉落的条件后抗裂的能力。涂层承受掉落损伤而不破裂的能力也可以指示涂层承受后涂层制造步骤(例如圆顶重整和颈缩)的能力。如先前在初始金属暴露部分中所述,通过经由电解质溶液通过电流来测量裂缝的存在。用电解质溶液(去离子水中1重量%的NaCl)填充经涂布的容器并记录初始金属暴露。移除电解质溶液,然后用室温自来水填充罐。对于两件式“内部喷雾”饮料罐,可以使用在初始金属暴露测试中所述的膜重量。

[0344] 使不含“顶部”罐端的填充罐罐底向下通过内直径为2.875英寸(7.3厘米)的垂直柱形管下落到两个相对的撞击楔形物(每个楔形物提供相对于与垂直柱形管正交的水平面向上呈33°角的斜面,斜面相对于彼此向外成角度)上。撞击楔形物相对于柱形管被放置为使得在罐底端接触侧壁的边缘区域(通常被称为饮料罐的“凸边(chime)”)中形成彼此相对的两个凹痕。使填充水的罐通过管从24英寸(61厘米)的高度(如在罐底和撞击楔形物上的撞击点之间测量的)掉落到斜面上。

[0345] 然后移除罐中的水并如上文所述再次测量金属暴露。如果涂层没有损伤,则将会观察到电流(mA)相对于初始金属暴露值没有变化。通常,记录6-12个容器样本的平均值。掉落前的金属暴露结果和掉落后的金属暴露结果作为绝对值报告。毫安值越低,则涂层对掉

落损伤的抗性越好。掉落损伤后,优选的涂层提供小于3.5mA的金属暴露值,更优选地小于2.5mA的金属暴露值,甚至更优选地小于1.5mA的金属暴露值。

#### [0346] 6. 粘附性

[0347] 进行粘附性测试以评估涂层是否粘附到经涂布的基材上。该粘附性测试根据ASTM D 3359-测试方法B,利用SCOTCH 610带(可得自Minnesota,Saint Paul的3M公司)进行。粘附性通常被分为0-10的等级,其中等级10表示没有粘附性失效(最好);等级9表示90%的涂层保持粘附,等级8表示80%的涂层保持粘附,以此类推。粘附等级10对于商业可行涂层来说通常是理想的。

#### [0348] 7. 抗发白性

[0349] 抗发白性测量涂层抵抗各种溶液攻击的能力。通常,通过吸收到被涂膜中的水量来衡量发白。当膜吸水后,其通常变得不透明或看起来发白。发白通常以目测方式利用0-10的等级来衡量,其中等级10表示无发白(最好)且等级0表示膜完全变白(最差)。7或更高的发白等级对商用可行的涂层来说通常是理想的,最佳的是9-10。

[0350] 为了评估发白,使用无空气喷涂器将待评估的涂料组合物喷涂到标准铝制饮料罐上。

#### [0351] 8. 耐腐蚀性

[0352] 这些测试测量涂层抵抗不同侵蚀性水平的溶液侵蚀的能力。简而言之,给定涂层经受特定溶液,如下所述,然后测量粘附性和抗发白性(或变白),各自也在下面描述。对于每个测试,基于粘附抗性和/或抗发白性,使用0-10的等级给出结果,其中等级“10”是最佳的并且等级“0”是最差的。

##### [0353] A. 乙酸溶液

[0354] 制备3%的乙酸( $C_2H_4O_2$ )在去离子水中的溶液并加热至100℃。将涂布的板浸入加热的溶液中30分钟,然后取出、冲洗并干燥。然后如前所述评估样品的粘附性和发白。

##### [0355] B. 柠檬酸溶液

[0356] 制备2%的柠檬酸( $C_6H_8O_7$ )在去离子水中的溶液并加热,同时经受足以达到121℃的溶液温度的压力。将涂布的板浸入加热的溶液中30分钟,然后取出、冲洗并干燥。然后如前所述评估样品的粘附性和发白。

#### [0357] 9. 巴氏杀菌

[0358] 灭菌或巴氏杀菌测试确定涂层如何耐受包装在容器中的不同类型的食品的加工条件。通常,将涂布的基材浸入水浴中并在65℃至100℃的温度下加热5-60分钟。对于本评估,将涂布的基材在85℃下在去离子水浴中浸渍45分钟。然后将涂布的基材从水浴中取出并如上所述测试涂层粘附性和发白。商业上可行的涂层优选提供足够的巴氏杀菌性,具有完美的粘附性(等级10)和为5或更高、最佳9-10的发白等级。

#### [0359] 10. 玻璃化转变温度(“T<sub>g</sub>”)

[0360] 首先将液体树脂组合物涂覆到铝片材板上来制备用于差示扫描量热(DSC)测试的样品。然后,将该板在Fisher Isotemp电烘箱中在300°F(149℃)下烘烤20分钟来去除挥发性材料。在冷却至室温之后,从该板上刮下样品,称重到标准样品盘中,并利用标准DSC加热-冷却-加热方法进行分析。将样品在-60℃下进行平衡,然后以20℃/分钟加热至200℃,冷却至-60℃,然后再次以20℃/分钟加热至200℃。由最后的热循环的热重计算玻璃化转

变。在转变的拐点处测量玻璃化转变。

#### [0361] 11. 全局提取

[0362] 设计全局提取测试以评估可能潜在地从涂层迁移到包装在涂布罐中的食物中的活动材料的总量。通常在各种条件下使涂布的基材经受水或溶剂共混物以模拟给定的最终用途。可接受的提取条件和介质可在21CFR§175.300段落(d)和(e)中找到。FDA法规规定的允许的全局提取限度为百万分之50份(ppm)。

[0363] 本发明中使用的提取程序在21CFR§175.300段落(e)(4)(xv)中描述,具有以下修改以确保最坏情况的性能:(1)酒精(乙醇)含量增加至10重量%, (2)填充的容器在37.8°C (100°F)下保持10天的平衡期。这些条件符合FDA出版物“工业准则”,用于准备食品接触通告。

[0364] 将涂布的饮料罐装满10重量%的乙醇水溶液,并在巴氏灭菌条件(65.6°C, 150°F)下进行2小时,然后在37.8°C (100°F)下进行10天的平衡期。如21CFR§175.300段(e)(5)中所述测定提取物的量,并且ppm值是基于罐(无端部)的表面积为44平方英寸且体积为355毫升计算的。优选的涂层得到小于50ppm的全局提取结果,更优选小于10ppm的结果,甚至更优选小于1ppm的结果。最优选地,全局提取结果是最佳不可检测的。

#### [0365] 12. 断裂伸长率

[0366] 断裂伸长率可以是固化涂层的柔韧性的指标。可以使用#12棒制备适于测试的固化涂层样品,以将液体涂层施加到离型纸上,然后在烘箱中烘烤,使得涂层的温度达到380°F,持续45秒,最高温度在390°C-400°F之间。如果能够从游离膜中移出样品,则可以获得样品柔韧性的初始指标。太脆而无法测试或无法从待测试的离型纸中移出的样品被标注为太脆了。然后使用ASTM-D638 V型模头使用手动模压机从游离膜上切下样品。固化的游离膜涂层样品的断裂伸长率可以使用类似于ASTM-D638-10“塑料拉伸性能的标准测试方法”的测试程序来评估。具有游离膜几何形状的TA Instruments RSA-G2可与TA Instruments TRIOS软件包结合使用,以分析实验测量值用于获得测量的性能。可以使用3.18毫米(“mm”)的样品宽度和7.62mm的标距长度。将样品尺寸输入软件中,并将样品装载到仪器的膜-纤维张力夹中。在室温下测试样品,以每分钟10%的Hencky应变率拉伸样品以测量固化膜的拉伸性能并确定断裂伸长率。

#### [0367] 13. 颈缩测试

[0368] 该测试测量了商业颈缩过程后膜的柔韧性和粘附性。进行颈缩以便于容器端部的涂覆,所述容器端部允许密封容器。该测试包括以推荐的膜厚度将涂料涂覆到容器上并使容器经受推荐的烘烤(参见上文的罐、涂层和烘烤规格,条目2-4)。在颈缩过程之前,当使用如上所述的电解质溶液评估时,样品罐通常具有<1.0mA的金属暴露值(平均12个罐)。颈缩过程后,与12个非颈缩罐的平均值相比,所述罐的金属暴露应该不会增加。提高的mA值指示膜破裂,其构成膜失效。

### 实施例

[0369] 提供以下实施例以帮助理解本发明,而不应解释为限制本发明的范围。应理解,具体的实例、材料、量和程序应根据本文所述的本发明的范围和精神进行广义解释。除非另有说明,否则所有份数和百分比均以重量计。

[0370] 实施例1:不含苯乙烯的酸官能丙烯酸类乳化剂

[0371] 在单体预混合容器中制备336.35份冰甲基丙烯酸、723.15份丙烯酸乙酯(EA)、622.25份甲基丙烯酸环己酯(“CHMA”)、20.22份正丁醇和36.99份Luperox 26引发剂的预混物。向配备有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力以及惰性气体覆盖层的反应容器中加入737.64份正丁醇和42.89份去离子水。在搅拌和惰性覆盖层的情况下,将反应容器加热至97℃-102℃,发生回流。一旦在该温度范围内,便加入5.74份Luperox 26引发剂。加入Luperox 26引发剂后5分钟,经两个半小时将单体-引发剂预混物加入反应容器中,保持温度范围为97℃至102℃并回流,根据需要进行冷却。加入预混物后,用83.33份正丁醇冲洗单体-引发剂预混合容器,到反应容器中。冲洗后,立即向反应容器中经30分钟加入7.33份Luperox 26引发剂和60.67份正丁醇的第二引发剂预混物,保持温度范围为97℃至102℃。在添加结束时,将预混合容器用15.5份正丁醇冲洗,并将冲洗物加入反应容器中。冲洗引发剂预混合容器后30分钟,将1.43份Luperox 26引发剂加入到反应容器中并用40.44份正丁醇冲洗。允许各成分反应另外两小时,此时加入202.22份正丁醇和6.74份去离子水,并将反应容器冷却至低于60℃。该过程产生了固含量(即非挥发物或“NV”)为~58.0%的丙烯酸类聚合物乳化剂,其酸值为~125mg KOH/g树脂,在80°F时的Brookfield粘度为~25,000厘泊,Mn为10,680,Mw为37,240,多分散性指数(PDI)为3.5。使用DSC的T<sub>g</sub>为55℃。

[0372] 实施例2:不含苯乙烯的胶乳

[0373] 向配备有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力以及惰性气体覆盖层的反应容器中加入111.96份去离子水和483.35份实施例1的酸官能丙烯酸类聚合物乳化剂。接着,经5-10分钟加入32.79份二甲基乙醇胺(“DMEA”),同时允许反应混合物的温度升高。用6.32份去离子水冲洗DMEA添加容器,并将冲洗物加入反应容器中。接着,经30-45分钟加入850.30份去离子水,同时将反应容器加热至50℃。在另一容器中,将287.76份CHMA、94.20份丙烯酸丁酯和38.56份甲基丙烯酸缩水甘油酯预混合并搅拌至均匀。然后经20-25分钟加入该单体预混物。当预混合容器是空的时,用412.61份去离子水冲洗,并将冲洗物加入反应容器中。将反应容器搅拌15分钟以使内容物均匀。然后,加入0.811份Trigonox TAHP-W85引发剂并用5.69份去离子水冲洗。将反应混合物搅拌5分钟,然后经1小时加入0.60份异抗坏血酸、51.36份去离子水、0.60份DMEA和0.058份铁络合物的预混物。允许反应容器的温度升高至最高84℃。当预混物添加完成时,将预混合容器用14.86份去离子水冲洗并使其反应60分钟,同时允许温度降至55℃。60分钟后,加入0.09份Trigonox TAHP-W85引发剂并用0.63份去离子水冲洗,然后用1.38份去离子水冲洗0.07份异抗坏血酸、5.71份去离子水和0.07份DMEA的预混物,并允许反应60分钟。将反应混合物在55℃下保持1小时,然后冷却至38℃以下。该过程产生了含有~28%固体的胶乳材料,其在80°F下#4Ford粘度为21秒,酸值为53mg KOH/g树脂,pH为7.4,粒度为0.12微米。

[0374] 实施例3:不含苯乙烯的酸官能丙烯酸类乳化剂

[0375] 在单体预混合容器中制备132.24份冰甲基丙烯酸、165.3份丙烯酸丁酯、130.5份VeoVa 9乙基酯单体(可从Hexion商购)、115.7份甲基丙烯酸甲酯、12.76份Luperox 26引发剂、54.62份丁醇和4.65份去离子水的预混物。向配备有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力以及惰性气体覆盖层的反应容器中加入206.71份丁醇和10.10份去离子水。在搅拌和惰性覆盖层的情况下,将反应容器加热至97℃-102℃,发生回流。一旦在该温度范

围内,便加入2.00份Luperox 26引发剂。加入Luperox 26引发剂后5分钟,加入14.5份VeoVa 9、6.96份甲基丙烯酸、6.09份甲基丙烯酸甲酯和8.70份丙烯酸丁酯。添加后,经两个半小时将单体-引发剂预混物加入反应容器中,保持温度范围为97℃至102℃并回流,根据需要进行冷却。加入预混物后,用13.92份丁醇冲洗单体-引发剂预混合容器,到反应容器中。冲洗后,立即向反应容器中经30分钟加入2.53份Luperox 26引发剂和20.92份丁醇的第二引发剂预混物,保持温度范围为97℃至102℃。在添加结束时,用5.35份丁醇冲洗预混合容器,到反应容器中。冲洗引发剂预混合容器后30分钟,将0.49份Luperox 26引发剂加入到反应容器中并用13.95份丁醇冲洗。允许各成分反应另外两小时。两小时后,加入0.49份Luperox 26引发剂并使其反应60分钟。60分钟后,加入2.32份去离子水和69.73份丁醇,并将反应容器冷却至低于60℃。该过程产生了固含量为~56.0%NV的丙烯酸类聚合物乳化剂,其酸值为~163mg KOH/g树脂,在26.7℃时的Brookfield粘度为~52,000厘泊,Mn为9,100,Mw为30,070,PDI为约3.3。使用DSC的T<sub>g</sub>为88℃。

[0376] 实施例4:不含苯乙烯的胶乳

[0377] 向配备有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力以及惰性气体覆盖层的反应容器中加入93.30份去离子水和402.79份实施例3的酸官能丙烯酸类聚合物乳化剂。接着,经5-10分钟加入27.32份DMEOA,同时允许反应混合物的温度升高。用5.26份去离子水冲洗DMEOA添加容器,并将冲洗物加入反应容器中。接下来,经30-45分钟加入708.58份去离子水,同时将反应容器加热至50℃。在另一容器中,预混239.80份VeoVa 9乙烯基酯单体、78.50份丙烯酸丁酯和32.13份甲基丙烯酸缩水甘油酯并搅拌至均匀。经20分钟将该单体预混物加入反应容器中。当预混合容器是空的时,用343.84份去离子水冲洗,并将冲洗物加入反应容器中。将反应容器搅拌15分钟以使内容物均匀。接着,加入0.680份Trigonox TAHP-W85引发剂,并用2.36份去离子水冲洗。将反应容器搅拌5分钟,然后经1小时加入0.50份异抗坏血酸、42.80份去离子水、0.50份DMEOA和0.05份铁络合物的预混物。允许反应容器的温度升高至最高62℃。当预混物添加完成时,将预混合容器用12.38份去离子水冲洗并使其反应60分钟,同时允许温度降至55℃。60分钟后,加入0.08份Trigonox TAHP-W85引发剂并用0.53份去离子水冲洗,然后加入0.06份异抗坏血酸、4.76份去离子水和0.06份DMEOA的预混物,并反应60分钟。60分钟后,加入0.08份Trigonox TAHP-W85引发剂,用0.53份去离子水冲洗,然后用1.38份去离子水冲洗0.06份异抗坏血酸、4.76份去离子水和0.06份DMEOA的预混物。将材料在55℃下保持1小时,然后冷却至38℃以下。该过程产生了具有~28%固体的胶乳材料,其在26.7℃下#4Ford粘度为29秒,酸值为~67mg KOH/g树脂,pH为~7.3,粒度为0.2微米。

[0378] 对比例A:含苯乙烯的酸官能丙烯酸类乳化剂

[0379] 在单体预混合容器中制备115.982份冰甲基丙烯酸、249.361份丙烯酸乙酯、214.567份苯乙烯、47.649份丁醇和4.649份去离子水的预混物。在另一个容器中,制备12.756份Luperox 26引发剂和6.973份丁醇的引发剂预混物。向配备有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力以及惰性气体覆盖层的反应容器中加入206.71份丁醇和10.14份去离子水。在搅拌和惰性覆盖层的情况下,将反应容器加热至97℃-102℃,发生回流。一旦在该温度范围内,便加入1.979份Luperox 26引发剂。加入Luperox 26引发剂后5分钟,经两个半小时将单体预混物和引发剂预混物同时加入到反应容器中,保持温度范围为97℃-

102℃并回流,根据需要进行冷却。加入预混物后,用10.46份丁醇冲洗单体预混合容器,用3.487份丁醇冲洗引发剂预混合容器,并将两次冲洗物加入反应容器中。冲洗之后,立即将2.528份Luperox 26引发剂和20.919份丁醇的第二引发剂预混物经30分钟加入到反应容器中,保持温度范围为97℃-102℃。在添加结束时,用5.346份丁醇冲洗预混合容器,并将冲洗物加入反应容器中。冲洗引发剂预混合容器后30分钟,将0.494份Luperox 26引发剂加入反应容器中并用13.946份丁醇冲洗。允许各成分反应另外2小时,此时加入69.73份丁醇和2.324份去离子水,并使反应容器冷却至低于60℃。该过程产生了固含量为58.0%NV的丙烯酸类聚合物乳化剂,其酸值为~130mg KOH/g树脂,在26.7℃下Brookfield粘度为约22,000厘泊,Mn为12,000,Mw为29,500,PDI为约2.5。使用DSC的Tg为68℃。

[0380] 对比例B:含苯乙烯的胶乳

[0381] 向配备有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力以及惰性气体覆盖层的反应容器中加入201.394份对比例A的酸官能丙烯酸类聚合物乳化剂和46.65份去离子水。接下来,经5-10分钟加入13.661份DMEA,同时允许材料的温度升高。用2.632份去离子水冲洗DMEA,并将冲洗物加入反应容器中。接下来,经30-45分钟加入354.29份去离子水,同时将反应容器加热至50℃。在另一容器中,将119.898份苯乙烯、39.248份丙烯酸丁酯和16.067份甲基丙烯酸缩水甘油酯预混合并搅拌至均匀。然后经20-25分钟将该单体预混物加入反应容器中。当预混合容器是空的时,用171.92份去离子水冲洗,并将冲洗物加入反应容器中。将反应容器搅拌15分钟以使内容物均匀。然后,加入0.338份Trigonox TAHP-W85引发剂并用2.369份去离子水冲洗。将反应混合物搅拌5分钟,然后经1小时加入0.248份异抗坏血酸、21.398份去离子水、0.248份DMEA和0.024份铁络合物的预混物。允许反应容器的温度升高至最高84℃。当预混物添加完成时,将预混合容器用6.19份去离子水冲洗并使其反应60分钟,同时允许温度降低至55℃。60分钟后,加入0.038份Trigonox TAHP-W85引发剂,用0.263份去离子水冲洗,然后用1.69份去离子水冲洗0.028份异抗坏血酸、2.378份去离子水和0.028份DMEA的预混物。将材料在55℃下保持60分钟,然后冷却至低于38℃。该过程产生了含有28.2-30.2%固体的胶乳材料,其#4 Ford粘度为15-100秒,酸值为40-60mg KOH/g树脂,pH值为7.2-8.2,粒度为约0.07-0.14微米。

[0382] 实施例5:内部喷涂涂料组合物

[0383] 使用下表1中提供的成分制备内部喷涂涂料组合物,在搅拌下按照下表1中的顺序添加各成分。根据需要使用DMEA来调节最终粘度。

[0384] 表1

[0385]

组合物 (重量份)	实施例5, 试验1	实施例5, 试验2	实施例5, 试验3	实施例5, 试验4	对比例5
实施例2的胶乳	67.8	65.8	0	0	0
实施例4的胶乳	0	0	72.0	69.8	0
对比例B的胶乳	0	0	0	0	68.1
PRIMID QM1260 交联剂	0	2.0	0	2.0	0
去离子水	18.2	18.1	14.7	14.8	17.6
水混溶性有机溶剂	10.7	10.9	10	10	10.5
甲阶酚醛树脂交联剂	0	0	0	0	0.5
去离子水	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
DMEA	根据需要	根据需要	根据需要	根据需要	根据需要
配制物固含量	20%	20%	20%	20%	20%
粘度 #2 Ford杯 (秒)	51	52	65	60	50

[0386] 将表1中的配制物在典型实验室条件下以110mg/罐至130mg/罐 (每12盎司的罐) 的涂层重量喷涂到工业标准12盎司铝制饮料罐的内部。将内部喷涂的罐通过燃气炉输送机以用于该应用的典型加热时间表在188℃至199℃ (在罐圆顶处测量) 下固化30至60秒。相关应用和在饮料罐内部喷涂最终用途中的膜涂层性质如下表2所示。

[0387] 表2: 涂层性质



[0388]

涂层	实施例5, 试验1	实施例5, 试验2	实施例5, 试验3	实施例5, 试验4	对比例5
初始金属暴露	1.2 mA	1.2 mA	2.7 mA	1.7 mA	0.9 mA
掉落损伤后的金属暴露	223.2 mA	208.9 mA	166.5 mA	5.6 mA	1.3 mA
耐起泡性	商业上可接受的	商业上可接受的	商业上可接受的	商业上可接受的	商业上可接受的
润湿性	通过	通过	通过	通过	通过
粘附性	通过	通过	通过	通过	通过
耐沸水性	通过	通过	通过	通过	通过
2%柠檬酸抗性	通过	通过	通过	通过	通过

[0389] 如表2的数据所示,在没有Primid QM1260交联剂的情况下配制的实施例5,试验1和3的不含苯乙烯的内部喷涂涂层在掉落罐挑战时表现出差的柔韧性。相比之下,实施例5,试验4的不含苯乙烯的内部喷涂涂层在喷涂后表现出良好的初始金属暴露,并且在掉落损伤后表现出令人满意的金属暴露。此外,实施例5,试验4的涂层显示出良好的耐起泡性、基材润湿性、基材粘合性、耐沸水性和2%柠檬酸抗性。因此,实施例5,试验4的涂层显示出内部喷涂饮料罐最终用途的涂层性能的良好平衡。可以认为通过进一步优化涂料配方可以改善掉落罐的抗损伤性,使其与含苯乙烯的对照(对比例5)相当。

[0390] 对于实施例5,试验2,掉落罐损伤后的金属暴露不适合于内部喷涂应用。不清楚为什么即使使用PRIMID QM1260交联剂,实施例5,试验2的内部喷涂涂层也表现出差的柔韧性。值得注意的是,使用CHMA成功地开发了具有良好柔韧性(包括用于内部饮料罐涂层的足够柔韧性)的不含苯乙烯的胶乳(参见例如下表6)。因此,显然可以使用CHMA成功合成合适的不含苯乙烯的胶乳。

[0391] 实施例6:制备不含苯乙烯的胶乳

[0392] 使用下表3中提供的成分制备不含苯乙烯的胶乳乳液。

[0393] 表3

[0394] 重量                      重量%

[0395]

反应器A1	水	1280.00	37.21
	聚乙二醇脱水山梨醇单月桂酸酯 (Glycosperse L-20 KFG表面活性剂)	1.92	0.0558
	磺基琥珀酸二辛酯钠(AEROSOL OT 70表面活性剂)	2.40	0.0698
	七水合硫酸铁	0.0045	0.0001
	水	45.00	1.31
部分B1	甲基丙烯酸环己酯(CHMA)	406.55	11.82
	丙烯酸乙酯	363.64	10.57
	丙烯酸	116.36	3.38
	甲基丙烯酸羟乙酯	105.45	3.07
	1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯	176.00	5.12
部分B2	聚乙二醇脱水山梨醇单月桂酸酯 (Glycosperse L-20 KFG表面活性剂)	9.28	0.27
	磺基琥珀酸二辛酯钠(AEROSOL OT 70表面活性剂)	12.80	0.37
	水	544.00	15.81
	叔戊基过氧化氢 (Tertioamyl Hydroperoxide) (LUPEROX TAH 85)	1.60	0.0465

[0396]

引发剂 C	异抗坏血酸	0.90	0.0262
	DMEAO (二甲基乙醇胺)	0.45	0.0131
	水	147.20	4.28
部分D	水冲洗	160.00	4.65
尖峰氧化还原 (Spike redox) (E)	叔戊基过氧化氢 (LUPEROX TAH 85)	0.64	0.0186
	异抗坏血酸	0.3200	0.0093
	DMEAO	0.16	0.0047
	七水合硫酸铁	0.0032	0.0001
	水	32.00	0.9303
尖峰氧化还原(E2)	叔戊基过氧化氢(LUPEROX TAH 85)	0.64	0.0186
	异抗坏血酸	0.3200	0.0093
	DMEAO	0.16	0.0047
	七水合硫酸亚铁	0.0032	0.0001
	水	32.00	0.9303
总计		3439.80	100.00

[0397] 方法

[0398] 1. 单体预乳液制备:

[0399] 首先,从部分B2的所有成分制备预混物。在该阶段需要缓慢搅拌以避免形成泡沫。一旦均匀,便在室温和剧烈搅拌下加入单体(部分B1)并搅拌20分钟。介质变成白色液体。

[0400] 2. 胶乳制备:

[0401] 将部分A1的成分装入配备有回流冷凝器、温度计、机械搅拌、两个计量泵和氮气喷射的6L反应器中,并在适度搅拌下将反应器加热至80℃。

[0402] 然后将稳定的单体预乳液(由部分B1和B2得到)和引发剂溶液(预混物部分C)通过两个不同的管线以恒定速率经180分钟在80℃和搅拌(每分钟120-150转)下加入反应器中。一旦单体添加完成,便加入部分D1并将混合物在80℃下保持1小时以达到完全转化。

[0403] 然后将氧化还原包(部分E)加入反应器中以尽可能地降低树脂中游离单体的水平,然后将混合物保持另外1小时。在此阶段,可以设想最终胶乳的后中和会改善胶乳的稳定性并/或增加胶乳的粘度。

[0404] 然后将反应器缓慢冷却至40℃并过滤以收集所得胶乳乳液。最终胶乳的非挥发物含量(“NVC”)为34-35%(1g/30min/180℃)。所得胶乳乳液被称为实施例6,试验1。以类似方式使用甲基丙烯酸甲酯代替CHMA制备另外的胶乳(实施例6,试验2)。

[0405] 实施例7:制备不含苯乙烯的胶乳

[0406] 使用实施例6所述的方法和成分制备另外的胶乳乳液,其中用于试验1-4中每一个的单体预混物部分B1的组成如下表4中所示。在其他方面,所用的方法和材料与实施例6中相同。每种胶乳的测量的T<sub>g</sub>值也在表4中提供。下表4中所示的所有分量均为重量份。

[0407] 表4

实施例7的胶乳	试验1	试验2	试验3	试验4
单体预混物部分B1				Veova 9
MMA (甲基丙烯酸甲酯)		30		
CHMA	34.83		41.7	
Veova 9				34.83
[0408] 丙烯酸乙酯 (EA)	31.13	34.7	22	31.13
丙烯酸 (AA)	9.96	15	11.11	9.96
甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)	9.02	10.3	10.19	9.02
1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯 (BDDMA)	15.06	10	15	15.06
T <sub>g</sub> 范围 (DSC) °C	60-65	60-65	85-90	55-60

[0409] 实施例8:制备不含苯乙烯的酸官能丙烯酸类

[0410] 该制剂在一些涂料组合物中用作添加剂以改善基材润湿性能。

[0411] 在单体预混合容器中制备647.22份冰丙烯酸 (GAA)、359.5份丙烯酸乙酯 (EA)、431.28份甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、436.26份丁基溶纤剂和48.29份去离子水的预混物。在另一个容器中,制备86.34份来自Arkema的LUPEROX™26引发剂和240份丁基溶纤剂的引发剂预混物。向配备有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力以及惰性气体覆盖层的反应容器中加入512.75份丁基溶纤剂和25.15份去离子水。在搅拌和惰性覆盖层的情况下,将反应容器加热至97-102℃,发生回流。一旦在该温度范围内,便加入13.40份LUPEROX 26引发剂。加入引发剂后5分钟,经3小时将单体预混物和引发剂预混物同时加入反应容器中,同时保持温度范围为97-102℃并回流,根据需要进行冷却。使各成分反应另外2小时。如果在该阶段未实现单体转化,则可经1小时将另外的引发剂预混物加入容器中,保持温度范围为97℃-102℃。加入第二引发剂预混物后60分钟,在搅拌下将反应容器冷却至低于60℃。该过程产生了固含量为~55.0%NVC的丙烯酸类乳化聚合物(即,丙烯酸类聚合物乳化剂),酸值为~300mg KOH/g树脂。

[0412] 实施例9:制备不含苯乙烯的酸官能丙烯酸类

[0413] 该制剂在一些涂料组合物中用作添加剂以改善基材润湿性能。

[0414] 在单体预混合容器中制备647.22份冰丙烯酸 (GAA)、359.5份丙烯酸乙酯 (EA)、431.28份甲基丙烯酸环己酯 (CHMA)、436.26份丁基溶纤剂和48.29份去离子水的预混物。在另一个容器中,制备86.34份来自Arkema的LUPEROX™26引发剂和240份丁基溶纤剂的引发剂预混物。向配备有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力以及惰性气体覆盖层的反应容器中加入512.75份丁基溶纤剂和25.15份去离子水。在搅拌和惰性覆盖层的情况下,将

反应容器加热至97-102℃,发生回流。一旦在该温度范围内,便加入13.40份LUPEROX 26引发剂。加入引发剂后5分钟,经3小时将单体预混物和引发剂预混物同时加入反应容器中,同时保持温度范围为97-102℃并回流,根据需要进行冷却。使各成分反应另外2小时。如果在该阶段未实现单体转化,则可经1小时将另外的引发剂预混物加入容器中,保持温度范围为97℃-102℃。加入第二引发剂预混物后60分钟,在搅拌下将反应容器冷却至低于60℃。

[0415] 该过程产生了固含量为~55.0%NVC的丙烯酸类乳化聚合物(即,丙烯酸类聚合物乳化剂),酸值为~300mg KOH/g树脂。

[0416] 实施例10-18:内部喷涂涂料组合物

[0417] 使用下表5中所示的成分和量,由实施例7,试验1-4的胶乳乳液制备实施例10-18所述的涂料组合物。以添加剂水平添加实施例8和9的丙烯酸类聚合物乳化剂以改善涂料在基材上的涂覆。将涂料组合物喷涂到铝制饮料容各器的内部,固化并评价。在搅拌下以表5中所示的顺序加入涂料组合物的成分。在添加之前将成分2和3预混合。根据需要加入成分7以获得期望的最终粘度。下表5中所示的所有分量均为重量份。

[0418] 表5

[0419] 内部喷涂涂料组合物

[0420]

喷涂		实施 例10	实施 例11	实施 例12	实施 例13	实施 例14	实施 例15	实施 例16	实施 例17	实施 例18
值得注意的“高”Tg单体		CHMA	CHMA	CHMA	MMA	MMA	CHMA	CHMA	VeoVa 9	VeoVa 9
胶乳Tg (°C)范围, DSC		60-65	60-65	60-65	60-65	60-65	80-90	80-90	55-60	55-60
交联剂		无	羟烷 基酰 胺 (Pri mid)	酚醛树脂	无	Primid	无	Primid	无	Primid
成分1	实施例7, 试验1的胶 乳	1500.0	1500.0	1500.0						
	实施例7, 试验2的胶 乳				1500.0	1500.0				
	实施例7, 试验3的胶 乳						1500.0	1500.0		

[0421]

	实施例7, 试验4的胶 乳								1540.0	1540.0
成分2	去离子水	900.0	900.0	940	1140.0	1140.0	930.0	930.0	1065.0	1065.0
成分3	DMEA	10.0	10.0	7.0	6.0	6.0	10.3	10.3	4.6	4.6
成分4	水混溶性 有机溶剂	349	349	149	3500	350	349	349	356.4	356.4
成分5	甲阶酚醛树 脂交联剂			66.0						
	Primid QM 1260交联 剂 (EMS)		92.0			92.0		91.0		92
成分6	实施例8的 丙烯酸类 乳化剂				41.0	41.0	33.0	33.0	33.0	33.0
	实施例9的 丙烯酸类 乳化剂	33.0	33.0	33.0						
成分7 环境温度下 使用ASTM #2杯的粘度 (以秒计)	DMEA	根据 需要	根据需 要	根据需 要	根据需 要	根据需 要	根据需 要	根据需 要	根据需 要	根据需 要
	40	40	37	48	48	40	40	38	38	

[0422] 使用典型的实验室条件和100-140mg/罐的干涂层重量(120mg/罐的干涂层重量目标)将表5的涂料组合物喷涂到33c1 (330毫升) 铝制饮料罐的内部,并通过来自Greenbank Technology Ltd.的燃气炉输送机以用于该应用的典型加热时间表在180℃至200℃ (在罐圆顶处测量) 下固化30至60秒。应用和膜性质如下表6所示。

[0423] 表6

[0424] 内部喷涂涂层性质

[0425]

	实施例 10	实施 例11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	对比例 C
值得注意的 “高”Tg单体	CHMA	CHMA	CHMA	MMA	MMA	CHMA 高Tg	CHMA 高Tg	VeoVa 9	VeoVa 9	CHMA
胶乳Tg °范 围, DSC	60-65	60-65	60-65	60-65	60-65	80-90	80-90	55-60	55-60	80-90
交联剂	无	Primid	酚醛树 脂	无	Primid	无	Primid	无	Primid	无
初始金属暴 露	< 1mA	< 1mA	< 1mA	< 1mA	< 1mA	< 1mA	< 1mA	< 1mA	< 1mA	1.3 mA
掉落损伤后 的金属暴露 (从初始)	>200 mA	0.5 mA	39.6 mA	>200 mA	0.3 mA	>200 mA	20.5 mA	>200 mA	2.6 mA	>200 mA
颈缩	未通过	通过	未通过	无数据	无数据	未通过	未通过	无数据	无数据	无数据
圆顶重整	未通过	通过	未通过	无数据	无数据	未通过	未通过	无数据	无数据	无数据
水巴氏杀菌	通过	通过	通过	未通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过
3%沸腾的柠 檬酸	通过	通过	通过	未通过	通过	通过	通过	未通过	通过	未通过

[0426] 表6中的数据说明使用Primid QM 1260交联剂允许产生不含苯乙烯的胶乳涂料组合物,所述组合物产生足够的柔韧性以用作铝制饮料罐的内部涂层。如实施例12所示,虽然相对于缺少交联剂的实施例10,使用甲阶酚醛树脂交联剂有助于改善掉落罐损伤,但使用甲阶酚醛树脂交联剂不能产生具有内部喷涂铝制饮料罐涂层可接受的柔韧性的不含苯乙烯的胶乳涂料组合物。

[0427] 表6还包括对比例C,其是美国公开No.2016/0009941的实施例6的复制,美国公开No.2016/0009941的实施例6是使用与其他实施例相同的溶剂包针对饮料罐内部喷涂应用而配制的。虽然对比例6在喷涂后表现出令人满意的初始金属暴露值,但涂层不具有柔韧性并且没有表现出任何有意义的掉落罐损伤抗性。因此,该涂料不适合用作饮料罐涂料。

[0428] 根据断裂伸长率测试方法,检测与实施例14所述类似的涂料组合物的断裂伸长率。(使用与实施例14的涂料配制物中应用的实施例7,试验2胶乳相同的所有单体制备检测样品中的胶乳,主要区别在于其包含15重量%的BDDMA,而不是10%重量的BDDMA,并且具有较低的酸值。)当通过拉伸伸长来检测样品时,其在屈服(yielding)之前表现出线性变形区域,然后在断裂之前进一步拉伸,如ASTM-D638-10中所定义。在没有进一步配制的情况下,

不能通过拉伸伸长来检测胶乳本身(即,没有配制)。例如,当在没有任何Primid QM1260交联剂的情况下检测类似于实施例14的配制物时,它太脆而不能被检测并且不能从离型纸上除去。没有Primid QM1260交联剂的样品的这种表示被认为柔韧性非常差,具有低的断裂伸长率。可以认为向样品中加入Primid交联剂赋予涂层机械强度和柔韧性,与胶乳反应以形成坚固的膜,除了通过拉伸伸长进行检测之外,该膜可以从离型纸上除去。类似于实施例14的上述完全配制的涂料组合物的拉伸断裂伸长率表现出5-10%的断裂伸长率,其达到或超过商业含苯乙烯的胶乳涂料标准品的拉伸断裂伸长率。

[0429] 本文中引用的所有专利、专利申请、和出版物(包括实施例中所使用的成分和原材料的产品说明手册、技术数据表以及材料安全数据表)以及电子可得材料的全部公开内容均通过引用并入本文犹如单独并入一样。给出上述详细的说明和实施例仅仅为了清楚理解。不应从中理解不必要的限制。本发明并不局限于所表明和所描述的精确细节,因为对于本领域技术人员来说明显的变化将包含在权利要求所限定的本发明的范围内。在一些实施方式中,在不存在本文未特别公开的任何要素的情况下,本文所示例性公开的本发明可适当地实施。