



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1639286 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 03805563.5  
(22) 申请日 2003.03.07  
(30) 优先权数据  
60/362,771 2002.03.08 US  
(85) PCT申请进入国家阶段日  
2004.09.08  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/US2003/006889 2003.03.07  
(87) PCT申请的公布数据  
W02003/076530 EN 2003.09.18  
(73) 专利权人 瓦尔斯帕供应公司  
地址 美国明尼苏达州  
(72) 发明人 D·G·温德 R·M·奥布里恩  
R·H·埃文斯  
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001  
代理人 邹雪梅 段晓玲  
(51) Int. Cl.  
C09D 201/00 (2006.01)  
C09D 4/06 (2006.01)  
C09D 163/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 4751256 A, 1988.06.14, 全文.  
CN 1249775 A, 2000.04.05, 全文.  
US 4476262 A, 1984.10.09, 全文.  
CN 1255935 A, 2000.06.07, 说明书第 3 -  
16、20 - 42 页.  
US 4458040 A, 1984.07.03, 全文.  
审查员 袁海宾

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称  
具有低挥发性有机化合物含量的涂料

(57) 摘要  
本发明提供了制备包括环氧丙烯酸酯树脂和聚合反应性稀释剂的水分散体的水性涂料组合物的方法。该水性涂料组合物优选具有不高于 0.4 千克 /1L 固体的挥发性有机化合物含量。

1. 一种制备涂料组合物的方法,包括下列步骤:  
将环氧材料、反应性稀释剂、和丙烯酸系树脂共混;  
让该环氧材料与该丙烯酸系树脂反应,形成环氧丙烯酸酯树脂;  
将反应性稀释剂和环氧丙烯酸酯树脂分散在水中;和  
让该反应性稀释剂聚合,其中所形成的水性涂料组合物具有不超过0.4千克/L固体的挥发性有机化合物含量;  
其中所述环氧材料是含环氧基的树脂或化合物;  
所述反应性稀释剂选自乙烯系化合物、丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、丙烯酸酰胺类和丙烯腈类化合物,所述乙烯系化合物选自苯乙烯、醋酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯;  
所述丙烯酸系树脂选自具有含至少一个侧挂或末端羧酸结构部分的聚合物骨架的聚合物。
2. 权利要求1的方法,其中该环氧材料包括双酚A的二缩水甘油醚。
3. 权利要求1的方法,其中环氧材料的数均分子量为350-6,000。
4. 权利要求1的方法,其中环氧材料的数均分子量为1,500-4,000。
5. 权利要求1的方法,其中反应性稀释剂选自丙烯酸乙酯、丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-羟乙基酯、聚(乙二醇)丙烯酸酯、丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸2-羟乙基酯、聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯、聚(丙二醇)甲基丙烯酸酯、苯乙烯、醋酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯酰胺和丙烯腈。
6. 权利要求1的方法,其中反应性稀释剂包括丙烯酸丁酯和苯乙烯。
7. 权利要求1的方法,其中反应性稀释剂包括丙烯酸丁酯。
8. 权利要求1的方法,其中用于形成所述丙烯酸系树脂的含羧酸的单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、巴豆酸、马来酸和衣康酸。
9. 权利要求1的方法,所述丙烯酸系树脂选自具有含至少一个侧挂或末端羧酸结构部分的聚合物骨架的共聚物。
10. 权利要求1的方法,其中丙烯酸系树脂使用丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸乙酯形成。
11. 权利要求1的方法,其中该组合物进一步包括引发剂。
12. 权利要求11的方法,其中引发剂选自过氧化物、过硫酸盐、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、偶氮链烷烃、紫外线光引发剂和可见光引发剂。
13. 权利要求11的方法,其中引发剂选自过氧化苯甲酰、叔丁基氢过氧化物、过硫酸铵、肼、亚硫酸铵、碱金属亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、偏亚硫酸氢盐、连二亚硫酸盐、和它们的混合物。
14. 权利要求11的方法,其中引发剂包括苯偶姻和过氧化氢。
15. 权利要求1的方法,其中涂料组合物的挥发性有机化合物含量不高于0.3kg/L固体。
16. 权利要求1的方法,其中涂料组合物的挥发性有机化合物含量不高于0.2kg/L固体。
17. 权利要求1的方法,其中涂料组合物的挥发性有机化合物含量不高于0.1kg/L固

体。

18. 权利要求 1 的方法,其中涂料组合物基本不含甲醛。

19. 权利要求 9 的方法,其中用于形成所述丙烯酸系树脂的共聚单体选自丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、苯乙烯、醋酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-羟乙基酯、聚(乙二醇)丙烯酸酯、丙烯酸酯异冰片基酯、丙烯酰胺和丙烯腈。

20. 一种涂布基材的方法,包括下列步骤:

将根据权利要求 1 的方法制备的涂料施涂在基材上;和  
将涂层硬化。

21. 权利要求 20 的方法,其中基材是金属。

22. 权利要求 20 的方法,其中基材是容器的一部分。

23. 一种用根据权利要求 1-19 中任一项的方法制备的涂料组合物,包括:

环氧丙烯酸酯树脂和聚合了的反应性稀释剂的水分散体,其中该涂料组合物具有不高于 0.4 千克/L 固体的挥发性有机化合物含量。

24. 用根据权利要求 1 的方法制备的涂料组合物涂布的基材。

## 具有低挥发性有机化合物含量的涂料

[0001] 本申请要求 2002 年 3 月 8 日提交的 U. S. 临时申请 No. 60/362, 771 的权益, 该申请在本文整体引入供参考。

### 背景技术

[0002] 水性涂料可以用来涂布容器的内部, 以满足各种产品最终用途的应用要求。例如, 用于啤酒和饮料和其它清洁马口铁罐的涂料应满足严格的要求比如粘合力, 沸水试验, 甑馏, 抗发白性等等。为了满足这些要求, 大多数容器涂料使用固化树脂。这些固化树脂, 比如蜜胺甲醛聚合物等在焙烤周期中将挥发性有机化合物 (VOC) 释放到大气中。正常地测量为了增进基材润湿、流动特性等而常在水性涂料中使用的除了溶剂以外的这些 VOC, 以便进行 VOC 测定。

[0003] 已经进行了几种尝试, 目的是配制在固化过程中不会将大量 VOC 引入到环境中的涂料。然而, 令人遗憾的是, 大多数这些尝试获得了不能令人满意的涂层制品。例如, 通过真空汽提水溶液去除或减少 VOC 的方法导致了起泡或涂层不均匀的基材。

[0004] 从上文可以了解到, 本领域需要的是具有降低的 VOC 含量, 以及生产令人满意地满足时常严格的最终应用要求的涂层容器的能力的涂料组合物。

### [0005] 综述

[0006] 在一个实施方案中, 本发明涉及制备可用于涂布容器内部的水性组合物的方法。该方法包括将环氧材料, 反应性稀释剂, 和丙烯酸系树脂共混; 以及让该环氧材料与该两丙烯酸系树脂反应。优选将由环氧材料和丙烯酸系树脂的反应形成的环氧丙烯酸酯树脂, 以及该反应性稀释剂分散在水中。该反应性稀释剂然后在环氧丙烯酸酯的存在下聚合, 形成在本发明的方法中使用的涂料组合物。令人惊讶的是, 本发明公开的水性涂料组合物对环境无害, 并且优选具有不超过 0.4 千克 /1L 固体的挥发性有机化合物含量。

[0007] 本发明的另一个好处是涂料组合物基本上不含甲醛。

### [0008] 示例性实施方案的详细描述

[0009] 在一个实施方案中, 本发明提供了制备具有降低的 VOC 含量的水性涂料组合物的方法。本文使用的“挥发性的有机化合物”(“VOC”)是指参与大气光化学反应的任何碳的化合物, 不包括一氧化碳, 二氧化碳, 碳酸, 金属碳化物或碳酸盐和碳酸铵在内。典型地, 挥发性有机化合物具有等于或大于 0.1 毫米汞柱的蒸气压。本文使用的“挥发性有机化合物含量”(“VOC 含量”)是指 VOC 的重量 / 涂料固体的体积, 例如作为千克 (kg) VOC/L 来报道。优选地, 该涂料适于涂布容器的内部, 并且具有不高于 0.4kg/L 固体的挥发性有机化合物含量。更优选, 本发明的水性组合物具有不高于 0.3kg/L 固体的挥发性有机化合物含量, 更优选不高于 0.2kg/L 固体的挥发性有机化合物含量, 和最优选不高于 0.1kg/L 固体的挥发性有机化合物含量。所需的本发明的涂料组合物的挥发性有机化合物含量可以通过仔细选择所用组分和 / 或用于生产组合物的反应顺序来调节。

[0010] 在一个实施方案中, 本发明提供了制备水性涂料组合物的方法, 包括: 提供环氧材料, 反应性稀释剂和丙烯酸系树脂; 和将它们一起共混。该方法包括让该环氧材料与丙烯酸

系树脂反应。优选进一步将该环氧丙烯酸酯（例如由该环氧材料和该丙烯酸系树脂的反应形成）和该反应性稀释剂分散在水中。该反应性稀释剂然后优选在该环氧丙烯酸酯的存在下聚合，形成具有所需低挥发性有机化合物含量的本发明的涂料组合物。

[0011] 在本发明中使用的“环氧材料”包括含环氧基的树脂或化合物。本发明的环氧材料可以通过各种方法，例如通过二羟基化合物和表氯醇的缩合来制备。可用于本发明的典型的二羟基化合物包括二酚类和二元醇。目前优选的二羟基化合物是双酚 A。

[0012] 适用于本发明的环氧材料可以按照已知的工序，包括在美国专利 4, 446, 258 (Chu 等人) 和 4, 476, 262 (Chu 等人) 中所述的那些来制备。

[0013] 该环氧材料可以部分地通过它的环氧当量重量 (EEW) 来描述。当为了制备本发明的涂料组合物而决定所要加到本发明的组合物中的其它成分的量时，如果知道特定环氧材料的 EEW 常常是有益的。例如，可使用比如以 EPON 828, 1001, 1007, 1009 的商品名称从得克萨斯州休斯敦的 Resolution Performance Products 买到的商购环氧材料。这些环氧材料可以具有不同的 EEW，需要在使用之前进行调节。为了获得所需 EEW 的环氧材料的调节可以通过添加二羟基化合物，例如双酚 A 来完成。在本发明中用于调节 EEW 的双酚 A 的量取决于所需的 EEW。优选的 EEW 是至少 1, 600，更优选至少 2, 500。优选的 EEW 是至多 3, 800，更优选至多 3, 200。目前优选的环氧材料是双酚 A 的二缩水甘油醚，例如 Epon 1009F。

[0014] 商购环氧材料可以包含双环氧化物，单环氧化物和不含环氧基的芳族聚醚的混合物。优选的环氧材料是具有至少 350，更优选至少 1, 000，最优选至少 1, 500 的数均分子量 ( $M_n$ ) 的芳族聚醚。优选的环氧材料是具有至多 6, 000，更优选至多 4, 500，和最优选至多 4, 000 的数均分子量 ( $M_n$ ) 的芳族聚醚。

[0015] 环氧材料的调节可以合适地包括分子量的提高。典型地，分子量的提高可以通过使用催化剂来增强。可用于本发明的环氧材料的分子量提高的典型催化剂包括胺类，氢氧化物（例如，氢氧化钾），磷盐等。目前优选的催化剂是胺催化剂。可用于本发明的胺催化剂优选以可充分地促进所需缩合反应，例如在双酚 A 和低环氧当量重量环氧化物，例如 EPON828 之间的缩合反应的量存在。

[0016] 对于本发明来说，叔胺是优选的。典型地，适用于增强反应的叔胺包括，例如，二甲基乙醇胺，二甲基苄基胺，三甲胺，三丁基胺等。用于本发明的叔胺的量优选是至少 0. 05wt% 和更优选至少 0. 1wt%，基于环氧组分的重量。用于本发明的叔胺优选是至多 0. 3wt%，更优选至多 0. 25wt%，和最优选至多 0. 2wt%，基于环氧组分的重量。目前优选的叔胺是三丁基胺。

[0017] 反应性稀释剂优选与环氧材料共混。在本发明中使用的“反应性稀释剂”涉及在计划的共混条件下基本上不与环氧树脂或可以存在于例如丙烯酸系树脂上的任何羧酸结构部分反应的单体和低聚物。可用于本发明的反应性稀释剂也能够与环氧丙烯酸酯，或与可以任选存在于例如丙烯酸系树脂上的不饱和结构部分反应，从而形成被描述为互穿网络的聚合物。适用于本发明的反应性稀释剂优选包括自由基反应性单体和低聚物。可以使用少量的能够与环氧树脂进行反应的反应性稀释剂（例如，羟基单体比如甲基丙烯酸 2-羟乙酯，酰胺单体比如丙烯酰胺，和 N-羟甲基单体比如 N-羟甲基丙烯酰胺）。可用于本发明的反应性稀释剂包括，例如，乙烯系化合物，丙烯酸酯化合物，甲基丙烯酸酯化合物，丙烯酰胺类，丙烯腈类等等。

[0018] 可用于制备反应性稀释剂的适合乙烯系化合物包括例如乙烯基甲苯, 醋酸乙烯酯, 氯乙烯, 偏二氯乙烯, 苯乙烯, 取代的苯乙烯等。

[0019] 适合的丙烯酸酯化合物包括丙烯酸丁酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸 2- 乙基己基酯, 丙烯酸异丁酯, 丙烯酸特丁基酯, 丙烯酸甲酯, 丙烯酸 2- 羟乙基酯, 聚(乙二醇)丙烯酸酯, 丙烯酸异冰片基酯, 以及它们的混合物。

[0020] 适合的甲基丙烯酸酯化合物包括例如甲基丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸异丁酯, 甲基丙烯酸 2- 羟乙基酯, 聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯, 聚(丙二醇)甲基丙烯酸酯, 以及它们的混合物。

[0021] 该反应性稀释剂优选用作溶剂或用于降低反应剂共混物的粘度。目前优选的反应性稀释剂包括苯乙烯和丙烯酸丁酯。使用一种或多种反应性稀释剂作为“溶剂”使得在加工过程中不需要引入大量的其它助溶剂(比如丁醇)或减少了这些助溶剂的需要量。

[0022] 各种各样的助溶剂适于在本发明中使用。然而, 正如前面提到的那样, 助溶剂的使用可以有助于形成不希望有的高含量挥发性有机化合物, 使得必须进行脱除或回收。优选的是, 仔细选择可用于本发明的助溶剂, 以提供具有低挥发性有机化合物含量的涂料组合物。对本发明有用的典型助溶剂包括有机材料, 比如二甲苯, 甲苯, 丁醇, 2- 丁氧基乙醇, 戊醇, 和 2- 己氧基乙醇。本发明优选的助溶剂包括 2- 己氧基乙醇(己基溶纤剂), 戊醇等。助溶剂在本发明中可用于例如增强反应性稀释剂的溶解和 / 或改进反应性稀释剂作为其它成分的溶剂的性能。

[0023] 适用于本发明的优选的丙烯酸系树脂包括具有含至少一个侧挂或末端羧酸结构部分的聚合物骨架的聚合物和共聚物。

[0024] 用于形成丙烯酸系树脂的适合的含羧酸的单体包括例如丙烯酸, 甲基丙烯酸, 富马酸, 巴豆酸, 马来酸, 衣康酸等等。

[0025] 适合用于形成丙烯酸系树脂的任选的共聚单体包括例如丙烯酸乙酯, 丙烯酸甲酯, 丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸丁酯, 苯乙烯, 取代的苯乙烯, 乙烯基甲苯, 醋酸乙烯酯, 氯乙烯, 偏二氯乙烯, 丙烯酰胺, 丙烯腈, 丙烯酸 2- 乙基己基酯, 丙烯酸异丁酯, 丙烯酸叔丁酯, 丙烯酸 2- 羟乙基酯, 聚(乙二醇)丙烯酸酯, 丙烯酸酯异冰片基酯等。

[0026] 在某些应用中, 在形成丙烯酸系树脂中可以有利地引入自交联单体。这种自交联单体包括例如 N- 羟甲基丙烯酰胺, N- 异丁氧基丙烯酰胺, 和它们的混合物。目前优选的丙烯酸系树脂包括丙烯酸, 丙烯酸乙酯和苯乙烯单体的反应产物。

[0027] 适用于本发明的丙烯酸系树脂优选具有至少 2,000 和更优选至少 3,000 的数均分子量。适用于本发明的丙烯酸系树脂优选具有至多 10,000, 更优选至多 7,000, 最优选至多 5,000 的数均分子量。丙烯酸系树脂的酸值优选是至少 250, 更优选至少 300, 最优选至少 350。丙烯酸树脂的酸值优选是至多 420。

[0028] 优选, 将丙烯酸树脂预形成, 然后与环氧材料和反应性稀释剂共混。

[0029] 本发明的环氧丙烯酸酯树脂优选通过环氧材料和丙烯酸系树脂的反应来制备。该反应可以用胺来促进。叔胺是目前优选的。胺的用量可以变化很大。优选使用至少 0.1wt%, 更优选至少 0.3wt% 的胺, 基于环氧材料和丙烯酸树脂的总重量。优选地, 使用不高于 10wt% 的胺, 基于环氧材料和丙烯酸树脂的总重量。可用于促进该反应的适合的叔胺

包括例如二甲基乙醇胺,二甲基苄基胺,三甲胺,三丁基胺等。目前优选的叔胺是二甲基乙醇胺。

[0030] 本发明的环氧丙烯酸酯和反应性稀释剂优选被分散在水中。不希望受理论的制约,该分散据信可得到由以上产生环氧丙烯酸酯的反应得到的离子组分的帮助。可分散于水中的环氧丙烯酸酯和反应性稀释剂的最大量据信受到离子组分的选择和浓度的限制。

[0031] 本发明的反应性稀释剂然后在该环氧丙烯酸酯的存在下聚合,形成本发明的涂料组合物。优选,该聚合可以通过使用适合的引发剂来完成。可用于该聚合的引发剂(例如自由基引发剂)可以是无机或有机引发剂。适合的引发剂包括例如过氧化物,过硫酸盐,亚硫酸盐,亚硫酸氢盐,偶氮链烷烃,和紫外线或可见光引发剂。可以另外或替代地使用其它引发剂。典型的过氧化物包括例如过氧化苯甲酰,和叔丁基氢过氧化物。典型的过硫酸盐包括例如过硫酸铵及其它碱金属过硫酸盐。碱金属过硫酸盐可以与适合的还原剂比如肼,铵或碱金属亚硫酸盐,亚硫酸氢盐,偏亚硫酸氢盐或连二亚硫酸盐(hydrosulfite)结合使用。在一个优选的实施方案中,苯偶姻和过氧化氢的组合适合用作引发剂和可以引入用于反应性稀释剂的聚合。合适地,对本发明有用的该引发剂以足够有效聚合反应性稀释剂的量存在。引发剂的用量优选是至少 0.5wt% 和更优选至少 1wt%,基于反应性稀释剂的重量。引发剂的用量优选是至多 3wt%,更优选至多 2.5wt%,和最优选至多 2wt%,基于反应性稀释剂的重量。

[0032] 任选地,将反应性稀释剂和 / 或引发剂进一步加入到该分散体中,例如为了进一步促进反应性稀释剂的聚合。

[0033] 另外,根据需要可以添加水,胺类,和 / 或助溶剂,以便形成最终涂料组合物。

[0034] 本发明的涂料组合物的挥发性有机化合物含量令人惊奇地低。优选,该挥发性有机化合物含量不高于 0.4kg/L 固体。据信,该低 VOC 含量可归因于使用反应性稀释剂作为溶剂,使用显著更少量的可增加 VOC 的其它助溶剂,以及在涂料组合物的制备中使用的新方法原料组合。

[0035] 在某些实施方案中,本发明的涂料组合物大体上不含甲醛。在优选的实施方案中,本发明的涂料组合物基本上不含甲醛,更优选基本上完全不含甲醛,最优选完全不含甲醛。本发明的涂料组合物优选不包括酚醛树脂和 / 或蜜胺。典型地,酚醛树脂和 / 或蜜胺在涂料组合物中用作交联剂。酚醛树脂或蜜胺的不存在据信可有助于使涂料组合物大体上不含甲醛。

[0036] 术语“大体上不含甲醛”是指本发明的组合物被不超过 1wt% 的甲醛污染,或由于固化而释放的甲醛量不超过 1wt%。术语“基本不含甲醛”是指本发明的组合物被不超过 0.5wt% 的甲醛污染,或由于固化而释放的甲醛量不超过 0.5wt%。术语“基本上完全不含甲醛”是指本发明的组合物被不超过 0.25wt% 的甲醛污染,或由于固化而释放的甲醛量不超过 0.25wt%。术语“完全不含甲醛”是指本发明的组合物被不超过百万分之 5(ppm) 的甲醛污染,或由于固化而释放的甲醛量不超过百万分之 5(ppm)。

[0037] 本发明的涂料组合物优选用于涂布包装基材的内部。该涂料可以用多种方法来施涂。典型的施涂方法包括平板涂漆法,卷材涂漆法,辊涂,喷涂等等。在典型的辊涂方法中,涂布之前的包装基材优选是平坦的金属基材。该平坦的金属(例如,铝)然后可以送入烘箱,以挥发或去除溶剂和硬化该涂层。

[0038] 平板涂漆法可以是金属平板（一般  $1\text{m}^2$  大小）的直接辊涂。涂覆后的金属板然后可以进给强制通风炉，煤气加热烤炉，或任何适合的加热炉，以便去除溶剂。可供选择的是（或另外），板可以送入真空室，以便去除溶剂。其他平板涂漆法也可以使用，并且可以根据设备和加工能力来选择。

[0039] 适合的卷材涂漆法优选包括在连续的金属卷材上用逆向辊涂法施涂涂料组合物。当需要去除溶剂和硬化该涂层时，该连续金属卷材然后可以送入高速煤气加热烤炉。炉的温度可以取决于涂漆工艺的速度，热传递条件和 / 或为了获得所需涂层的固化的其它因素。

[0040] 喷涂包括将涂层组合物引入到预制包装容器的内部。适于喷涂的典型的预制包装容器包括食品罐、啤酒和饮料容器，药瓶等。喷涂优选采用能够均匀地涂布预制包装容器内部的喷嘴。喷涂的预制容器然后进行加热，以便去除残留溶剂和硬化该涂层。

[0041] 对于平板，涂覆后的包装基材然后可以例如通过模冲，拉制，机械加工，或通过本领域已知的任何其它方法成形为包装物（或包装物的一部分）。如果需要的话，还可以进行焊边。典型的成型方法包括拉伸 - 重拉伸 (DRD)，拉伸和轧平 (D&I) 等。

[0042] 根据需要，该涂覆后和成型的基材然后优选用于包装食品，啤酒或饮料，药品，或其它成分。

## 实施例

[0043] 以下实施例提供用来帮助理解本发明，但它们不被认为是对本发明的范围的限制。除非另有规定，所有份和百分率按重量计。

[0044] 试验方法

[0045] 附着力

[0046] 进行附着力测试，以评价涂层是否粘附于金属基材。使用以 SCOTCH610 的商品名购自明尼苏达州圣保罗市的 Minnesota Mining and Manufacturing (3M) 的胶带，按照 ASTM D 3359- 试验方法 B 进行附着力试验。使用如以下讨论的适当的评级标准来表示破坏的程度。

[0047] 抗发白性

[0048] 抗发白性衡量涂层耐受不同溶液的攻击的能力。典型地，它通过吸收到涂层中的水量来测定。当涂层基材吸收水时，它通常是浑浊的或外表变白。用如下所述的分级标准目测发白。

[0049] 评级标准

[0050] 所使用的评级标准 :0-10, 其中“0”是完全破坏和“10”无破坏。对于发白试验，“10”的评级表示涂膜无发白，“0”表示涂膜完全发白等。对于附着力试验，“10”的评级表示由于附着力无破坏，“9”的评级表示罐的 90% 能够保持粘附，以及“8”的评级表示罐的 80% 能够保持粘附等等。

[0051] 耐损伤性

[0052] 耐损伤性衡量涂覆后容器在接触各种溶液和条件之后抗龟裂的能力。通过经由电解质溶液通入电流来测量裂缝的存在。在涂覆的容器中装入电解质溶液，记录能够通过该容器的电流的量。在进行初始测量之后，罐从规定高度下降到一斜面，以模拟落下。再次测

量能够通过该容器的电流。如果没有损伤,没有电流通过该容器。评价平均 5 个容器。它按初始条件(暴露之前)和最终条件(暴露之后)的比率来计算。具有 0 的平均评级的容器没有损伤,而具有 2 的平均评级的容器具有损伤,使得平均 2 毫伏的电流通过。

[0053] 实施例 1:丙烯酸系树脂的制备

物料	重量份
水	2.3
戊醇	23.8
己基溶纤剂	1.6
冰丙烯酸	19.1
丙烯酸乙酯	9.1
苯乙烯单体	17.2
过氧化苯甲酰	3.8
丙烯酸丁酯	23.1

[0055] 将去离子水,伯戊醇(可从 Dow Chemical 获得)和乙二醇己醚(己基溶纤剂,可从 Dow Chemical 获得)加入到安装了搅拌器、回流冷凝器、温度计、加料漏斗和氮进口的 2L 玻璃反应器内。起动氮气流,并将反应器加热到 100°C。经 2 小时的时间内添加丙烯酸(可从 Celanese Chemicals 获得),丙烯酸乙酯(可从 Celanese Chemicals 获得),苯乙烯(可从 Dow Chemical 获得),和过氧化苯甲酰(可从 Laporte Companies 获得)的预混合料,反应器的温度保持不变达 2 小时。然后去掉热源和氮气层,并且将批料冷却。添加丙烯酸丁酯(可从 Dow Chemical 获得)。

[0056] 所得丙烯酸系树脂具有 48% 的固体含量,300 的酸值,和 3.5 帕斯卡·秒的粘度。

[0057] 实施例 2:环氧丙烯酸酯分散体的制备

物料	重量份
DGEBA	16.9
己基溶纤剂	1.9
丙烯酸丁酯	0.6
[0058] 苯乙烯单体	6.3
丙烯酸系树脂(实施例 1)	15.7
二甲醇胺	1.8
去离子水	56.6
苯偶姻(Practical)	0.1
过氧化氢	0.1

[0059] 将双酚 A 的二缩水甘油醚 (Epon 1009F [DGEBA], 可从得克萨斯州休斯敦的 Resolution Performance Products 获得) 和乙二醇己醚加入到适合的安装了搅拌器, 回流冷凝器, 温度计, 加料漏斗和氮进口的 2L 反应器内。起动氮气流, 加热到 150°C, 并且在搅拌下保持温度恒定, 直到全部加料熔化为止。在恒温下添加丙烯酸丁酯和苯乙烯。然后, 在保持 115 的最低温度的同时, 添加实施例 1 的丙烯酸系树脂。用 10 分钟添加二甲基乙醇胺 (从 Dow Chemical 获得的二甲氨基乙醇), 反应在 110°C 下保持 60 分钟。在强力搅拌下用 90 分钟的时间添加去离子水。

[0060] 将反应的温度调节到 75°C。添加苯偶姻 (可从 Eastman Chemical 获得) 以及可从 FMC 获得的 35% 过氧化氢, 用去离子水冲洗。在放热峰之后, 将该分散体在 85°C 下保持 2 小时, 然后过滤到适合的容器内。该分散体具有 35.7% 的固体含量, 在 6.5 的 pH 下 0.5 帕斯卡·秒的粘度。

[0061] 实施例 3: 涂料组合物的制备

[0062]

物料	重量份
环氧丙烯酸酯分散体(实施例 2)	54.3
去离子水	41.9
二甲基氨基乙醇	0.1
丁基溶纤剂	2.5
伯戊醇	1.2

[0063] 将实施例 2 的涂料分散体加入到不锈钢容器内。在搅拌下按序地缓慢添加去离子水, 二甲基乙醇胺, 乙二醇单丁醚 (Eastman EB, 可从 Eastman Chemical 获得) 和伯戊醇。将该批料持续搅拌 60 分钟。该涂料组合物具有 16 秒的粘度 (使用 #4 福特杯) 和 19% 的

固体含量。

[0064] 实施例 4 :对比涂料组合物

[0065] 按照在 U. S. 专利 No. 4, 476, 262(Chu 等人) 中公开的实施例制备水性涂料组合物。对该涂料组合物取样, 并如在 ASTM 2369-86 中所述测试挥发性有机化合物含量。

[0066] 类似地, 对实施例 3 的涂料组合物取样, 并测试 VOC 含量。

[0067] 表 4 列举了在实施例 3 和 4 中获得的 VOC 含量。

[0068]

实施例编号	材料 (kg)	溶剂 (kg)	VOC 含量 (kg/L 固体)
3	71.98	25.83	0.29
4	68.83	47.41	0.62

[0069] 实施例 5 :涂料配制剂的性能评价的试验规程

[0070] 使用 (以时间计的) 规程评价该涂料。在该规程中, 将制成的罐涂覆, 在不同的金属峰温度 (PMT) 固化: 比如 190°C 下 60 秒钟和 205°C 下 75 秒钟。然后让该制成的罐处于如下表中所述的不同条件下。将去离子水和其它装料引入到该制成的罐内, 达到半充满水平。对该涂覆的罐 (介质) 评价发白和附着力。按照试验条件, 如下所示评价不同填充水平的罐: 被液体装料覆盖的部分 (上侧壁, 下侧壁, 圆底); 和接触蒸汽的部分 (上侧壁, 下侧壁)。在典型的 11cm 高的制成的罐中, “上侧壁” 涉及从罐底部往上 7-10cm 的高度; “下侧壁” 表示从罐底部往上 2-5cm 的高度。“圆底” 是罐底部的中心部分。条件包括在下表中:

[0071]

试验号	名称	液体装料	温度 (°C)	时间 (min)
1	巴氏灭菌法	水	80	45
2	沸水	水	100	15
3	热装罐试验	水	90	30
4	TR-1	磷酸三钠	100	15
5	Joy	洗碟剂	85	10
6	Gatorade 热装罐	Gatorade	90	30

[0072] 下面的表包括了由涂层罐的评价获得的结果。评价涂层罐的抗发白性和附着力。

[0073]

表6A						
涂层罐的发白/附着力的评价						
实施例	涂层量	水			蒸汽	
		Up-SW	Lo-SW	圆底	Up-SW	Lo-SW
巴氏灭菌法						
3	啤酒	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	软饮料	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	难贮存物	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
对照物	啤酒	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	软饮料	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	难贮存物	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
沸水						
3	啤酒	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	软饮料	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	难贮存物	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
对照物	啤酒	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	软饮料	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	难贮存物	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
热装罐试验						
3	啤酒	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	软饮料	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	难贮存物	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
对照物	啤酒	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	软饮料	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	难贮存物	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
TR-1						
3	啤酒	10/10	10/10	10/10*	10/10	10/10
	软饮料	10/10	10/10	10/10*	10/10	10/10
	难贮存物	10/10	10/10	10/10*	10/10	10/10

[0074]

对照物	啤酒	10/10	10/10	9-10/10	10/10	10/10
	软饮料	10/10	10/10	9-10/10	10/10	10/10
	难贮存物	10/10	10/10	9-10/10	10/10	10/10
Joy 试验						
3	啤酒	10/10	10/10	10/10*	10/10	10/10
	软饮料	10/10	10/10	10/10*	10/10	10/10
	难贮存物	10/10	10/10	10/10*	10/10	10/10
对照物	啤酒	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	软饮料	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	难贮存物	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10

[0075] \* 在圆底上有处理斑点

[0076] Up-SW : 罐的上侧壁 ; Lo-SW : 罐的下侧壁

[0077] 10/10 : 10 发白 / 10 附着力

[0078] 评价用于不同目的装料比如啤酒、软饮料和难贮存物 (hard-to-hold) 的涂膜量。啤酒的涂膜量是 90-115mg/ 罐 ; 软饮料的涂膜量是 115-145mg/ 罐 ; 以及难贮存物的涂膜量是 145-185mg/ 罐。“难贮存物 (hard-to-hold)”用来表示需要较厚的涂膜量来保持在罐内的装料, 比如 Gatorade (给他力), 牛奶巧克力, 果汁, 等渗压饮料等。

[0079] 下表列举了涂层罐的附着力和耐损伤性的评价结果。

[0080]

表 6B					
涂覆后罐的耐损伤性和附着力的评价					
样品	涂膜量	附着力			损伤
		Up-SW	Lo-SW	圆底	A/B
Gatorade (给他力) 热装罐试验					
3	HTH	10	10	10	1.6
	软饮料	10	10	10	2.8
对照物	HTH	10	10	10	1.8
	软饮料	10	10	10	4.2

[0081] HTH(2) - 在 205°C 下干燥 75 秒钟的难贮存物

[0082] 损坏性评价 A/B - 初始金属暴露 / 试验后的金属暴露

[0083] 以上数据说明, 本发明的涂料能够获得目前商品涂料的预期性能标准, 但具有减少的 VOC 含量和不含甲醛。

[0084] 在这样描述了本发明的优选实施方案之后, 本领域的那些技术人员很容易认识

到,这里的教导可以应用于在所附权利要求书范围内的一些其它实施方案。所有专利、专利文件和出版物的全部公开内容在本文引入供参考,就好比独立的并入一样。