



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102712728 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201080052557. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 09. 17

C08F 283/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 18/08 (2006. 01)

61/243, 888 2009. 09. 18 US

C08G 18/12 (2006. 01)

61/300, 647 2010. 02. 02 US

C08G 18/69 (2006. 01)

PCT/US2010/042254 2010. 07. 16 US

C09D 151/08 (2006. 01)

C09D 175/14 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 05. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/049356 2010. 09. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02011/035172 EN 2011. 03. 24

(71) 申请人 威士伯采购公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 卡尔·卡瓦琳 T·霍华德·基利莱

拉里·勃兰登博格 丹·哈婷尔

(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

权利要求书 2 页 说明书 23 页

(54) 发明名称

聚氨酯涂料组合物

(57) 摘要

本发明描述了一种可用在涂料组合物中的聚合物。所述聚合物优选是不饱和聚氨酯聚合物,其优选具有至少10的碘值。所述聚合物可与一种或多种液体载剂组合,从而形成可用于涂布各种基材包括平面金属基材的涂料组合物。

1. 一种方法,其包含:
提供一种涂料组合物,所述涂料组合物包含:
碘值为至少 10 的不饱和聚氨酯聚合物,和
液体载剂;
将所述涂料组合物涂覆到平面金属基材的至少一部分上;并且
将所述被涂金属基材加热至至少 177℃的峰金属温度,从而形成交联涂层。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述不饱和聚氨酯聚合物是自交联聚合物。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述不饱和聚氨酯聚合物包含一个或多个脂族碳碳双键,
所述一个或多个脂族碳碳双键包括乙烯基双键、共轭双键、存在于张力环基团中的双键、存
在于不饱和双环基团中的双键、或其组合。
4. 权利要求 1 的方法,其中所述不饱和聚氨酯聚合物包含一个或多个由不饱和聚丁二
烯化合物形成的段。
5. 权利要求 4 的方法,其中所述不饱和聚氨酯聚合物由包含基于非挥发含量至少 5 重
量%的所述聚丁二烯化合物的成分形成。
6. 权利要求 1 的方法,其中所述不饱和聚氨酯聚合物包含一个或多个醚链接。
7. 权利要求 6 的方法,其中所述不饱和聚氨酯聚合物包含至少 1 重量%的醚氧。
8. 权利要求 6 的方法,其中所述不饱和聚氨酯聚合物包含一个或多个由如下衍生得到
的结构单元:二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、二丁二醇、三
丁二醇、四丁二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、或其组合。
9. 权利要求 1 的方法,其中所述涂料组合物包含基于所述涂料组合物的总固体至少 30
重量%的所述不饱和聚氨酯聚合物。
10. 权利要求 1 的方法,其中所述涂料组合物进一步包含一种或多种金属干燥剂。
11. 权利要求 1 的方法,其中所述涂料组合物包含所述聚氨酯聚合物的水性分散体。
12. 权利要求 1 的方法,其中所述液体载剂包含占所述涂料组合物的至少 15 重量%的
量的一种或多种有机溶剂。
13. 权利要求 1 的方法,其中所述液体载剂包含占所述涂料组合物的至少 10 重量%的
量的水。
14. 权利要求 1 的方法,其中所述涂料组合物包含:
25 至 50 重量%的固体;
25 至 50 重量%的一种或多种有机溶剂;和
25 至 50 重量%的水。
15. 权利要求 1 的方法,其中所述涂料组合物还包含乙烯基聚合物。
16. 权利要求 1 的方法,其中所述被涂金属基材被加热 5 至 900 秒至至少 218℃的峰金
属温度从而形成交联的涂料组合物。
17. 权利要求 1 的方法,还包括将其上设置有交联涂层的被涂平面金属基材形成成制
件。
18. 由权利要求 1 的方法得到的制件。
19. 一种组合物,其包含:
可交联的涂料组合物,所述涂料组合物包含:

基于所述涂料组合物的总固体,至少 30 重量%的碘值为至少 10 的不饱和聚氨酯聚合物;

液体载剂,其中所述液体载剂包含占所述涂料组合物的至少 15 重量%的量的有机溶剂。

20. 权利要求 19 的组合物,其中所述聚氨酯聚合物包含一个或多个由聚丁二烯化合物形成的不饱和段。

21. 权利要求 20 的组合物,其中所述聚氨酯聚合物包含一个或多个醚链接。

22. 权利要求 19 的组合物,其中所述组合物包含基于所述组合物的非挥发物的重量至少 10 重量%的一种或多种乙烯基聚合物。

聚氨酯涂料组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2009 年 9 月 18 日递交的题名为 " COATING COMPOSITION AND ARTICLES COATED THEREWITH" 的美国临时申请序列号 61/243, 888、于 2010 年 2 月 2 日递交的题名为 "POLYURETHANE COATING COMPOSITION" 的美国临时专利申请号 61/300, 647、以及于 2010 年 7 月 16 日递交的题名为 "COATING COMPOSITION AND ARTICLES COATED THEREWITH" 的国际申请号 PCT/US2010/042254 的优先权, 这些专利文献通过引用全文插入此处。

技术领域

[0003] 本发明涉及聚合物涂料组合物。具体地, 本发明涉及可用于涂布金属基材的聚合物涂料组合物。

背景技术

[0004] 通常, 将聚合物涂料组合物涂覆到基材上, 尤其涂覆到金属基材上。这样的涂层的使用出于如下各种原因, 包括例如保护基材免于降解, 美化基材 (例如提供颜色、亮度等), 和 / 或反射光线。

[0005] 许多这样的聚合物涂料组合物可涂覆到平面基材 (例如利用卷材涂布工艺), 然后将其形成最终制件。这种涂层的设计者在开发适当的涂层时面临多种挑战。例如, 希望涂料组合物当被涂覆到各种不同类型的金属时进行良好, 这些金属可能具有不同的表面特性和不同水平的清洁性。通常, 希望涂层充分粘附到各种不同的基材上; 展现适当的柔韧性、硬度和耐磨性 (例如以忍受可能需要形成最终制件的制造步骤); 展现适当的美学性质。以适当低的成本获得适当平衡的涂层性质可能很困难, 因为通常对一个涂层性质的改善与另一涂层性质的劣化相关。例如, 改善的涂层硬度通常以损害涂层柔韧性的代价得以实现。

[0006] 因此, 持续需要展现一种或多种增强的涂层性质的涂料组合物。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种可用在涂层应用中的聚合物。

[0008] 在一个实施方式中, 所述聚合物是不饱和的聚合物, 更优选是不饱和的聚氨酯聚合物, 甚至更优选是碘值为至少 10 的不饱和聚氨酯聚合物。不饱和聚合物优选包含一个或多个脂族碳碳双键, 更优选包含一个或多个 "反应性" 脂族碳碳双键, 诸如乙烯基双键、共轭双键、存在于张力环中的双键、存在于不饱和双环基团中的双键、或其组合。

[0009] 在另一个实施方式中, 所述聚合物是不饱和的聚合物, 更优选是不饱和的聚氨酯聚合物, 甚至更优选是碘值为至少 10 的不饱和聚氨酯聚合物, 所述聚合物包含一个或多个由 (聚) 烯烃化合物、更优选由官能化的含聚丁二烯的化合物形成的不饱和片段。不饱和聚合物优选包含至少 5 重量%的 (聚) 烯烃化合物, 更优选至少 5 重量%的官能化的含聚丁二烯的化合物。

[0010] 本发明还提供了一种涂料组合物,其包含本文所述不饱和聚合物。所述涂料组合物包含一种或多种任选的液体载剂。适当的液体载剂可以包括一种或多种有机溶剂、水、或其组合。

[0011] 本发明还提供了一种被涂制件。在一个实施方式中,所述被涂制件具有金属基材,其中,所述金属基材的至少一部分被本文所述涂料组合物涂布。

[0012] 本发明还提供了一种用于形成被涂制件的方法。所述方法通常包括将涂层涂覆到平面金属基材的至少一部分上。所述涂料组合物优选包含成膜量的本发明的不饱和聚合物(优选不饱和聚氨酯聚合物)和一种或多种任选的液体载剂。优选加热被涂金属基材从而形成固化的涂层,所述固化涂层优选是交联涂层。优选将被涂金属基材加热至至少约 350 °F (177°C) 的峰金属温度。

[0013] 本发明的上述发明内容并不意欲描述本发明中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处,通过一系列实施例提供了指导,这些实施例可以以各种组合形式施用。在各个实例中,所述列举仅作为代表性组,不应解释为穷举。

[0014] 在如下说明中阐述了本发明的一个或多个实施方式的细节。本发明的其他特征、目的和优点可由本说明书和权利要求变得清楚。

[0015] 选定的定义

[0016] 除非另有声明,本文中使用的如下术语具有如下提供的含义。

[0017] 可以相同或不同的基团被称作“独立地”为某物。预期在本发明化合物的有机基团上会有取代。为了简化本申请通篇中使用的某些术语的讨论和陈述,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实体与不允许取代或不可被取代的化学实体。因此,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)以及具有羰基或其他常规取代。使用术语“片段”描述化合物或取代基时,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他取代基(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、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。本文中使用的术语“基团”意欲记述特定的片段以及记述含有该片段的更广种类的被取代结构和未被取代结构。

[0018] 术语“基本上不含”某种活动化合物(mobile compound)是指,本发明的组合物包含小于 1000 份每百万(ppm)的所述活动化合物。术语“本质上不含”某种活动化合物是指,本发明的组合物包含小于 100ppm 所述活动化合物。术语“本质上完全不含”某种活动化合物是指,本发明的组合物包含小于 5ppm 所述活动化合物。术语“完全不含”某种活动化合物是指,本发明的组合物包含小于 20 份每十亿(ppb)所述活动化合物。如果上述短语不是针对术语“活动”使用的(例如“基本上不含 XYZ 化合物”),那么本发明的组合物包含小于上述量的化合物,无论该化合物在涂层是活动的还是结合到涂层的组成部分上。

[0019] 术语“交联剂”是指,能够在聚合物之间或相同聚合物的不同区域之间形成共价链接的分子。

[0020] 当在自交联聚合物这样的上下文中使用时,术语“自交联”是指在缺乏外部交联剂的情况下,聚合物参加与其本身和 / 或另一聚合物分子的交联反应从而在其之间形成共价链接的能力。通常,这种交联反应通过存在于自交联聚合物本身上的或者自交联聚合物的两个单独分子上的互补的反应性官能团的反应进行。

[0021] 当在水分散性聚合物这样的上下文中使用时,术语“水分散性”意指,该聚合物可以混入水(或水性载体)中形成稳定的混合物。例如,容易分离成不混溶层的混合物不是稳定的混合物。术语“水分散性”意欲包含术语“水溶性”。换句话说,根据定义,水溶性聚合物也被认为是水分散性聚合物。

[0022] 当在分散性聚合物这样的上下文中使用时,术语“分散体”是指,分散性聚合物和载体的混合物。术语“分散体”意欲包含术语“溶液”。

[0023] 当在“涂层涂覆在基材上”这样的上下文中使用时,术语“在……上”包括涂层直接地或间接地涂覆到基材上。因此,例如涂层涂覆到基材上的底漆层上被认为是涂层涂覆在基材上。

[0024] 术语“聚合物”包括均聚物和共聚物(即两种或更多种不同单体的聚合物)。类似地,术语“聚氨酯聚合物”旨在包括均聚物和共聚物(例如聚酯-聚氨酯聚合物)二者。

[0025] 当在碳碳双键这样的上下文中使用时,术语“脂族”包括线性(或开链)脂族碳碳双键和脂环族碳碳双键二者,但不包括芳族环的芳族碳碳双键。

[0026] 当在化合物这样的上下文中使用时,术语“不饱和”是指,含有至少一个非芳族(即脂族)碳碳双键的化合物。

[0027] 术语“乙烯基聚合物”是指,通过加成聚合烯属不饱和组分(例如烯属不饱和单体和 / 或低聚物的混合物)制备的聚合物。

[0028] 术语“(甲基)丙烯酸酯”包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯二者。

[0029] 当在基团这样的上下文中使用时,术语“多环”是指,含有至少两个环状基团的有机基团,其中一个或多个原子(更常见两个或更多个原子)存在于该至少两个环状基团的两个环中。因此,例如由通过单一亚甲基基团连接的两个环己烷基团构成的基团不是多环基团。

[0030] 在说明书和权利要求中出现术语“包括”及其变体时,这些术语不具有限定含义。

[0031] 术语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些益处的本发明实施方式。然而,在相同或其他情况下,其他实施方式也可能是优选的。另外,一个或多个优选的实施方式的叙述不意味着其他实施方式是不可用的,也不旨在将其他实施方式排除在本发明范围外。

[0032] 在本文中使用时,“一种(a,an)”、“该(the)”、“至少一种”和“一种或多种”可互换使用。因此,例如包含“一种”添加剂的涂料组合物可以被解释为表示涂料组合物包含“一种或多种”添加剂。

[0033] 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 到 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5 等等)。另外,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 到 5 公开了 1 到 4、1.5 到 4.5、1 到 2 等等)。

[0034] 详细说明

[0035] 在一个方面中,本发明提供了一种可用于各种应用的涂料组合物。该涂料组合物

可用于在各种金属基材上形成粘附涂层,并且特别适于用在金属卷材涂布应用中。在优选的实施方式中,该涂料组合物包含不饱和的聚氨酯粘结剂聚合物,其优选以成膜量存在。所述不饱和的聚氨酯聚合物优选包含至少一个脂族碳碳双键,更优选包含多个脂族碳碳双键。尽管并非旨在受缚于任何理论,业已观察到在本发明的聚氨酯聚合物中包含有效量的脂族碳碳双键会产生期望的多种涂层性质的平衡,诸如良好的涂层硬度、良好的耐化学性、和良好的涂层柔韧性,这被认为至少部分归因于在涂层固化时通过脂族碳碳双键形成交联。

[0036] 在某些优选的实施方式中,脂族碳碳双键中的至少一些是“反应性”碳碳双键,它们优选在典型的涂层固化条件(更优选卷材涂布固化条件)下对于参加与涂料组合物中存在的一个或多个其他官能团的反应以形成共价链接具有充分的反应性。反应性碳碳双键的非限制性实例包括乙烯基双键(例如 $-C(R_1)=C(R_2R_3)$)、共轭脂族双键(例如 $-C(R_4)=C(R_5)-C(R_6)=C(R_7)-$)、存在于张力环中的脂族双键、存在于某些不饱和多环基团(例如包含不饱和桥联双环基团的多环基团)中的脂族双键、及其组合。(在上述具有代表性的结构式中, R_1 优选表示氢原子、卤原子或甲基基团; R_2 和 R_3 优选各自独立地表示氢或卤原子;并且 R_4 至 R_7 优选各自独立地表示氢原子、卤原子或有机基团,例如甲基基团、被取代的或未被取代的烷基基团、被取代的或未被取代的环烷基基团、被取代的或未被取代的芳基基团、或被取代的或未被取代的烯基或炔基基团。)

[0037] 氢化热可以是脂族碳碳双键的反应性的有用指标。在一些实施方式中,所述不饱和和粘结剂聚合物包含一个或多个其氢化热大于环己烯的氢化热的脂族碳碳双键。上述脂族碳碳双键可以存在于聚合物的开链部分中或存在于聚合物的环状基团中。在某些实施方式中,不饱和粘结剂聚合物包含一个或多个其氢化热至少约与双环 [2.2.2] 辛烯的氢化热(例如 -28.25kcal/摩尔)一样高、更优选至少约与双环 [2.2.1] 庚烯的氢化热(例如 -33.13kcal/摩尔)一样高的脂族碳碳双键。如本文所使用的,当氢化热被记载为例如“至少 X”、“高于 X”等等时,应当理解为参照氢化热的绝对值,因为氢化热通常被报道为负值,越小的负值表示越大的氢化热(例如 -40kcal/摩尔 是较之 -10kcal/摩尔 更高的氢化热)。

[0038] 本发明的不饱和聚氨酯聚合物可以包含任意适当数量的脂族碳碳双键。碘值是存在于材料中的脂族碳碳双键的数量的有用量度。本发明的不饱和聚氨酯聚合物可以具有任何适于达到所希望结果的碘值。在优选的实施方式中,不饱和聚氨酯聚合物具有至少约 10、更优选至少约 20、甚至更优选至少约 35、最好至少约 50 的碘值。适当碘值的上限没有特别限定,但是在大多数实施方式中,碘值通常不超过约 100 或约 120。上述碘值被表示为厘克碘每克材料。碘值可以例如利用标题为“Standard Test Method for Determination of Iodine Values of Tall Oil Fatty Acids”的 ASTM D5768-02(重新审定 2006)确定。在某些实施方式中,涂料组合物的总聚氨酯含量显示根据上述数值的平均碘值。

[0039] 在一些实施方式中,不饱和聚氨酯聚合物的上述碘值的至少实质部分(例如大于 5%、大于 10%、大于 25%、大于 50%等)归因于如下一种或多种的存在:乙烯基碳碳双键、共轭脂族碳碳双键、存在于张力环中的脂族碳碳双键、存在于不饱和双环基团中的脂族碳碳双键、及其组合。在某些实施方式中,在不饱和聚氨酯聚合物的总测量碘值中,至少约 10 厘克、优选至少约 20、更优选至少约 35、最好至少约 50 的厘克碘每克不饱和聚氨酯聚合物

归因于脂族碳碳双键的存在,优选归因于反应性脂族碳碳双键的存在。

[0040] 在某些优选的实施方式中,不饱和聚氨酯聚合物包含具有至少一个脂族碳碳双键的烯烃和/或聚烯烃基团(在本文中被统称为“(聚)烯烃”基团)、更优选具有至少一个脂族碳碳双键的烯烃和/或聚烯烃片段。在一些实施方式中,(聚)烯烃基团包含至少一些乙烯基碳碳双键和/或共轭碳碳双键。(聚)烯烃基团可以是一价或多价(例如二价或三价),优选是一价或二价,甚至更优选是二价。

[0041] (聚)烯烃基团可以是被取代的或未被取代的,并且可以以骨架和/或悬挂基团形式存在。适当的(聚)烯烃基团的非限制性例子包括由如下形成的基团:官能化的丁二烯或聚丁二烯、不饱和脂肪酸(例如一不饱和或多不饱和脂肪酸,如花生四烯酸、桐油酸、芥酸、酮酸(licanic acid)、亚油酸、亚麻酸、油酸、棕榈酸、蓖麻酸及其衍生物或混合物)、聚异戊二烯、聚-EPDM(乙烯丙烯二烯单体)、改性的聚EPDM(例如采用二环戊二烯、乙烯基降冰片烯等改性)、或其组合。由完全氢化的聚烯烃化合物形成的基团,例如由完全氢化的聚丁二烯化合物形成的骨架段不是(聚)烯烃基团。

[0042] 如上所述,在一些实施方式中,官能化的(聚)烯烃化合物可被用作形成本发明的聚氨酯的反应物。官能化的(聚)烯烃化合物可以是单官能的或多官能的(例如二官能、三官能等),优选是单官能的或二官能的,更优选是二官能的。适当的官能团可以包括本文所述官能团中的任意一种,包括例如反应性氢基团。

[0043] 不饱和的含聚丁二烯的基团、具体不饱和的聚丁二烯骨架段是优选的(聚)烯烃基团。羟基封端的聚丁二烯是目前优选的用于将(聚)烯烃基团结合到本发明的聚氨酯聚合物中的化合物。官能化的含聚丁二烯的化合物(诸如羟基化的聚丁二烯)是可商购的。商用官能化聚丁二烯材料的非限制性实例包括POLY BD R45HTLO、POLY BD R20LM、KRASOL LBH 2000、KRASOL LBH 2040、KRASOL LBH 3000、KRASOL LBH 5000、KRASOL LBH 10000、KRASOL LBH-P 2000、KRASOL LBH-P 3000 和 KRASOL LBH-P 5000 产品(所有都得自Cray Valley)。优选的官能化的含聚丁二烯的化合物具有约500至约10,000、更优选约1000至约5000、甚至更优选约2000至约3000的数均分子量(M_n)。

[0044] 当存在于不饱和聚氨酯中时,(聚)烯烃基团优选以基于不饱和聚氨酯聚合物的总重至少约1重量百分比(wt%)、更优选至少约5wt%、甚至更优选至少约15wt%的量存在。(聚)烯烃基团优选以基于不饱和聚氨酯聚合物的总重小于约80wt%、更优选小于约50wt%、甚至更优选小于约20wt%的量存在。上述重量百分比基于为形成聚氨酯聚合物所使用的含有(聚)烯烃基团的化合物的量。

[0045] 如上所述,在一些实施方式中,本发明的不饱和粘结剂聚合物包含一个或多个多环基团,更优选一个或多个张力多环基团,例如不饱和的桥联双环基团。在一些实施方式中,不饱和聚氨酯聚合物包含一个或多个由IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)命名表达式(I)所表示的不饱和双环结构:

[0046] 双环[x.y.z]烯烃

[0047] 在表达式(I)中,

[0048] x是数值为2或更大的整数,

[0049] y是数值为1或更大的整数,

[0050] z是数值为0或更大的整数,并且

[0051] 术语“烯烃”是指,给定双环分子的 IUPAC 命名表示(例如己烯、庚烯、庚二烯、辛烯等)并且指双环基团包含一个或多个双键(例如 ≥ 1 、 ≥ 2 、 ≥ 3 个双键)。

[0052] 优选地,表达式(I)中的 z 为1或更大。换句话说,优选的双环基团包含具有位于一对桥头原子之间的至少一个原子(通常一个或多个碳原子)的桥,其中该至少一个原子由至少两个环共用。作为实例,双环[4.4.0]癸烷不含有这样的桥。

[0053] 优选地, x 具有2或3的数值(更优选2), y 和 z 各自独立地具有1或2的数值。

[0054] 由表达式(I)表示的一些适当不饱和双环基团的非限制性实例包括,双环[2.1.1]己烯、双环[2.2.1]庚烯(即降冰片烯)、双环[2.2.2]辛烯、双环[2.2.1]庚二烯和双环[2.2.2]辛二烯的一价或多价(例如二价)变体。双环[2.2.1]庚烯是当前优选的不饱和双环基团。适当不饱和桥联双环基团还可以包括马来酸酐和松香脂的 Diels-Alder 加合物(对于这种加合物的进一步讨论参见例如美国专利第 5,212,213 号)。

[0055] 预期到,由表达式(I)表示的不饱和双环基团可以包含一个或多个杂原子(例如氮、氧、硫等)并且可被取代以含有一个或多个额外的取代基。例如,一个或多个环状基团(包括例如悬挂的环状基团和与双环基团的环耦合的环基团)或者无环基团可以连接到表达式(I)表示的双环基团上。因此,例如,在一些实施方式中,表达式(I)的双环基团可以存在于三环或更多环的基团中。

[0056] 适当的不饱和张力环基团(不同于可以存在于不饱和桥联双环基团中的那些)的非限制性实例可以包括如下的被取代的或未被取代的一价或多价(例如二价)变体:环丙烯(例如1,2-二甲基环丙烯)、亚乙基环丙烷(ethylidenecyclopropane)、环丁烯、亚甲基环丁烷、反式环辛烯、反式环壬烯、环丁二烯、环戊二烯、1,3-环己二烯、1,3-环庚二烯、1,3-环辛二烯、1,3-环壬二烯和1,3-环癸二烯及其衍生物和组合。作为例子,环己烯基团通常不被认为是张力环基团。在单环状环系的上下文中,含有3至5个原子、尤其3或4个原子的环往往展现大量的总环张力。这种张力单环状环系的实例被包含在以上列举中。

[0057] 不饱和聚氨酯聚合物优选包含足够数量的氨基甲酸酯(urethane)链接,从而为所需最终应用提供所需要的涂层性质。这样的涂层性质包括柔韧性、耐磨性和/或制造性(例如适应由被涂布的平面金属基材形成制件所使用的压模工艺)。优选的不饱和聚氨酯聚合物中优选每聚合物分子包含平均至少约2个氨基甲酸酯链接、更优选至少约10个氨基甲酸酯链接、甚至更优选至少约20个氨基甲酸酯链接。尽管存在于不饱和聚氨酯聚合物中的氨基甲酸酯链接的个数的上限没有特别限定,并且可以根据分子量变化,但是在某些实施方式中聚氨酯聚合物中每聚合物分子包含平均小于约1000个氨基甲酸酯链接、小于约200个氨基甲酸酯链接、或小于约50个氨基甲酸酯链接。

[0058] 异氰酸酯含量可以是聚合物中的氨基甲酸酯链接的个数的另一有用量度。在目前优选的实施方式中,不饱和聚氨酯聚合物由基于全部非挥发物包含至少约0.1wt%、更优选至少约1wt%、甚至更优选至少约5wt%的异氰酸酯化合物的反应物形成。适当异氰酸酯化合物浓度的上限没有特别限定,其取决于被用作反应物的一种或多种异氰酸酯化合物的分子量。然而,通常,不饱和聚氨酯聚合物由基于全部非挥发物包含少于约35wt%、更优选少于约30wt%、甚至更优选少于约25wt%的异氰酸酯化合物的反应物形成。优选地,异氰酸酯化合物经由氨基甲酸酯链接、更优选经由一对氨基甲酸酯链接被结合到不饱和聚氨酯聚合物的骨架中。

[0059] 不饱和聚氨酯聚合物可以包含具有任意适当结构构型的骨架。骨架可以具有不同的结构构型,这取决于各种因素,诸如用于形成骨架的材料、成本、和所希望的聚合物的终端应用。骨架任选包含一个或多个其他骨架逐步增长链接(例如缩合链接),诸如酰胺链接、酯链接、碳酸酯链接、醚链接、酰亚胺链接、亚胺链接、脲链接、或其组合。此外,不饱和聚氨酯聚合物的骨架任选包含一个或多个低聚物或聚合物段,其选自例如丙烯酸类段、环氧段、聚酰胺段、聚酯段、聚(碳酸酯)段、聚醚段、聚酰亚胺段、聚亚胺段、聚脲段、其共聚物段、或其组合。

[0060] 在一些实施方式中,聚氨酯聚合物是线性聚合物或是基本上线性的聚合物。在其他实施方式中,聚氨酯聚合物可以包含分支。

[0061] 本发明的聚氨酯聚合物可以具有任意适当的末端基团和/或任选的侧链基团。

[0062] 本发明的不饱和聚氨酯聚合物可以具有任意适当的分子量。在不饱和聚氨酯聚合物是水分散性的实施方式中,聚合物在任选的扩链(如果需要)后的 M_n 通常不超过500,000,更常见不超过100,000,甚至更常见不超过40,000。在这样的实施方式中,不饱和聚氨酯聚合物在任选的扩链(如果需要)后的 M_n 优选至少5000、更优选至少10000、甚至更优选至少30000。在溶剂基涂料实施方式中的聚氨酯聚合物的分子量可以类似于上述或不同于上述。

[0063] 本发明的涂料组合物优选包含,基于涂料组合物中非挥发材料的总重,至少约5重量%(wt%)、更优选至少约20wt%、甚至更优选至少约30wt%、甚至更优选至少约45wt%的不饱和聚氨酯聚合物。在一些实施方式中,涂料组合物包含,基于涂料组合物中的非挥发材料的总重,约50至约100wt%的不饱和聚氨酯聚合物。包含在本发明的涂料组合物中的不饱和聚氨酯聚合物的上限并没有特别限制。在一些实施方式中,涂料组合物包含,基于涂料组合物中非挥发材料的总重,少于100重量%(wt%)、更优选少于95wt%、甚至更优选少于85wt%的不饱和聚氨酯聚合物。在一些实施方式中,涂料组合物包含,基于涂料组合物中非挥发材料的总重,少于约50wt%的不饱和聚氨酯聚合物。

[0064] 本发明的不饱和聚氨酯聚合物可以利用任何适当的反应物和任何适当的工艺形成。聚氨酯聚合物通常通过如下形成:使包括一种或多种多元醇、一种或多种异氰酸酯官能化的化合物和任选的一种或多种额外的反应物(例如具有一个或多个活泼氢基团的有机材料)的成分进行反应。如果需要,聚氨酯聚合物可以通过任选的聚氨酯预聚物中间体形成。如果使用这样的预聚物,那么任选可以利用一种或多种扩链剂使预聚物扩链。可以使用诸如在国际申请号PCT/US 10/42254中描述的那些扩链技术和材料(例如胺官能化的扩链剂)。

[0065] 任何适当的多元醇或多元醇的混合物都可用于形成本发明的不饱和聚氨酯聚合物。所述一种或多种多元醇可以是单体、低聚物、聚合物或其混合物。此外,所述一种或多种多元醇可以是二醇、三醇、具有4个或更多个羟基的多元醇、或其混合物。二醇是目前优选的。适当的低聚物和/或聚合物多元醇的非限制实例包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚醚-酯多元醇、聚酰亚胺多元醇、聚脲多元醇、聚酰胺多元醇、聚碳酸酯多元醇、饱和的或不饱和的聚烯烃多元醇、聚氨酯多元醇、及其组合。适当的多元醇单体可以包括例如二醇和/或丙三醇。

[0066] 各种异氰酸酯官能化的化合物都可用于形成聚氨酯聚合物。在一些实施方式中,

异氰酸酯主要或排他性地通过氨基甲酸酯链接结合到聚氨酯聚合物中。在其他实施方式中,异氰酸酯化合物中的至少一些可以经由一个或多个通过涉及异氰酸酯化合物的异氰酸酯基团(-NCO)的反应而形成的非氨基甲酸酯逐步增长链接(例如脲链接)结合到聚氨酯聚合物骨架中。

[0067] 异氰酸酯化合物可以是任何适当的化合物,其包括具有1个异氰酸酯基团的异氰酸酯化合物;具有2、3、4或更多个异氰酸酯基团的多异氰酸酯化合物化合物;或其混合物。适当的二异氰酸酯可以包括异佛尔酮二异氰酸酯(即5-异氰酸根合-1-异氰酸根合甲基-1,3,3-三甲基环己烷);5-异氰酸根合-1-(2-异氰酸根合乙-1-基)-1,3,3-三甲基环己烷;5-异氰酸根合-1-(3-异氰酸根合丙-1-基)-1,3,3-三甲基环己烷;5-异氰酸根合-(4-异氰酸根合丁-1-基)-1,3,3-三甲基环己烷;1-异氰酸根合-2-(3-异氰酸根合丙-1-基)环己烷;1-异氰酸根合-2-(3-异氰酸根合乙-1-基)环己烷;1-异氰酸根合-2-(4-异氰酸根合丁-1-基)环己烷;1,2-二异氰酸根合环丁烷;1,3-二异氰酸根合环丁烷;1,2-二异氰酸根合环戊烷;1,3-二异氰酸根合环戊烷;1,2-二异氰酸根合环己烷;1,3-二异氰酸根合环己烷;1,4-二异氰酸根合环己烷;二环己基甲烷2,4'-二异氰酸酯;三亚甲基二异氰酸酯;四亚甲基二异氰酸酯;五亚甲基二异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯;乙基亚乙基二异氰酸酯;三甲基己烷二异氰酸酯;七亚甲基二异氰酸酯;2-庚基-3,4-双(9-异氰酸根合壬基)-1-戊基-环己烷;1,2-,1,4-,和1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷;1,2-,1,4-,和1,3-双(2-异氰酸根合乙-1-基)环己烷;1,3-双(3-异氰酸根合丙-1-基)环己烷;1,2-,1,4-或1,3-双(4-异氰酸根合丁-1-基)环己烷;液体双(4-异氰酸根合环己基)-甲烷;及其衍生物或混合物。

[0068] 在一些实施方式中,异氰酸酯化合物优选是非芳族的。非芳族异氰酸酯对于意欲用在食品或饮料罐的内表面(例如与食品接触的表面)上的涂料组合物特别有利。因此,在某些实施方式中,本发明(和优选涂料组合物)的聚氨酯聚合物并不包含任何由芳族异氰酸酯化合物得到的结构单元。异佛尔酮二异氰酸酯("IPDI")和六亚甲基二异氰酸酯("HMDI")是优选的非芳族异氰酸酯。

[0069] 本发明的用于生产不饱和聚氨酯聚合物的反应物(例如一种或多种多元醇和一种或多种异氰酸酯化合物)可以包含任何适当的异氰酸酯基团对羟基基团的比率。在一些实施方式中,异氰酸酯基团对羟基基团的比率($\text{NCO} : \text{OH}$)优选为1.05 : 1至2 : 1,更优选为1.1 : 1至1.8 : 1,甚至更优选为1.2 : 1至1.6 : 1。

[0070] 在一些实施方式中,一种或多种异氰酸酯化合物中的至少一些或全部可以是部分受保护的多异氰酸酯。某些实施方式可能得益于在聚氨酯聚合物中包含一种或多种受保护的异氰酸酯基团(例如可脱保护的异氰酸酯基团)作为与涂料组合物中的其他组分(包括例如聚氨酯聚合物本身)形成共价链接的手段。优选的部分受保护的多异氰酸酯包含,每一部分受保护的多异氰酸酯分子,平均至少约1.5个、更优选至少约1.8个、甚至更优选至少约2个游离的(或未受保护的)异氰酸酯基团,并且平均至少约0.5个、更优选至少约0.7个、甚至更优选至少约1个受保护的异氰酸酯基团(优选可脱保护的异氰酸酯基团)。对于与部分受保护的异氰酸酯化合物用于形成聚氨酯聚合物相关的适当材料和方法的进一步讨论,参见国际申请号PCT/US2009/065848和PCT/US10/42254。

[0071] 脂族碳碳双键可以利用任何适当的方法结合到本发明的不饱和聚氨酯聚合物中。

例如,含有一个或多个脂族碳碳双键的一种或多种反应物可被包含在用于形成聚氨酯聚合物的反应物中。或者,聚氨酯聚合物可被后改性,从而包含脂族碳碳双键中的一些或全部。在一些实施方式中,脂族碳碳双键经由涉及具有一个或多个活泼氢基团的不饱和单体、低聚物和 / 或聚合物(例如本文所述的那些)的逐步增长反应而被结合到聚氨酯聚合物中。不饱和多元醇是一种这样的反应物的例子。在一些实施方式中,可以利用加成反应来将脂族碳碳双键结合到聚氨酯聚合物中。例如,不饱和化合物诸如聚丁二烯化合物可以经由加成反应诸如自由基聚合结合到聚氨酯聚合物本身中或者用于形成聚氨酯聚合物的另一反应物(例如具有一个或多个活泼氢基团的不饱和反应物)中。

[0072] 如上所述,在一些实施方式中,本发明的不饱和聚氨酯聚合物包含一个或多个(聚)烯炔基团。作为例子,可以使用如下反应路径将(聚)烯炔基团结合到聚氨酯聚合物中:逐步增长反应(例如具有一个或多个活泼氢基团的功能化的含(聚)烯炔的化合物)、自由基引发反应、Diels-Alder 反应等。适于将(聚)烯炔段链接到聚氨酯聚合物的一个或多个其他部分上的基团的非限制性实例包括本文公开的链接基团中的任意一个,包括逐步增长链接或加成(例如炔基)链接。

[0073] 在一些实施方式中,(聚)烯炔基团可以经由(i)存在于含有(聚)烯炔基团的化合物中的一个或多个活泼氢基团与(ii)存在于聚合物中或用于形成该聚合物的反应物中的互补活泼氢基团的反应而被结合到聚合物中。适当活泼氢基团的非限制性例子包括,具有连接到氧(O)、硫(S)和 / 或氮(N)原子的氢的基团,诸如基团-OH、-COOH、-SH、=NH 和 NH₂。进一步预期到,上述反应和 / 或链接基团还可用于结合本文中公开的其他含有脂族碳碳双键的基团中的任意一个(例如不饱和多环基团、不饱和张力环基团、乙烯基基团等等)。

[0074] 以下是将(聚)烯炔基团引入聚氨酯聚合物的方法的一些具体实例。还预期到,类似的这些方法可用于结合本文中公开的一种或多种其他的含有脂族碳碳双键的基团。

[0075] 1. 羟基官能化的(聚)烯炔化合物可以经由一个或多个羟基与存在于聚氨酯聚合物上或存在于用于形成聚氨酯聚合物的反应物上的异氰酸酯基团和 / 或羧酸基团的反应而被结合到聚氨酯聚合物中。

[0076] 2. 马来化的(聚)烯炔(例如被马来酸酐改性的(聚)烯炔化合物,诸如马来化的聚丁二烯)可以经由酸基团 / 酸酐基团与存在于聚氨酯聚合物上或存在于用于形成聚氨酯聚合物的反应物上的羟基基团的反应而被结合到聚氨酯聚合物中。

[0077] 3. 马来化的(聚)烯炔(例如马来化的聚丁二烯)可以经由酸酐基团的水解和随后与存在于聚氨酯聚合物上或存在于用于形成聚氨酯聚合物的反应物上的基团的环氧酯化而被结合到聚氨酯聚合物中。

[0078] 4. 马来化的(聚)烯炔(例如马来化的聚丁二烯)可以经由酸基团 / 酸酐基团与存在于聚氨酯聚合物上或存在于用于形成聚氨酯聚合物的反应物上的伯胺基的反应通过酰胺的形成而被结合到聚氨酯聚合物中。

[0079] 5. 环氧官能化的(聚)烯炔化合物可以通过环氧基团与存在于聚合物上或存在于用于形成聚合物的反应物上的羧酸基团的反应或者通过季铵盐的形成而被结合到聚合物中。

[0080] 6. 具有丙烯酸或甲基丙烯酸官能团的(聚)烯炔化合物可以经由自由基聚合而被

结合到聚氨酯聚合物中或用于形成聚氨酯聚合物的反应物中。

[0081] 7. 羧酸官能化的(聚)烯烃化合物可以经由与羟基的酯化或与环氧乙烷基团的环氧酯化而被结合到聚氨酯聚合物中或用于形成聚氨酯聚合物的反应物中。

[0082] 如本文上述所讨论的,本发明的不饱和聚氨酯聚合物可以包含不饱和的双环基团。上述双环基团可以利用任意适当的方法引入本发明的聚氨酯聚合物中。例如在形成聚氨酯时可以使用具有(i)一个或多个不饱和双环基团和(ii)一个或多个活泼氢基团的反应物。上述反应物的非限制性实例包括纳迪克酸或酸酐、四氢邻苯二甲酸或酸酐、甲基纳迪克酸或酸酐、或其混合物。或者,可以利用 Diels-Alder 反应来改性不饱和聚氨酯聚合物(或被进一步反应形成聚氨酯聚合物的不饱和反应物),从而使其包含不饱和双环基团、更优选不饱和的桥联双环基团(例如降冰片烯基团)。W02008/124682 对用于生产双环 Diels-Alder 反应产物的材料和方法进行讨论。可用的 Diels-Alder 反应物的非限制性实例可以包括蒎、环己二烯、环戊二烯(包括例如 1-烷基环戊二烯或 2-烷基环戊二烯)、二环戊二烯、呋喃、噻吩、 α -蒎品松香脂、及其组合。

[0083] 在一些实施方式中,本发明的不饱和聚氨酯聚合物包含一个或多个任选的醚链接。与包含不饱和聚氨酯聚合物但缺少上述醚链接的本发明的固化涂料组合物相比,含有适当量的具有适当数量醚链接的不饱和聚氨酯聚合物的本发明的某些固化涂料组合物显示明显增强的涂层性质(例如涂层硬度,通过铅笔硬度测试确定),这是令人惊讶且意想不到的结果。尽管并非旨在受缚于任何理论,但是我们认为这种醚链接的存在可能有助于在涂层固化时交联的形成。我们认为,这种交联形成在聚氨酯聚合物的脂族碳碳双键之间(同一聚合物链中的聚合物内交联或不同聚合物链之间的交联)。

[0084] 在一些实施方式中,不饱和聚氨酯聚合物优选包含有效量的醚链接。存在于聚合物中的醚链接的量的有用量度是相对于聚合物总质量的醚氧的总质量。本文中使用的术语“醚氧”是指,存在于醚链接中的氧原子。因此,例如,存在于聚合物中的醚氧的总质量并不包含可能例如存在于聚醚段中的任何非醚氧原子的质量。在一些实施方式中,本发明的不饱和聚氨酯聚合物包含至少约 1wt% 的醚氧、更优选至少 1.5wt% 的醚氧和甚至更优选至少 3.0wt% 的醚氧。存在于不饱和聚氨酯聚合物中的醚链接的上限并没有特殊限制,但是聚合物通常包含少于约 6wt% 或少于约 4.5wt% 的醚氧。

[0085] 可以使用任何适当的化合物以将任选的醚链接结合到不饱和聚氨酯聚合物中。可以使用官能化的醚或聚醚化合物,例如含醚的乙二醇(例如二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇等等);含醚的丙二醇(例如二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇等等);含醚的丁二醇(例如二丁二醇、三丁二醇、四丁二醇等等);聚乙二醇;聚丙二醇;聚丁二醇;或其共聚物或混合物。在一些实施方式中,官能化的含醚或含聚醚的化合物经由一个或多个逐步增长链接(例如酯链接)连接到聚氨酯聚合物的一个或多个其他部分上。在某些实施方式中,由含醚或含聚醚的化合物衍生得到的结构单元位于不饱和聚氨酯聚合物的骨架中,并且经由逐步增长链接(例如酯链接)在至少一端、在一些情况下在两端链接到聚氨酯骨架的另一部分上。

[0086] 预期到,醚链接的益处还可以至少部分通过如下实现:将有效量的醚链接结合到涂料组合物的一种或多种其他组分中。例如,涂料组合物可以包含含有适当量的醚链接(例如依照上述用于不饱和聚氨酯聚合物的量)的第二聚合物。醚链接也可以存在于非聚合物成分中,诸如挥发性有机化合物如三丙二醇等中。

[0087] 在优选的实施方式中,本发明的涂料组合物优选包含一种或多种任选的液体载剂。优选地,选择液体载剂以提供用于进一步配制的本发明的不饱和聚氨酯聚合物的分散体或溶液。液体载剂可以是有机溶剂或有机溶剂的混合物、水或其组合。根据特定实施方式,涂料组合物可以是水基涂料组合物或溶剂基涂料组合物。适于用在本发明的水基和/或溶剂基涂料组合物中的有机溶剂的非限制性实例包括脂族烃类(例如矿物精油、煤油、VM&P NAPHTHA 溶剂等等);芳族烃类(例如苯、甲苯、二甲苯、SOLVENT NAPHTHA 100、1 50、200 产品等等);醇类(例如乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇等等);酮类(例如丙酮、2-丁酮、环己酮、甲基戊基甲酮、乙基戊基甲酮、甲基异戊基甲酮);酯类(例如乙酸乙酯、乙酸丁酯等等);二醇类(例如丁基二醇);二醇醚类(例如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚等等);二醇醚酯类(例如丁基二醇乙酸酯、甲氧基丙基乙酸酯等等);及其混合物。

[0088] 本发明的涂料组合物通常具有约 10 至约 75wt% 的总固含量。在一些实施方式(诸如某些水基实施方式)中,涂料组合物优选具有至少约 20wt%、更优选至少约 30wt% 的总固含量。涂料组合物优选具有小于约 50wt%、更优选小于约 40wt% 的总固含量。

[0089] 在一些实施方式中,涂料组合物是优选含有不超过最低量(例如 0 至 2wt%)的水的溶剂基涂料组合物。在另一实施方式中,涂料组合物可以包含显著量的水。

[0090] 在一些实施方式中,涂料组合物利用一种或多种羟基官能化的有机溶剂制备。适当的羟基官能化有机溶剂的非限制性实例包括上述醇类中的任意一种、甲醇、2-丁醇、叔丁醇、正戊醇和戊醇的异构体、正己醇和己醇的异构体、二丙酮醇、苄基醇、乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单正丁基醚、乙二醇单正己基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单正丁基醚、丙二醇单叔丁基醚、丙二醇单苯基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丙基醚、二乙二醇单丁基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单丙基醚、二丙二醇单丁基醚、三丙二醇单甲基醚、三丙二醇单乙基醚、三丙二醇单丁基醚、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁基醚、及其组合。如果使用,一种或多种羟基官能化有机溶剂以约 1% 至约 50%、更优选约 5% 至约 40%、甚至更优选约 10% 至约 30% 的量存在于涂料组合物中。

[0091] 在一些实施方式中,涂料组合物优选包含,基于涂料组合物的总重,至少约 10wt%、更优选至少约 20wt%、甚至更优选至少约 30wt% 的水。在一些这样的实施方式中,涂料组合物优选包含,基于涂料组合物的总重,少于约 60wt%、更优选少于约 50wt%、甚至更优选约 40wt% 的水。在一些含水实施方式中,涂料组合物优选包含,基于涂料组合物的总重,约 10 至约 70wt%、更优选约 20 至约 60wt%、甚至更优选约 25 至约 45wt% 量的一种或多种有机溶剂。对于某些卷材涂布应用来说,在本发明的某些水基涂料组合物中包含适量的有机溶剂例如可能有利于改进涂料组合物的流动和匀化、控制起泡和使卷材涂布机的线速度最大。此外,在涂层固化期间由于有机溶剂的蒸发产生的蒸气可能用于为固化烘箱提供燃料。涂料组合物中水与有机溶剂的比率可以根据特定的涂层最终用途以及涂覆方法在宽范围内变化。

[0092] 在一些实施方式中,最终涂料组合物中的水与有机溶剂的重量比率在约 0.1 : 1 至 10 : 1 (水 : 有机溶剂) 的范围内,更优选在约 0.2 : 1 至 5 : 1 的范围内,甚至更优选

在约 0.7 : 1 至 1.3 : 1 的范围内。

[0093] 当希望水性分散体时,可以利用任意适当的方式使本发明的不饱和聚氨酯聚合物具有水分散性,所述方式包括使用非离子水分散基团、盐基团、表面活性剂或其组合。本文中使用的术语“水分散基团”还涵盖了水溶性基团。在某些优选的实施方式中,不饱和聚氨酯聚合物包含适当量的水分散基团、优选盐和 / 或成盐基团,结果该聚合物能够与水性载体形成稳定的水性分散体。

[0094] 在水基涂层实施方式中,不饱和聚氨酯聚合物通常利用盐基团分散。盐(可以是完全盐或部分盐)通常通过如下形成:用适当的中和剂中和或部分中和聚氨酯聚合物的成盐基团(例如酸性或碱性基团)。或者,聚氨酯聚合物可由含有预形成的盐基团的成分形成。为形成希望的聚合物盐所需要的中和度可以根据包含在聚合物中的成盐基团的量、希望的盐的溶解度或分散度在相当大的程度上变化。通常,在使聚合物具有水分散性时,聚合物的成盐基团(例如酸或碱基团)中至少 25%、优选至少 30%、更优选至少 35% 被在水中的中和剂中和。适当盐基团的非限制性实例包括阴离子盐基团、阳离子盐基团或其组合。

[0095] 阴离子盐基团的非限制性实例包括被中和的酸或酸酐基团,硫酸根($-\text{OSO}_3^-$)、磷酸根($-\text{OPO}_3^-$)、磺酸根($-\text{SO}_2\text{O}^-$)、亚磷酸根($-\text{POO}^-$)、磷酸根($-\text{PO}_3^-$)及其组合。适当阳离子盐基团的非限制性实例包括:

[0096]



[0097] (分别被称为季铵阳离子基团、季磷阳离子基团和叔硫阳离子基团)及其组合。非离子性水分散基团的非限制实例包括亲水性基团,诸如亚乙基氧基团。用于将上述基团引入聚合物中的化合物是本领域已知的。

[0098] 用于形成阴离子盐基团的中和剂的非限制性实例包括无机和有机碱,诸如胺、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氨及其混合物。在某些实施方式中,叔胺是优选的中和剂。用于形成阳离子盐基团的中和剂的非限制性实例包括有机和无机酸,诸如甲酸、乙酸、氢氯酸、乳酸、硫酸及其组合。

[0099] 当使用酸或酸酐基团来赋予水分散性时,酸或酸酐官能化的聚氨酯聚合物优选具有至少 5、更优选至少 40 毫克 (mg) KOH 每克树脂的酸值。酸官能化的聚氨酯聚合物优选具有不超过 400、更优选不超过 100mg KOH 每克树脂的酸值。

[0100] 或者,可以使用表面活性剂来替代水分散基团以协助将聚氨酯分散在水性载体中。适当表面活性剂的非限制性实例包括烷基硫酸盐(例如月桂基硫酸钠)、醚硫酸盐 / 酯、磷酸酯、磺酸盐 / 酯和它们的各种碱金属、铵、胺盐和脂族醇乙氧化物、烷基苯酚乙氧化物、及其混合物。

[0101] 本发明的涂料组合物可任选包含一种或多种乙烯基聚合物。例如,可以包含诸如美国申请号 61/243,888 中描述的那些乙烯基聚合物。本发明的不饱和聚氨酯聚合物和乙烯基聚合物可以以单独的多种聚合物(即彼此间并未共价链接的聚合物)形式存在、以共价连接的聚合物形式存在、或以其混合物形式存在。任选的共价链接可以在任意适当时刻,包括涂层固化之前(例如在乙烯基聚合物形成期间)、涂层固化期间和 / 或之后、或其组合,在聚氨酯和乙烯基聚合物之间形成。在一些实施方式中,在存在于液体涂料组合物或由其得到的固化涂层中之一或两者中时,不饱和聚氨酯聚合物和乙烯基聚合物并非共价连接。

[0102] 任选的乙烯基聚合物可以是丙烯酸类聚合物或非丙烯酸类乙烯基聚合物。通常，乙烯基聚合物经由烯属不饱和组分的乙烯基加成反应形成。在一些实施方式中，烯属不饱和组分是能够在水性介质中进行自由基引发聚合的单体和 / 或低聚物的混合物。进一步预期到，可以使用阳离子或阴离子聚合过程来形成乙烯基聚合物。

[0103] 包含在烯属不饱和组分中的适当烯属不饱和单体和 / 或低聚物包括例如 (甲基) 丙烯酸烷基酯 ; 乙烯基单体 ; 马来酸、富马酸、山梨酸或肉桂酸的烷基酯 ; 其低聚物 ; 及其混合物。

[0104] 在某些实施方式中，乙烯基聚合物是含有丙烯酸类的乙烯基聚合物。适当的 (甲基) 丙烯酸烷基酯包括例如具有结构 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^8) - \text{CO} - \text{OR}^9$ 的那些，该结构中， R^8 是氢或甲基， R^9 是优选含有 1 至 16 个碳原子的烷基基团。 R^9 基团可以被一个或多个、通常一个至三个例如羟基、卤素、苯基和烷氧基的片段取代。因此，适当的 (甲基) 丙烯酸烷基酯涵盖了 (甲基) 丙烯酸羟烷基酯。(甲基) 丙烯酸烷基酯通常是丙烯酸或甲基丙烯酸的酯。优选地， R^8 是氢或甲基， R^9 是具有 2-22 个碳原子的烷基基团。更常见地， R^8 是氢或甲基， R^9 是具有 2-4 个碳原子的烷基基团。

[0105] 适当的 (甲基) 丙烯酸烷基酯包括但不限于 (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、丙烯酸羟乙酯 (HEA)、甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)、(甲基) 丙烯酸羟丙酯 (HPMA)、(甲基) 丙烯酸甘油酯 (GMA) 及其混合物。

[0106] 二官能 (甲基) 丙烯酸酯单体也可以用在单体混合物中。实例包括乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、1,6- 己二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸烯丙基酯等等。

[0107] 适当的乙烯基单体包括但不限于，苯乙烯、甲基苯乙烯、 α - 甲基苯乙烯、卤代苯乙烯、异戊二烯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、二乙烯基苯、共扼丁二烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘及其混合物。

[0108] 其他适于用在烯属不饱和组分中的可聚合乙烯基单体包括丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、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、N- 异丁氧基甲基丙烯酰胺、N- 丁氧基甲基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸及其混合物。

[0109] 在一些实施方式中，用于形成乙烯基聚合物的烯属不饱和组分中的至少 40wt%、更优选至少 50wt% 选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯。

[0110] 在一些实施方式中，烯属不饱和组分包括一个或多个能够与如下中的一种或多种形成共价链接的基团：烯属不饱和组分的另一基团、不饱和聚氨酯聚合物的基团、最终涂料组合物和 / 或液体组合物的另一成分 (例如交联剂) 的基团。国际申请号 PCT/US10/42254 中提供了上述基团和共价链接方法的一些实例。

[0111] 一种或多种任选的乙烯基聚合物可以以任何适当量包含在涂料组合物中。在一些实施方式中，涂料组合物包含，基于存在于涂料组合物中的乙烯基聚合物和不饱和聚氨酯聚合物的总固体重量，至少 5wt%、更优选至少 10wt%、甚至更优选至少 25wt%、甚至更优选至少 50wt% 的乙烯基聚合物。涂料组合物优选包含，基于存在于涂料组合物中的乙烯基

聚合物和不饱和聚氨酯聚合物的总固体重量,不超过 95wt%、更优选不超过 90wt%、甚至更优选不超过 85wt%的乙烯基聚合物。

[0112] 在一些实施方式中,乙烯基聚合物在不饱和聚氨酯聚合物的存在下形成。在一个这样的实施方式中,乙烯基聚合物通过如下形成:使烯属不饱和组分在含有本发明的水分散性不饱和聚氨酯聚合物的水性分散体的存在下进行聚合(例如乳液聚合)。关于聚合的条件,烯属不饱和组分优选在水分散性聚氨酯的存在下用水溶性自由基引发剂在水性介质中聚合。对于适当聚合技术的进一步讨论,参见于 2009 年 7 月 17 日递交的美国申请序列号 12/505,236。

[0113] 本发明的某些优选涂料组合物(例如意欲用于与食品接触应用的组合物)基本上不含活动的双酚 A(BPA)和芳族缩水甘油醚化合物(例如 BADGE、BFDGE 和环氧线性酚醛),更优选本质上不含这些化合物,甚至更优选本质上完全不含这些化合物,最优选完全不含这些化合物。某些优选的涂料组合物(以及因此不饱和聚氨酯聚合物)优选基本上不含结合的 BPA 和芳族缩水甘油醚化合物,更优选本质上不含这些化合物,最优选本质上完全不含这些化合物,最好完全不含这些化合物。

[0114] 本发明的某些优选的不饱和聚氨酯聚合物至少基本上“无环氧”,更优选“无环氧”。当在聚合物这样的上下文中使用时,术语“无环氧”指这样的聚合物,该聚合物不含任何“环氧骨架段”(即由环氧基团和与环氧基团具有反应性的基团之间的反应而形成的段)。因此,例如由包含环氧树脂的成分制成的聚合物将不被认为是无环氧的。类似地,具有如下骨架段的聚合物也将不被认为是无环氧的,该骨架段是双酚(例如双酚 A、双酚 F、双酚 S、4,4'-二羟基双酚等)和卤代醇(例如表氯醇)的反应产物。然而,由含有环氧片段的乙烯基单体和/或低聚物(例如甲基丙烯酸缩水甘油酯)形成的乙烯基聚合物将被认为是无环氧的,因为该乙烯基聚合物不含环氧骨架段。在一些实施方式中,本发明的涂料组合物优选也是至少基本上无环氧的,更优选是无环氧的。

[0115] 在某些优选实施方式中,不饱和聚氨酯聚合物是“无 PVC”的,优选涂料组合物也是“无 PVC”的。也就是说,各组合物优选包含小于 2wt%的氯乙烯材料,更优选小于 0.05wt%的氯乙烯材料,甚至更优选小于 1 份每百万(ppm)的氯乙烯材料。

[0116] 本发明的涂料组合物可以包含有效量的一种或多种所谓的“金属干燥剂”。尽管并未旨在受缚于任何理论,但是我们认为,有效量的一种或多种金属干燥剂的存在可以增加涂层固化时的交联(例如通过增强和/或促使聚氨酯聚合物的脂族碳碳双键之间交联的形成)。适当金属干燥剂的非限制性实例可以包括铝(Al)、锑(Sb)、钡(Ba)、铋(Bi)、钙(Ca)、铈(Ce)、铬(Cr)、钴(Co)、铜(Cu)、铱(Ir)、铁(Fe)、铅(Pb)、镧(La)、锂(Li)、锰(Mn)、钕(Nd)、镍(Ni)、铑(Rh)、钌(Ru)、钯(Pd)、钾(K)、锇(Os)、铂(Pt)、钠(Na)、锶(Sr)、锡(Sn)、钛(Ti)、钒(V)、钇(Y)、锌(Zn)、锆(Zr)或任何其他适当的稀土金属或过渡金属,以及这些中任意一种的氧化物、盐(例如酸盐,诸如辛酸盐、环烷酸盐、硬脂酸盐、新癸酸盐等)、或络合物,及其混合物。所用量至少部分取决于为了特定最终用途所选择的特定干燥剂。然而,通常,存在于涂料组合物中的金属干燥剂(如果存在的话)的量,基于金属干燥剂中的金属的总重相对于涂料组合物的总重,可以适当地大于约 10 重量 ppm,优选大于约 25 重量 ppm,更优选大于约 100 重量 ppm。金属干燥剂的量,基于金属干燥剂中的金属的总重相对于涂料组合物的总重,可以适当地小于约 10000 重量 ppm,优选小于约 1000 重量 ppm,更优选小于

约 600 重量 ppm。

[0117] 本发明的涂料组合物可以利用一种或多种任选的固化剂（即交联树脂，有时也被称为“交联剂”）进行配制。特定交联剂的选择通常取决于要配制的特定产品。交联剂的非限制性实例包括氨基塑料、酚醛塑料、受保护的异氰酸酯及其组合。

[0118] 所包含的交联剂（如果存在）的量可能取决于各种因素，包括例如固化剂的类型、烘烤的时间和温度、聚合物的分子量、和所需要的涂层性质。如果使用，交联剂通常以至多 50wt%、优选至多 30wt%、更优选至多 15wt% 的量存在。如果使用，交联剂通常以至少 0.1wt%、更优选至少 1wt%、甚至更优选至少 1.5wt% 的量存在。这些重量百分比都是基于涂料组合物中树脂固体的总重。

[0119] 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。

[0120] 氨基塑料树脂包括例如醛类（例如甲醛、乙醛、巴豆醛和苯甲醛）和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。适当的氨基塑料树脂的实例包括但不限于，苯并胍胺-甲醛基树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、酯化的三聚氰胺-甲醛、脒-甲醛树脂。

[0121] 还可以使用其他胺和酰胺的缩合产物，诸如三嗪、二嗪、三唑、胍（guanadine）、胍胺（guanamine）、以及烷基取代的和芳基取代的三聚氰胺的醛缩合物。这样的化合物的一些实例是 N, N' -二甲基脒、苯并脒、双氰胺、甲胍（formaguanamine）、乙胍（acetoguanamine）、甘脒、三聚氰酸二酰胺、2-氯-4,6-二氨基-1,3,5-三嗪、6-甲基-2,4-二氨基-1,3,5-三嗪、3,5-二氨基三唑、三氨基嘧啶、2-巯基-4,6-二氨基嘧啶、3,4,6-三（乙基氨基）-1,3,5-三嗪等。尽管所用醛类通常是甲醛，但是其他类似的缩合产物也可由其他醛类制备，所述其他醛类诸如为乙醛、巴豆醛、丙烯醛、苯甲醛、糠醛、乙二醛等，及其混合物。

[0122] 适当异氰酸酯交联剂的非限制性实例包括受保护的或未受保护的脂族、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，及其混合物。通常适当的受保护异氰酸酯的其他非限制性实例包括，异佛尔酮二异氰酸酯的异构体、二环己基甲烷二异氰酸酯的异构体、甲苯二异氰酸酯的异构体、二苯基甲烷二异氰酸酯的异构体、亚苯基二异氰酸酯的异构体、四甲基二甲苯二异氰酸酯的异构体、亚二甲苯基二异氰酸酯的异构体、及其混合物。在一些实施方式中，所使用的受保护的异氰酸酯具有至少约 300、更优选至少约 650、甚至更优选至少约 1000 的 Mn。

[0123] 对于本发明利用自交联实施方式的不饱和聚氨酯聚合物的涂料组合物，可能不必或不希望包含单独的固化剂，诸如交联剂。

[0124] 本发明的涂料组合物还可以包含其他任选的聚合物，这些聚合物不会不利地影响涂料组合物或由其得到的固化涂层。这样的任选的聚合物通常作为填料材料包含在涂料组合物中，但是它们可以被包含来作为交联材料或者用于提供所需性质。一种或多种任选的聚合物的含量可以达到足以起到其意欲达到的目的，但这样的含量不会不利地影响涂料组合物或由其得到的固化涂料组合物。

[0125] 本发明的涂料组合物还可以包含其他任选的成分，这些成分不会不利地影响涂料组合物或由其得到的固化涂层。这样的任选的成分包括例如催化剂、染料、颜料、调色剂、

增量剂、填料、润滑剂、防腐蚀剂、流动控制剂、触变剂、分散剂、抗氧化剂、粘附促进剂、光稳定剂、表面活性剂、及其混合物。各个任选的的成分的含量优选达到足以起到其意欲达到的目的,但这样的含量不会不利地影响涂料组合物或由其得到的固化涂层。

[0126] 一种优选的任选的成分是增大固化速率的催化剂。催化剂的实例包括但不限于强酸(例如十二烷基苯磺酸(DDBSA),以CYCAT 600从Cytex得到)、甲烷磺酸(MSA)、对甲苯磺酸(pTSA)、二壬基萘二磺酸(DNDSA)和三氟甲烷磺酸)、季铵化合物、磷化合物、锡和锌化合物,及其组合。具体的实例包括,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、和本领域普通技术人员已知的类似催化剂。如果使用,催化剂优选以相对于涂料组合物中的非挥发物的总重量至少0.01wt%、更优选至少0.1wt%的量存在。如果使用,催化剂优选以相对于涂料组合物中的非挥发物的重量不大于3wt%、更优选不大于1wt%的量存在。

[0127] 另一种有用的任选的成分是润滑剂(例如,蜡),该润滑剂通过赋予被涂金属基材的片材润滑性从而便于被造金属制品的制造。适当润滑剂的非限制性实例包括,例如,天然蜡诸如巴西棕榈蜡或羊毛脂蜡、聚四氟乙烯(PTFE)和聚乙烯型润滑剂。如果使用,润滑剂优选以基于涂料组合物中的非挥发物的总重量至少0.1wt%、优选不超过2wt%、更优选不超过1wt%的量存在于涂料组合物中。

[0128] 另一种有用的任选成分是颜料,如二氧化钛。如果使用,颜料以基于涂料组合物中非挥发物的总重量不超过70wt%、更优选不超过50wt%、甚至更优选0.1至40wt%的量存在于涂料组合物中。

[0129] 可以任选地将表面活性剂添加到涂料组合物中以帮助流动和基材的湿润。表面活性剂的实例包括,但是不限于,壬基苯酚聚醚和盐以及本领域技术人员已知的类似表面活性剂。如果使用,表面活性剂优选以基于树脂固体的总重量至少0.01wt%、更优选至少0.1wt%的量存在。如果使用,表面活性剂优选以基于涂料组合物中树脂固体的总重量不超过10wt%,更优选不超过5wt%的量存在。

[0130] 本发明的优选固化涂层充分粘附到金属(如钢、无锡钢(TFS)、锡板、电解锡板(EFP)、铝等)上,并对可能由长期暴露于腐蚀环境(例如严苛的气候条件,与食品或饮料的产品的紧密接触)而引起的腐蚀或降解提供高水平的耐受性。

[0131] 本发明的涂料组合物在多种应用中具有实用性。本发明的涂料组合物可以例如直接涂覆到金属(或直接涂覆到预处理的金属)上作为单层涂层体系,作为底涂层,作为中间涂层,作为顶涂层,或其任意组合。本发明的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,将组合物涂覆到平面金属卷材基材上,然后在被涂基材朝着收取卷绕机行进时烘烤。

[0132] 可以使用任何适当的工艺,诸如喷涂、辊涂、卷涂、帘涂、浸渍涂布、弯月面涂、吻涂、刮涂、刮刀涂布、浸涂、缝涂、滑动涂布、真空涂布等以及其他类型的预计量的涂布,将本发明的涂料组合物涂覆到基材上。还预期其他商用涂层涂覆和固化方法,其包括例如电涂布、挤涂、层压、粉末涂布等。

[0133] 可以在基材形成制件之前或之后,将涂料组合物涂覆到基材上。在一些实施方式中,平面金属基材(例如金属卷材)中的至少一部分被一层本发明的涂料组合物层涂布,然后在平面基材形成(例如压模)成制件之前固化。

[0134] 在将涂料组合物涂覆到基材上之后,可以利用各种工艺使组合物固化,所述工艺包括例如通过常规或对流方法的烘箱烘烤,或者提供适于固化涂层的高温的任何其他方法。固化过程可以以分立的步骤进行或以组合的步骤进行。例如,基材可以在环境温度下干燥,从而使涂料组合物保留大部分未交联的状态。然后,可对被涂基材进行加热以使组合物完全固化。在某些情况下,本发明的涂料组合物可以在一个步骤中进行干燥和固化。

[0135] 固化条件可以根据涂覆方法和意欲的最终应用变化。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℃、更常见约 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,那么被涂涂料组合物的固化可以例如通过如下进行:使被涂金属基材加热适当的时间段至优选高于约 350 °F (177℃) 的峰金属温度(PMT)。更优选的,被涂金属卷材被加热适当的时间段(例如 5 至 900 秒)至至少约 425 °F (218℃) 的 PMT。

[0136] 在一些实施方式(诸如某些水基涂层应用)中,可以在较低的温度下,例如在高于约 160 °F 或约 160 °F 至 250 °F (即 71℃至 121℃) 的 PMT 下固化本发明的涂料组合物。在这样的实施方式中,包含一种或多种金属干燥剂可能是有利的。

[0137] 如先前所讨论的,本发明的涂料组合物可以以单层涂层体系中的一层形式存在或者可以以多层涂层体系中的一层或多层形式存在。特定层和总涂层体系的涂层厚度将根据所使用的涂层材料、涂层涂覆的方法以及被涂制件的最终用途变化。由本发明的涂料组合物形成的包含一层或多层的单层或多层卷材涂层体系可以具有任意适当的总涂层厚度,但通常具有约 5 至约 60 微米、更常见约 10 至约 45 微米的总平均干涂层厚度。

[0138] 本发明的优选涂层显示测试方法或实施例部分中所描述的一个或多个性质。

[0139] 如下提供了本发明的一些非限制性实施方式以进一步举例说明本发明。

[0140] 实施方式 1:一种方法,其包含:

[0141] 提供一种涂料组合物,所述涂料组合物包含:

[0142] (i) 碘值为至少 10 的不饱和聚氨酯聚合物,和

[0143] (ii) 液体载剂;

[0144] 将所述涂料组合物涂覆到平面金属基材的至少一部分上;并且

[0145] 将所述被涂金属基材加热至至少 350 °F (177℃) 的峰金属温度,从而形成交联涂层。

[0146] 实施方式 2:一种组合物,其包含:

[0147] 可交联的涂料组合物,所述涂料组合物包含:

[0148] 基于所述涂料组合物的总固体,至少 30 重量%的碘值为至少 10 的不饱和聚氨酯聚合物;

[0149] 液体载剂,其中所述液体载剂优选包含占所述涂料组合物的至少 15 重量%的量的有机溶剂。

[0150] 实施方式 3:一种制件,其包含:

[0151] 金属基材,

- [0152] 被涂覆到所述金属基材的至少一部分上的实施方式 2 的涂料组合物。
- [0153] 实施方式 4 :实施方式 1 至 3 中任意一项的方法、组合物或制件,其中所述不饱和聚氨酯聚合物是自交联聚合物。
- [0154] 实施方式 5 :实施方式 1 至 4 中任意一项的方法、组合物或制件,其中所述不饱和聚氨酯聚合物包含一个或多个脂族碳碳双键。
- [0155] 实施方式 6 :实施方式 1 至 5 中任意一项的方法、组合物或制件,其中所述不饱和聚氨酯聚合物包含一个或多个反应性脂族碳碳双键。
- [0156] 实施方式 7 :实施方式 6 的方法、组合物或制件,其中所述一个或多个反应性脂族碳碳双键包括乙烯基双键、共轭双键、存在于张力环基团中的双键、存在于不饱和双环基团中的双键、或其组合。
- [0157] 实施方式 8 :实施方式 1 至 7 中任意一项的方法、组合物或制件,其中所述不饱和聚氨酯聚合物包含一个或多个由不饱和聚丁二烯化合物、另一含(聚)烯烃的化合物或其组合形成的不饱和段。
- [0158] 实施方式 9 :实施方式 8 的方法、组合物或制件,其中所述不饱和聚氨酯聚合物由包含基于非挥发含量至少 1 重量%、更优选至少 5 重量%、甚至更优选至少 15 重量%的官能化的聚丁二烯化合物的反应物形成。
- [0159] 实施方式 10 :实施方式 1 至 9 中任意一项的方法、组合物或制件,其中所述不饱和聚氨酯聚合物包含一个或多个醚链接。
- [0160] 实施方式 11 :实施方式 1 至 10 中任意一项的方法、组合物或制件,其中所述不饱和聚氨酯聚合物包含至少 1 重量%的醚氧。
- [0161] 实施方式 12 :实施方式 1 至 11 中任意一项的方法、组合物或制件,其中所述涂料组合物包含基于所述涂料组合物的总固体至少 30 重量%的所述不饱和聚氨酯聚合物。
- [0162] 实施方式 13 :实施方式 1 至 12 中任意一项的方法、组合物或制件,其中所述涂料组合物进一步包含一种或多种金属干燥剂。
- [0163] 实施方式 14 :实施方式 13 的方法、组合物或制件,其中所述涂料组合物包含至少 100ppm 的所述一种或多种金属干燥剂。
- [0164] 实施方式 15 :实施方式 1 至 14 中任意一项的方法、组合物或制件,其中所述涂料组合物包含所述聚氨酯聚合物的水性分散体。
- [0165] 实施方式 16 :实施方式 1 至 14 中任意一项的方法、组合物或制件,其中所述涂料组合物包括可任选含有水的溶剂基涂料组合物。
- [0166] 实施方式 17 :实施方式 1 至 16 中任意一项的方法、组合物或制件,其中所述涂料组合物包含液体载剂,所述液体载剂包含占所述涂料组合物的至少 15 重量%的量的一种或多种有机溶剂。
- [0167] 实施方式 18 :实施方式 1 至 17 中任意一项的方法、组合物或制件,其中,所述涂料组合物包含液体载剂,所述液体载剂包含占所述涂料组合物的至少 10 重量%的量的水。
- [0168] 实施方式 19 :实施方式 1 至 14 中任意一项的方法、组合物或制件,其中所述涂料组合物包含 :
- [0169] 15 至 75 重量%的固体 ;
- [0170] 25 至 70 重量%的一种或多种有机溶剂 ;和

[0171] 10 至 70 重量%的水。

[0172] 实施方式 20 :实施方式 1 至 14 中任意一项的方法、组合物或制件,其中所述涂料组合物包含:

[0173] 25 至 50 重量%的固体;

[0174] 25 至 50 重量%的一种或多种有机溶剂;和

[0175] 25 至 50 重量%的水。

[0176] 实施方式 21 :实施方式 1 至 20 中任意一项的方法、组合物或制件,其中所述涂料组合物还包含乙烯基聚合物。

[0177] 实施方式 22 :实施方式 21 的方法、组合物或制件,其中所述涂料组合物包含基于包含在所述涂料组合物中的乙烯基聚合物和不饱和聚氨酯聚合物的总固体重量至少 5wt%、至少 10wt%、至少 25wt%、或至少 60wt%的乙烯基聚合物。

[0178] 实施方式 23 :实施方式 1 至 22 中任意一项的方法,其中所述被涂金属基材被加热 5 至 900 秒至至少 425 °F (218 °C) 的 PMT,从而形成交联的涂料组合物。

[0179] 实施方式 24 :实施方式 1 至 23 中任意一项的方法,还包括将其上设置有交联涂层的被涂平面金属基材形成成制件。

[0180] 实施方式 25 :实施方式 1 至 24 中任意一项的方法、组合物或制件,其中所述液体载剂包含一种和多种羟基官能化的有机溶剂,其含量占所述涂料组合物的至少 5 重量%。

[0181] 实施方式 26 :实施方式 1 至 25 中任意一项的方法、组合物或制件,其中,所述涂料组合物,当以 9.3 克每平方米的平均干膜重量涂覆到平面铬金属卷材基材上并且在加热烘箱中固化 10 秒以达到 253°C 的 PMT 从而得到固化的涂层之后,当经历如下所述的制造测试时,初始通过小于 10 毫安 (mA),更优选小于 5mA,最优选小于 2mA,最好小于 1mA。

[0182] 测试方法

[0183] 除非另有声明,如下测试方法用在如下实施例。

[0184] A. 耐溶剂性

[0185] 涂层的“固化”或交联程度被测定为对溶剂诸如甲基乙基甲酮 (MEK, 可得自 Exxon, Newark, NJ) 的耐受性。这项测试如 ASTM D 5402-93 所述进行。报道了双向擦洗 (即一个来回的运动) 的次数。这项测试通常被称为“MEK 耐受性”。

[0186] B. 粘附性

[0187] 进行粘附性测试以评估涂层是否粘附到被涂基材上。粘附性测试根据 ASTM D 3359-Test Method B 利用 SCOTCH 610 带 (得自 Minnesota, Saint Paul 的 3M Company) 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;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。

[0188] C. 抗发白性

[0189] 抗发白性测试了涂层抵抗各种溶液攻击的能力。通常,发白通过吸收到被涂膜中的水量来衡量。当膜吸水后,其通常变得浑浊或看起来发白。发白通常以目测方式利用 0-10 等级来衡量,其中等级 10 表示无发白;等级 0 表示膜严重发白。对于商业可行的涂层来说,通常希望至少 7 级的发白等级,最好是 9 级或以上。

[0190] D. 酸化的咖啡测试

[0191] 酸化的咖啡溶液通过如下制备:在每升煮好的咖啡中溶解 4 克柠檬酸。将被涂的

基材样品(2英寸×4英寸的被涂金属测试条,在涂布之后在条的中心被反向冲击)放置在容器中,并且部分浸渍在酸化的咖啡溶液中。当部分浸渍后,被涂基材样品置于高压釜中,并经受121℃的加热和高于大气压力1atm的压力60分钟。在这个时间完成后,将样品浸泡在冷自来水中,用自来水冲洗,然后储存在水(去离子水或自来水)中,直到测试粘附性、耐发白性或耐污性。粘附性和耐发白性利用本文所述方法进行。耐污性以目测方式被评为0-10等级,其中“0”表示涂层被污染的象咖啡粉一样黑,“5”表示涂层的污染性中等(例如由测试片所表明的,其在颜色上是相当金色的),“10”表示没有可探测到的涂层污染。

[0192] E. Dowfax 洗涤剂测试

[0193] “Dowfax”测试是用来测量涂层对沸腾洗涤液的抵抗力。溶液通过如下制备:将5ml Dowfax 2A1(Dow Chemical 的产品)混合入3000ml去离子水中。通常,将被涂基材测试条浸入沸腾的Dowfax溶液15分钟。然后冲洗该测试条,并在去离子水中冷却、干燥,然后如先前所述测试并评定发白性和粘附性。

[0194] F. 铅笔硬度

[0195] 这个测试测量固化涂层的硬度。利用ASTM D3363估计铅笔硬度,其中该测试对金属晶粒进行。数据被报道为膜破损前最后一个成功的铅笔的形式。因此,例如如果涂层用2H铅笔测试时没破损但用3H铅笔测试时破损,那么该涂层被报道为具有2H的铅笔硬度。

[0196] 制造测试

[0197] 这个测试测量了当被涂基材经历制备制件诸如饮料罐端盖所必需的形成工艺时保留其完整性的能力。它是成形的端盖中是否存在裂纹或裂缝的量度。通常将端盖放置在装满电解质溶液的杯子上。将杯子倒置以使端盖的表面暴露于该电解质溶液。然后测量穿过该端盖的电流量。如果在制造之后涂层保持完好(没有裂纹或裂缝),则有极少电流穿过端盖。

[0198] 对于本评定来说,使完全转化的202标准开口饮料罐端盖暴露于由在去离子水中的1wt% NaCl组成的室温电解质溶液4秒钟。待评价涂层以每平方英寸6至7.5毫克(msi)(或9.3至11.6克每平方米)的干膜厚度存在于饮料端盖的内部表面上,其中7msi是目标厚度。使用可从Wilkins-Anderson Company, Chicago, IL获得的WACO Enamel Rater II(输出电压为6.3伏特)测量金属暴露。以毫安记录所测得的电流。通常在端盖经受巴氏灭菌、dowfax或蒸煮开始时和之后测试端盖连续性。

[0199] 本发明的优选涂层,当如上所述进行测试时,最初通过小于10mA,更优选小于5mA,最优选小于2mA,最好小于1mA。在巴氏灭菌、dowfax或蒸煮之后,优选的涂料获得小于20mA,更优选小于10mA,甚至更优选小于5mA,甚至更优选小于2mA的连续性。

[0200] H. 碘值

[0201] 利用标题为“Standard Method for Determination of Iodine Values of Tall Oil Fatty Acids,”的ASMT D 5758-02(重新审定2006)测定碘值,其被表示为厘克碘每克树脂。使用二氯甲烷(HPLC等级或更高级)替代异辛烷或环己烷作为稀释溶剂。

实施例

[0202] 通过如下实施例阐述本发明。应当理解到,根据本文所阐述的本发明的范围和精神宽泛解释地具体实例、材料、用量和过程。除非另有声明,所有份和百分比都以重量计。除

非另有声明, 所使用的所有化学品都商购自例如 Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri。

[0203] 实施例 1- 聚氨酯聚合物

[0204] 表 1

[0205]

成分	用量 (克)
1. 三丙二醇 / 间苯二甲酸聚酯	80.30g
2. Poly BD R45HTLO ^A	40.15g
3. 丙二醇 / 二聚体脂肪酸聚酯	40.15g
4. 二羟甲基丙酸	12.63g
5. 异佛尔酮二异氰酸酯	51.33g
6. 二丙二醇二甲基醚	85.70g
7. 甲基丙烯酸甲酯	147.14g
8. 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	0.07g
9. 三乙胺	4.76g
10. 去离子水	462.45g
11. 丙二醇单甲基醚	88.40g
12. 去离子水	32.74g
13. 氨基乙基乙醇胺	6.48g
14. 甲基丙烯酸甲酯	67.31g
15. 丙烯酸正丁酯	89.18g
16. 甲基丙烯酸缩水甘油酯	43.37g
17. 丙二醇单甲基醚	50.41g
18. 叔丁基过氧化氢 (70%水溶液)	0.99g
19. 去离子水	63.01g
20. 异抗坏血酸	0.99g

21. 依地酸钠 (70%水溶液)	0.04g
22. 三乙胺	0.50g
23. 去离子水	49.11g

[0206] ^APoly BD R45HTL0 产品可商购自 Sartomer Company, Inc., Exton, PA。

[0207] 将表 1 中的项目 1 至 8 加入安装有搅拌器、空气喷雾、热电偶和加热套的 2 升圆底烧瓶中。将这些项目的材料混合直到均匀,然后将烧瓶中的内容物约 1 小时内逐步加热至 88℃。在反应器达到 88℃之后,将其保持在这个温度 3 小时,然后滴定异氰酸酯含量,以确保异氰酸酯羟基反应完全。然后,将该批料在约 1 小时内冷却至 54℃,然后,将项目 9 加入反应器,并使内容物混合约 3 分钟。在单独的安装有热电偶、氮气保护和搅拌的 3 升不锈钢釜中加入项目 10 和 11。这些材料在被添加到釜中之前被冷却至 10 至 12℃。然后,将 2 升烧瓶的内容物(氨基甲酸酯预聚物)分散在三升釜中的水和溶剂中 3-5 分钟(由于材料粘在 2 升烧瓶的壁面上,通常损失约 5%的预聚物。配方中其他材料的量适当地按比例调整,以保持各材料的比率与上述相同。)

[0208] 在所有预聚物处于分散罐中之后,将项目 12 和 13 以预混物形式添加。然后,允许批料放热并搅拌约 35 至 45 分钟,以使胺 / 异氰酸酯扩链反应继续。

[0209] 实施例 2- 聚氨酯 / 丙烯酸酯分散体

[0210] 在实施例 1 保持 35 至 45 分钟之后,以预混物形式添加项目 14、15 和 16,并且以预混物容器的冲洗剂形式添加项目 17。在约 10 分钟的混合时间之后,向分散釜中添加项目 18,并且将项目 19 至 22 的预混物以均匀的速率在约 20 至 30 分钟内添加到批料中。这个添加期间,允许批料放热。在放热达到顶峰并且温度开始下降之后,缓缓添加项目 23,以将材料的固体调节至约 41%。最终分散体的测量碘值为约 16(因此,聚氨酯具有约 95 的计算碘值),并且粘度为 120cps。

[0211] 实施例 3- 涂料组合物

[0212] 利用如下表 2 各成分形成涂料组合物。

[0213] 表 2

[0214]

成分	量 (以克计)
1. 实施例 1 的聚氨酯 / 丙烯酸类分散体	73.87
2. 酚醛交联剂	1.60
3. 2- 丁醇	1.75
4. Michelman 160PF ^B	1.60
5. 乙二醇	12.93

[0215] ^BMichelman 160PF 产品是商购自 Michelman, Inc. of Cincinnati, Ohio 的润滑剂

蜡。

[0216] 将项目 1 加入不锈钢混合容器中,并搅拌。在充分搅拌下,将项目 2-5 中的每一个分别加入。所得最终涂料具有约 35%的固含量,和 16 秒的 #4 Ford 杯粘度。

[0217] 实施例 4- 被涂制件

[0218] 将实施例 3 的涂料组合物涂覆到铬预处理的铝金属卷材上作为卷材涂层。在烘箱中放置 10 秒以达到 253℃峰金属温度 (PMT) 并固化涂层之前,采取步骤以改善流动和匀化。

[0219] 测试固化涂层样品的各种涂层性质。涂层性质测试中一些的数据汇总在如下表 3 中。

[0220] 表 3

[0221]

涂料组合物	实施例 3
膜重量(mg/in ²)	6-7 mg/in ²
铅笔硬度	F
MEK 耐受性	> 100 MEK 双向摩擦
咖啡处理	
污染	4
发白	10
粘附	7
制造	
初始(Dowfax 之前)*	0.2 mA
Dowfax 之后*	0.4 mA

[0222] * 在内表面上涂布的 202 饮料罐端盖

[0223] 本文中引用的所有专利、专利申请、和出版物以及电子可得材料的全部公开内容通过引用插入。给出上述详细的说明和实施例仅仅为了清楚理解。不应理解由其导致不必要的限制。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显而易见的变化将包含在权利要求所限定的本发明的范围内。