



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106010157 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(21)申请号 201610459040.1

C08G 63/20(2006.01)

(22)申请日 2011.10.14

B05D 7/14(2006.01)

(30)优先权数据

61/393,584 2010.10.15 US

(62)分案原申请数据

201180049776.7 2011.10.14

(71)申请人 威士伯采购公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 班诺特·普鲁沃 保罗·斯滕松

(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.

C09D 167/02(2006.01)

C09D 7/12(2006.01)

权利要求书2页 说明书22页

(54)发明名称

用于金属基材的聚酯基涂料组合物

(57)摘要

本发明涉及用于金属基材的聚酯基涂料组合物,涉及新型包装制品,如食品和饮料罐,其具有被涂覆于其表面的至少一部分上的新型涂料组合物。在优选的实施方式中,所述涂料组合物包括至少成膜量的具有包括一个或更多个软链段和多个硬链段的骨架的共聚酯树脂。所述共聚酯树脂优选地具有从约10℃到约50℃的玻璃化转变温度。本发明还涉及制备被涂制品的方法。

1. 一种制品,其包含:

铆接的饮料罐盖;以及

涂覆到所述铆接的饮料罐盖的至少一部分上的涂层,所述涂层由涂料组合物形成,所述涂料组合物包含:

包含环状基团的共聚酯树脂,其由包含一种或多种多元酸分子和一种或多种多元醇分子的反应物形成,其中所述反应物包含三羟甲基丙烷和含有结构为 $R^3-(CR^4)_t-R^3$ 的化合物的脂族反应物,其中:

每个 R^3 独立地为能够参与逐步增长反应的反应性基团(更优选羧基);

t 为4至60;并且

每个 R^4 独立地为氢、卤素或有机基团。

2. 如权利要求1所述的制品,其中 R^3 独立地为羧酸基团、酸酐基团、酯基团或羟基基团。

3. 如权利要求1所述的制品,其中每个 R^3 为羧酸基团,并且其中 t 为6至36。

4. 如权利要求1所述的制品,其中 R^3 为羧酸基团,其中 t 为8至36,并且其中每个 R^4 为氢。

5. 如权利要求1所述的制品,其中 t 为6至36,并且其中所述共聚酯树脂具有从10°C到50°C的玻璃化转变温度。

6. 如权利要求1所述的制品,其中 t 为8至36,每个 R^4 为氢,并且其中所述共聚酯树脂具有从10°C到50°C的玻璃化转变温度。

7. 如权利要求1所述的制品,其中所述脂族反应物包含己二酸、壬二酸、脂肪酸基的二酸、癸二酸、琥珀酸、戊二酸或其衍生物或混合物。

8. 如权利要求1所述的制品,其中所述脂族反应物包含癸二酸。

9. 如权利要求1所述的制品,其中所述共聚酯树脂具有从15°C到35°C的玻璃化转变温度。

10. 如权利要求1所述的制品,其中固化涂层具有至少25°C到小于60°C的玻璃化转变温度。

11. 如权利要求1所述的制品,其中基于总树脂固体,所述涂料组合物包含至少60重量百分比的所述共聚酯树脂。

12. 如权利要求1所述的制品,其中基于总聚酯固体,所述共聚酯树脂占大于存在于所述涂料组合物中的聚酯总量的90重量百分比。

13. 如权利要求1所述的制品,其中所述共聚酯树脂具有低于10的酸值并且具有从10到50的羟值。

14. 如权利要求1所述的制品,其中所述涂料组合物基本不含结合的双酚A和芳族缩水甘油醚化合物。

15. 如权利要求1所述的制品,其中所述涂料组合物包含氨基塑料交联剂。

16. 如权利要求1所述的制品,其中所述涂料组合物还包含可溶性酚醛交联剂。

17. 一种制品,其包含:

铆接的金属饮料罐盖;以及

涂覆到所述铆接的饮料罐盖内部的食物接触表面上的涂层,所述涂层由涂料组合物形成,所述涂料组合物包含基于总树脂固体至少60重量百分比的包含环状基团的共聚酯树脂,所述共聚酯树脂具有从10°C到50°C的玻璃化转变温度,其中所述共聚酯树脂由包含聚

酯低聚物或高聚物和脂族反应物的反应物形成,并且其中所述聚酯低聚物或高聚物由包括三羟甲基丙烷和含有结构为 $R^3-(CR^4_2)_t-R^3$ 的化合物的脂族反应物的反应物形成,其中:

每个 R^3 独立地为羧酸基团、酸酐基团或羟基基团;

t为4至60;并且

每个 R^4 独立地为氢。

18.如权利要求17所述的制品,其中所述聚酯低聚物或高聚物由包含间苯二甲酸和对苯二甲酸的反应物形成。

19.如权利要求18所述的制品,其中所述脂族反应物包含己二酸、壬二酸、脂肪酸基的二酸、癸二酸、琥珀酸、戊二酸或其衍生物或混合物。

20.一种液体涂料组合物,其包含:

基于总树脂固体,至少60重量百分比的共聚酯树脂,所述共聚酯树脂具有从10°C到50°C的Tg,其中所述共聚酯树脂为如下成分的反应产物,所述成分包括:

具有从10°C到100°C的Tg的聚酯低聚物或高聚物,所述聚酯低聚物或高聚物由包括三羟甲基丙烷、间苯二甲酸和对苯二甲酸的反应物形成;和

含有结构为 $R^3-(CR^4_2)_t-R^3$ 的化合物的脂族反应物,

其中:

每个 R^3 独立地为羧酸基团、酸酐基团或羟基基团;

t为4至60;并且

每个 R^4 独立地为氢。

交联剂;和

液体载体;

其中所述涂料组合物适合用于形成内部食品接触罐涂层,并且基本不含结合的双酚A和芳族缩水甘油醚化合物。

21.如权利要求20所述的液体涂料组合物,其中当所述涂料组合物以每平方英寸7毫克的干膜厚度固化于铆接的饮料罐盖的内部表面时,将所述涂料组合物暴露于包含溶解在水中的1重量%的NaCl的室温电解质溶液4秒后,穿过小于1毫安的电流。

22.如权利要求21所述的液体涂料组合物,其中所述脂族反应物包含癸二酸。

23.如权利要求20所述的液体涂料组合物,其中,基于所述涂料组合物中树脂固体的总重量,所述涂料组合物具有20到40重量%的固体并且包含约5到40重量%的交联剂。

用于金属基材的聚酯基涂料组合物

[0001] 本申请是申请日为2011年10月14日的中国专利申请201180049776.7(PCT/US2011/056376)的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求Prouvost等在2010年10月15日递交的标题为“Polyester-Based Coating Composition for Metal Substrate”(“用于金属基材的聚酯基涂料组合物”)的美国临时申请第61/393584号的优先权,该申请全文通过引用并入本文。

背景技术

[0004] 人们使用多种涂料来涂布两件式食品和饮料罐。这些罐通常使用“卷材涂布”操作来涂布,即,使用适合的组合物涂布适合的金属基材(例如,钢或铝金属)的平板材,并使其固化,然后将涂布的基材成型为罐盖或罐体。涂料应能够高速涂覆到基材并在硬化以执行该所需最终用途时提供必要的性质。例如,涂层应对食品接触是安全的;具有优异的基材粘附性;能够在成型步骤中冲拔;当用作盖涂层时,提供当盖打开时干净的边缘;耐染色和其他涂层缺陷(诸如“凸出”、“发白”和/或“起泡”);并且长期耐降解,即使在暴露于苛刻条件下也具有上述性质。现有涂层具有一个或更多缺点。

[0005] 各种涂层已被用作内部保护性罐涂层,其包括环氧基涂层和聚氯乙烯基涂层。然而,这些涂层类型中的每一种都具有缺陷。例如,含有聚氯乙烯或相关含卤化物的乙烯基聚合物的材料的回收可能成为问题。人们还希望减少或消除常用于配制与食品接触的环氧涂层中的某些环氧化合物。

[0006] 为了解决上述缺陷,包装涂层工业努力寻找基于替代性粘结剂体系(诸如聚酯树脂体系)的涂层。然而,配制表现出涂层特性(例如柔韧性、粘附性、耐腐蚀性、稳定性、对银纹的抵抗性等)的所需平衡的聚酯基涂层一直存在问题。例如,耐腐蚀性和这样涂层的制造性能之间存在制约平衡。表现出良好的制造性能同时不存在银纹的适于与食品接触的聚酯基涂层往往太软,并且表现出不适当的耐腐蚀性。与此相反,表现出良好耐腐蚀性的适于与食品接触的聚酯基涂层在制造时通常表现出不良的柔韧性和不适当的银纹。

[0007] 市场需要的是用于涂层(诸如包装涂层)的改进的粘结剂体系。在本文中公开并要求保护所述包装、组合物和制备其的方法。

发明内容

[0008] 一方面,本发明涉及可用在各种涂料应用的涂料组合物。所述涂料组合物优选地包括至少成膜量的聚酯聚合物,优选地以具有包括一个或多个软链段和一个或多个硬链段、更优选具有至少两个硬链段的骨架的共聚酯树脂形式。在优选的实施方式中,所述聚酯聚合物包括多种硬链段,且优选地具有从约10℃到约50℃、更优选从10℃到35℃的玻璃化转变温度(“Tg”)。一个或多个硬链段优选地具有从约10℃到大约100℃的Tg。

[0009] 在一个实施方式中,聚酯聚合物具有如下结构:

[0010] $(R^1)_r-([HARD]-X_s-[SOFT]-X_s)_n-(R^2)_r$

[0011] 其中：

[0012] [HARD]独立地表示硬链段；

[0013] [SOFT]独立地表示软链段；

[0014] 每个X,如果存在的话,独立地为二价有机基团；

[0015] 每个s独立地为0或1；

[0016] n为至少1(更优选至少2)；

[0017] R^1 ,如果存在的话,为反应性官能团、有机基团、或可任选地包括末端反应性官能团并可任选地经由逐步增长链接键与硬链段相连的软链段；

[0018] R^2 ,如果存在的话,为反应性官能团、有机基团、或可任选地包括末端反应性官能团的硬链段；并且

[0019] 每个r独立地为0或1。

[0020] 在一个实施方式中,聚酯聚合物为具有从10℃到50℃的 T_g 且包括交替的硬链段和软链段的共聚酯树脂。共聚酯树脂优选地为以下成分的反应产物,所述成分包括:(i)具有 T_g 从10℃到100℃的聚酯低聚物或高聚物(优选羟基封端的),以及(ii)酸或多元酸(优选二酸)或等同物(例如酸酐、酯等)。优选地,由成分(i)提供硬链段并由成分(ii)提供软链段。

[0021] 本发明的优选涂料组合物基本不含活动的双酚A(“BPA”)和/或芳族缩水甘油醚化合物,例如BPA的双缩水甘油醚(“BADGE”)、双酚F的双缩水甘油醚(“BFDGE”)和环氧线性酚醛(例如NOGE),并且更优选的组合物也基本不含结合的BPA和/或芳族缩水甘油醚化合物。

[0022] 本发明还涉及被涂制品,例如包装制品(如食品和饮料容器,或其部分)。优选的包装制品包括至少部分使用金属基材形成的“两件式”罐。这些优选的罐通常包含主体部分和端盖部分,其中所述主体部分和端盖部分中至少一个是金属(例如铝或钢)且用本发明的涂料组合物涂布至少一个主要表面。

[0023] 本发明还涉及一种方法,其包括:提供本发明的涂料组合物,所述涂料组合物当适当固化时适合用作食品接触包装涂层,以及将涂料组合物涂覆于平面金属基材的至少部分上,所述金属基材适用于形成食品或饮料容器或其部分。在优选的实施方式中,运用卷材涂布方法完成该方法。例如,先使用本发明的涂料组合物在一个或两侧上涂布合适基材(如铝或钢板材金属)的卷材,使其固化(如采用烘烤工艺),然后使固化的基材形成(如通过冲压或拉延)食品或饮料容器或其部分,诸如饮料罐盖。

[0024] 本发明还涉及一种方法,其包括如下步骤:提供主体和盖,其中使用本发明的涂料组合物在至少一侧涂布盖和主体中至少一个;用产品(例如食品或饮料产品)填充主体;以及将盖与主体相连。

[0025] 在下文的描述中阐明了本发明的一个或多个实施方式的详细内容。本发明的其他特征、目标和优点清楚地体现于说明书和权利要求书中。

[0026] 选定的定义

[0027] 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。

[0028] 本文使用的术语“有机基团”是指,烃基(具有除碳和氢之外的可选元素,诸如氧、氮、硫和硅),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)。术语“脂族基团”是指饱和的或不饱和的线性或支化烃基,其可以包含除碳和氢之外的可选元素。这个术语被用于涵盖例如烷基、烯基和炔基。术语“环状基团”是指闭环

烃基,其被分类为脂环族基团和芳族基团,这二者都可以包含杂原子。术语“脂环族基团”是指包含非芳族基团的环的有机基团。

[0029] 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,旨在仅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。

[0030] 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100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10ppm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1ppm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。

[0031] 术语“活动”是指,当涂层(通常 $\sim 1\text{mg}/\text{cm}^2$ ($6.5\text{mg}/\text{in}^2$)厚)在某一组限定的条件(取决于终端应用)下暴露于测试介质时,化合物可被从固化的涂层中萃取出来。这样的测试条件的实例是将固化的涂层在 25°C 下暴露于HPLC-级乙腈长达24小时。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。

[0032] 术语“交联剂”是指,能够在聚合物之间或同一聚合物的两个不同区域之间形成共价链接键的分子。

[0033] 在谈及水分散性聚合物时,术语“水分散性”是指可将该聚合物混合到水(或水性载体)中,从而形成稳定的混合物。例如,在120下(48.9°C)下储存1周后,分离成不混溶的层的混合物不是稳定的混合物。术语“水分散性”旨在包括术语“水溶性”。换言之,根据定义,水溶性聚合物同样可被认为是水分散聚合物。

[0034] 在谈及可分散的聚合物时,术语“分散体”是指可分散的聚合物和载体的混合物。术语“分散体”旨在包括术语“溶液”。

[0035] 除非另有说明,“(甲基)丙烯酸”化合物(其中甲基在括号内)意在包括丙烯酸或甲基丙烯酸化合物。

[0036] 术语“多元羧酸”包括多元羧酸以及酸酐或其酯化变体。

[0037] 当在“涂层涂覆在表面或基材上”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表面或基材上。因此,例如涂层涂覆到基材上的底漆层上相当于涂层涂覆在基材上。

[0038] 除非另有声明,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,除非另有声明,指定聚合物种类的术语(例如聚酯)的使用旨在包括均聚物和共聚物(例如共聚酯聚合物)二者。

[0039] 当在化合物这样的上下文中使用时,术语“不饱和的”或“不饱和”是指,含有至少一个非芳族双键(通常为碳碳双键)的化合物。

[0040] 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。

[0041] 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,其他实施方式也可以是优选的。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。

[0042] 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。

[0043] 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)。

[0044] 发明详述

[0045] 在优选的实施方式中,本发明提供了一种聚酯聚合物,所述聚酯聚合物为同时具有一个或多个硬链段和一个或多个软链段的共聚酯聚合物。共聚酯聚合物在用于包装制品(例如金属食品或饮料容器)上使用的粘附涂层中特别适于作为粘结剂聚合物。因此,本发明也提供涂料组合物,所述涂料组合物优选地包括至少成膜量的本发明聚酯聚合物。通常,涂料组合物还包括一种或多种任选的液体载体和一种或多种其他任选成分诸如交联剂、催化剂、颜料等等。

[0046] 本发明的优选的组合物基本上不含活动的双酚A(BPA)和/或芳族缩水甘油醚化合物(例如BPA的双缩水甘油醚(BADGE)、双酚F的双缩水甘油醚(BFDGE)和环氧线性酚醛)、更优选本质上不含活动的BPA和芳族缩水甘油醚化合物、最优选完全不含活动的BPA和芳族缩水甘油醚化合物。涂料组合物也更优选地基本不含结合的BPA和芳族缩水甘油醚化合物、更优选本质上不含结合的BPA和芳族缩水甘油醚化合物、甚至更优选本质上完全不含结合的BPA和芳族缩水甘油醚化合物、最优选完全不含结合的BPA和芳族缩水甘油醚化合物。

[0047] 本发明的聚酯聚合物通常由包含一种或多种多元酸分子和一种或多种多元醇分子的反应物生成。在包括于本文中的聚酯反应方法和反应物的各种讨论中,可以理解,在合成聚酯中,指定的酸可以为羧酸、酸酐、酯(如烷基酯)的形式或类似的等价形式。下面提供了在生产聚酯中有用的多元酸和多元醇的一些有代表性的实例。

[0048] 合适的多元酸包括己二酸、壬二酸、环己烷二羧酸、富马酸、间苯二甲酸、马来酸、邻苯二甲酸、癸二酸、琥珀酸、对苯二甲酸、酸酐及其酯变体、以及它们的混合物。

[0049] 合适的多元醇分子包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇(“NPG”,但NPG在某些实施方式中不是优选的)、环己二醇、环己二甲醇、己二醇、被取代的丙二醇(例如,2-甲基-1,3-丙二醇)、被取代的丁二醇、被取代的戊二醇、被取代的己二醇、羟甲基环烷烃(例如,二羟甲基环丁烷、异山梨醇等等)、二甘醇和三醇、以及其混合物。

[0050] 聚酯聚合物的玻璃化转变温度(“T_g”)可以根据各种因素而变化,这些因素包括例

如所需最终用途的性能要求。在某些最终用途(例如食品或饮料罐涂层和具体地饮料罐盖(例如啤酒或苏打铆接罐盖))中,涂料组合物优选地展现出既有良好的柔韧性(例如,适于冲压或拉延制品的良好的制造性)又有良好的耐腐蚀性(例如,可接受水平的耐蒸煮性)。在优选的该实施方式中,聚酯聚合物展现出至少约10℃、更优选至少约15℃以及甚至更优选至少约20℃的T_g。优选地,聚酯聚合物展现出小于约50℃、更优选小于约35℃以及甚至更优选小于约30℃的T_g。在一个实施方式中,聚酯聚合物具有从约10℃到大约35℃的T_g。在测试方法一节中提供了用于通过差示扫描量热法测量聚酯聚合物的T_g的方案。

[0051] 本发明的聚酯聚合物可以是线性聚合物或支化聚合物。目前优选主要为线性的聚合物。

[0052] 如果需要,本发明的聚酯聚合物可包括一个或多个不是酯链接键的逐步增长链接键。这种链接键的实例包括酰胺、碳酸酯、酯、醚、脲、氨基甲酸酯或其组合。在一个实施方式中,聚酯聚合物不包括任何不是酯链接键的链接键(如缩合键)。

[0053] 在优选的实施方式中,聚酯聚合物的骨架包括一个或多个硬链段和一个或多个软链段。更优选地,骨架包括与至少一个软链段(即,≥1、≥2、≥3等等)组合的多个硬链段(即,≥2、≥3、≥4等等)。尽管不希望受到理论的束缚,我们认为聚酯聚合物的硬链段对使用聚酯聚合物配制的食品接触涂层的优异的耐腐蚀性有贡献,包括在升高的温度和压强下的食品或饮料罐蒸煮工艺中,同时接触腐蚀性食品或饮料产品。我们认为一个或多个软链段赋予这种涂层弹性且便于制造。

[0054] 在某些优选的实施方式中,本发明的涂料组合物可被涂覆于平坦的金属基材(例如铝或钢卷材),然后将经涂布的金属基材(如通过冲压)制造成制品诸如铆接的饮料罐盖。本发明的涂料组合物在所述最终用途中展现出优异的制造性能(例如,适用于饮料盖铆钉和与其相关的极端轮廓的冲压的柔韧性),同时仍展现优异的粘附性、耐腐蚀性和可蒸煮性。

[0055] 硬链段和软链段优选地分布于整个聚酯骨架、优选地以非随机分布。在优选的实施方式中,聚酯聚合物具有包括硬链段和软链段交替排列的骨架。在该实施方式中,交替的硬链段和软链段通常通过逐步增长链接键、更通常地缩合链接键诸如酯链接彼此相连。在下面式I中提供了所述交替的聚合物的代表性例子:

[0056] $(R^1)_r-([HARD]-X_s-[SOFT]-X_s)_n-(R^2)_r$

[0057] 其中:

[0058] [HARD]独立地表示本发明的硬链段;

[0059] [SOFT]独立地表示本发明的软链段;

[0060] 每个X(如果存在的话)独立地为二价有机基团、更优选地逐步增长链接键(例如缩合链接键);

[0061] 每个s独立地为0或1、更优选1;

[0062] n为1或更多、更优选为1至15;

[0063] R¹(如果存在的话)为反应性官能团(如-OH、-COOH等等)、有机基团、或可任选地包括末端反应性官能团的软链段;

[0064] R²(如果存在的话)为反应性官能团(如-OH、-COOH等等)、有机基团、或可任选地包括末端反应性官能团并可任选地经由二价链接键(通常为逐步增长链接键)与硬链段相连

的硬链段；

[0065] 每个r独立地为0或1。

[0066] 在一个实施方式中，n为至少2；每个s为1；每个X为酯链接键；每个r为1；R¹为反应性官能团、更优选羟基；并且R²为用反应性官能团封端的硬链段，优选地R²为羟基封端的硬链段。

[0067] 在一些实施方式中，本发明的聚酯聚合物在每个末端用硬链段、更优选具有末端反应性官能团的硬链段以及甚至更优选羟基封端的硬链段封端。

[0068] 在优选的实施方式中，基于重量基准，在聚酯聚合物中硬链段与软链段的比平均从1:1到50:1、更优选从8:1到20:1、以及甚至更优选从10:1到15:1(硬链段:软链段)。

[0069] 聚酯聚合物可包括任意数量的硬链段和软链段。在优选的实施方式中，聚酯聚合物包括平均从1到35、更优选从2到20、以及甚至更优选从4到10个的硬链段和平均从1到35、更优选从2到20、以及甚至更优选从4到10个的软链段。在优选的实施方式中，聚酯聚合物包括平均w个软链段(其保“w”为软链段的平均数目)以及w+1个硬链段(例如，当w为3时，w+1为4)。

[0070] 本发明的聚酯聚合物可包括一个或多个任选的非硬链段或软链段的骨架链段(例如单体、低聚物或高聚物链段)。所述任选的链段可以是单体、低聚物或高聚物链段。然而在一些实施方式中，基于重量基准，硬链段和软链段构成基本所有或甚至所有聚酯聚合物。在这样的实施方式中，硬链段和软链段优选地占本发明聚酯聚合物的至少75重量百分比(“wt-%”)、至少90wt-%、至少99wt-%或100wt-%。上述重量百分比包括任何与硬链段和软链段相连的连接基团(例如酯链接)，所述连接基团由存在于前体硬链段和软链段反应物中的互补的反应性官能团(例如羟基和羧酸基团)的反应来形成。

[0071] 聚酯聚合物的一个或多个硬链段优选地为低聚物或高聚物链段、更优选聚酯低聚物或高聚物链段或其组合。硬链段优选地具有至少500的数均分子量(Mn)。在优选的实施方式中，一个或多个硬链段展现出至少10℃、更优选至少15℃、以及甚至更优选至少20℃的T_g。优选地，一个或多个硬链段展现出小于约100℃、更优选小于80℃、以及甚至更优选小于70℃的T_g。在特别优选的实施方式中，硬链段具有从20℃至40℃的T_g。硬链段的T_g指的是硬链段的分离组分的T_g。在测试方法一节中提供了用于经由差示扫描量热法测量硬链段的方案。

[0072] 一个或多个硬链段优选地包括合适量的一种或多种如下环状基团：芳族基团(例如芳基、杂芳基或其组合)、饱和或不饱和的单环脂环族基团、可包括任何芳族和/或脂环基团的任意组合的饱和或不饱和的多环基团(例如双环基团或三环基团或更高的多环基团)、或其组合。用来将环状基团结合到硬链段的合适的化合物的实例包括环己烷二羧酸、环己烷二甲醇、萘二羧酸、联苯二羧酸、间对苯二甲酸、降冰片烯二酸酐、对苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、异山梨醇、三环癸烷二甲醇、二羟甲基环烷烃、它们的组合以及其变体(例如羧酸的、酯化的或酸酐的变体)或衍生物。间对苯二甲酸和对苯二甲酸为优选的用于形成一个或多个硬链段的包含环状基团的单体。

[0073] 在一些实施方式中，聚合物包括至少一个硬链段，其中环状基团以及更优选的芳族基团占该硬链段的至少20wt-%、更优选至少40wt-%、甚至更优选至少45wt-%以及最好至少50wt-%。硬链段中环状基团的浓度上限未具体限定，但优选地所述基团的量被配制为

使硬链段的Tg不超过上述的Tg范围。硬链段中环状基团的总量通常将占该硬链段的小于100wt-%、更优选小于约90wt-%以及甚至更优选小于80wt-%。上述重量百分比表示为对存在于硬链段中的含环状基团的单体的总量而言。在一些实施方式中,所有或基本所有的一个或多个存在于聚酯聚合物中的硬链段包括在上述重量百分比内的量的环状基团。

[0074] 在某些优选的实施方式中,使用一种或多种芳族单体、更优选一种或多种芳族多元酸或酸酐(特别优选芳族二元酸或酸酐)来形成硬链段。优选的芳族二元酸或酸酐包括邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、以及它们的混合物或衍生物。

[0075] 在一些实施方式中,在硬链段中还包括一种或多种多元醇,来影响Tg,从而使Tg适当地高以落在所期望的Tg范围内。优选的所述多元醇包括甲基丙二醇(即,MP二醇)、新戊二醇、三环癸烷二甲醇、异山梨醇(isorbide)、以及其组合或衍生物。在一个目前优选的实施方式中,硬链段由包括组合了一种或多种芳族单体(更优选一种或多种芳族二酸或酸酐)的一种或多种所述多元醇的成分形成。

[0076] 硬链段可包括(骨架的或悬挂的)取代基,其选自例如氧原子、氮原子、磷原子、硫原子、硅原子或包含任何结合了一个或多个原子的前述原子的基团。

[0077] 硬链段可以是任何合适的尺寸。优选地,硬链段具有至少500、更优选至少750、以及甚至更优选至少1000的Mn。尽管硬链段的分子量上限没有特别限定,但在一些实施方式中,硬链段展现出小于约10000、更优选小于约8000、以及甚至更优选小于约5000的Mn。

[0078] 在优选的实施方式中,硬链段占聚酯聚合物的至少55wt-%、更优选至少65wt-%、以及甚至更优选至少75wt-%。在一些实施方式中,硬链段占聚酯聚合物的小于约98wt-%、更典型地小于约95wt-%、以及甚至更典型地小于约92wt-%。上述重量百分比指的是,相对于用来生成聚酯聚合物的成分的总非挥发物重量,用来生成一个或多个硬链段的成分的非挥发物重量。

[0079] 一个或多个软链段可以具有任何合适的链段长度并可以是高聚物链段、低聚物链段、单体链段或其组合。当一个或多个软链段为高聚物和/或低聚物链段时,优选聚酯链段。软链段优选为至少基本上脂族的和更优选为完全脂族的(即,不包括任何芳族基团)。虽然软链段可包括一个或多个环状基团(例如,只要保留聚合物的所需性能),但在一些实施方式中,软链段为不包含任何芳族基团、更优选不包含任何环状基团的线性的链段。

[0080] 在优选的实施方式中,软链段为包含有至少4个碳原子且更优选至少6个碳原子的有机基团。软链段可以包括选自以下的(骨架的或悬挂的)取代基,例如氧原子、氮原子、磷原子、硫原子、硅原子、或含有任何上述原子与一个或多个原子组合的基团。在一个目前优选的实施方式中,软链段为有机基团、更优选地为二价烃基或片段,其包含从4到60个碳原子以及更优选从6到36个碳原子。在该实施方式中,软链段通常衍生自具有(i)4到60个碳原子和(ii)至少一个(更优选两个或更多个)能够参与逐步增长反应(更优选缩合反应如成酯缩合反应)的反应性基团。优选的反应性基团包括羧酸基团、酸酐基团、酯基团以及羟基基团,目前优选羧酸基团。

[0081] 在一些实施方式中,软链段衍生自具有结构 $R^3-(CR^4)_t-R^3$ 的化合物,其中:每个 R^3 独立地为能够参与逐步增长反应的反应性基团,例如上面讨论的任何优选的反应性基团;t为至少2、更优选4至60、甚至更优选6至36、以及最优8至36;并且每个 R^4 独立地为氢、卤素或有机基团。在一个这样的实施方式中,每个 R^4 为氢并且每个 R^3 为羧酸基团或其等同物。

[0082] 在一个优选的实施方式中,软链段衍生自羧或羟基封端的脂族反应物。在一些实施方式中,连接末端羟基或羧基端基的链为不包含任何骨架杂原子的烃链。

[0083] 在一些实施方式中,例如当软链段的 M_n 很低,测定相应于软链段的 T_g 是不可行的。然而,由于聚合物的测量出的 T_g 往往随分子量提高,当直接测量一个或多个软链段的 T_g 不可行时,可通过对比一个或多个硬链段的 T_g 与聚酯聚合物的整体 T_g ,来收集与一个或多个软链段对 T_g 的影响相关的信息。优选地选择用于生成一个或多个软链段的材料,以使一个或多个软链段有助于(i)聚酯聚合物的更低的整体 T_g (例如,与缺乏一个或多个软链段的类似分子量的聚酯聚合物相比)和/或(ii)提高使用聚酯聚合物配制的涂料组合物的制造性能(例如柔韧性)。用于形成软链段的材料(纯的或与一个或多个共聚单体组合的)的实例包括己二酸、壬二酸、基于脂肪酸的材料诸如脂肪酸二聚体或二聚脂肪二醇(例如由相应二醇的氢化产生)、癸二酸、琥珀酸、戊二酸、其衍生物或变体、或它们的混合物。在一些实施方式中,软链段衍生自未使用额外的共聚单体的上述单体中的一种。当软链段为聚酯低聚物或高聚物时,上述单体可与一种或多种合适的共聚单体组合使用,以生成软链段。

[0084] 软链段通常在一端、更优选地在两端连接到聚合物的另一部分或多个部分。尽管软链段可连接到聚酯聚合物的非硬链段的链段上,但是通常软链段通过链接基团在一端或两端连接到一个硬链段或多个硬链段。虽然不是目前优选的,但是想到了软链段可以是骨架末端基团。通常,软链段在一端或两端通过逐步增长链接键(例如缩合链接键)连接到聚合物的另一部分或多个部分。逐步链接键的例子包括酰胺、碳酸酯、酯、醚、脲、或氨基甲酸酯链接键,优选酯链接键。在优选的实施方式中,本发明的聚酯聚合物包括至少一个在每一端通过酯链接键连接到一对硬链段的骨架软链段。

[0085] 可以采用任何合适的方法形成本发明的聚酯聚合物。例如,在各种实施方式中可采用下列方法:

[0086] ●将预制的硬链段与预制的软链段反应,以形成聚酯聚合物。

[0087] ●在预制的硬链段存在下原位形成软链段。

[0088] ●在预制的软链段存在下原位形成硬链段。

[0089] 用来形成本发明的聚酯聚合物的目前优选的方法为,将包含硬链段的羟基封端的聚酯低聚物或高聚物与包含软链段的多元羧酸(优选二羧酸或其等同物)反应。

[0090] 优选的用于在本发明的基于溶剂的涂料实施方式中使用的聚酯具有低于约10、更优选低于5以及最优选地约4的酸值。酸值(当针对本发明组合物使用时)为中和一克固体多元酸聚合物所需要的氢氧化钾的毫克数。通过将含酸酐聚合物最初水解得到相应的多元酸聚合物来测定含酸酐聚合物的酸值。然后以与对多元酸聚合物相同的方式测定酸值。

[0091] 用于本发明的优选的聚酯具有低于约50、更优选低于约40的羟值(OH值)。通常,聚酯聚合物将具有至少10、更优选至少20的羟值。本发明的含羟基的聚合物的羟值通过以下测定:(i)用乙酸酐和吡啶将聚合物酯化,以得到酯化的聚合物和乙酸;以及(ii)然后用氢氧化钾中和乙酸。其单位表示与酸值类似,即,中和每一克含羟基聚合物中如上述所形成的乙酸所需要的氢氧化钾的毫克数。

[0092] 如果需要水分散性的话,本发明的聚酯聚合物可包括适量的含盐基团和/或形成盐的基团,以便制备水性分散体或溶液。合适的成盐基团可包括可中和的基团,例如酸性或碱性基团。可以中和至少一部分成盐基团,以形成对分散聚酯聚合物进水性载体有用的盐

基团。可以通过任何合适的方法将酸性或碱性成盐基团引入到聚酯聚合物中。

[0093] 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:



[0095] (分别被称为季铵阳离子基团、季磷阳离子基团和叔脲阳离子基团)及其组合。还可以使用非离子性水分散基团(例如亲水性基团如环氧乙烷基团)。用于将上述基团引入到聚合物中的化合物是本领域已知的。

[0096] 在一些实施方式中,通过将足够数量的羧酸基团结合到聚合物中得到水分散性聚酯聚合物。适用于将这样的基团结合到聚合物中的材料的实例包括多酸酐,诸如四氢邻苯酸酐、苯四酸酐、琥珀酸酐、偏苯三酸酐(“TMA”)及其混合物。所得羧基官能化的聚酯低聚物或高聚物被至少部分中和(例如使用碱,诸如胺),以产生水性分散体。

[0097] 在一些实施方式中,可以预期,可以通过如下提供水分散性:使用已被接枝到聚酯上(例如,通过将不饱和单体如马来酸酐包含于聚酯中)以形成聚酯-丙烯酸系共聚物的酸官能化的烯键式不饱和单体,其中用碱(例如叔胺)中和适当数目的酸官能基团以产生盐基团。参见例如美国专利申请号20050196629作为这个技术的实例。

[0098] 在一些实施方式中,聚酯聚合物(以及优选地涂料组合物)至少基本上“无环氧”、更优选“无环氧”。当在本文中聚合物的上下文中使用时,术语“无环氧”指不含任何“环氧骨架链段”(即由环氧基团和可与环氧基团反应的基团之间的反应而形成的链段)的聚合物。因此,例如,具有如下骨架段的聚合物将不被认为是无环氧的,所述骨架段是双酚(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。

[0099] 在一些实施方式中,本发明的聚酯聚合物是“无PVC”的,并且优选地,涂料组合物也是“无PVC”的。也就是说,每个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、以及甚至更优选小于1ppm的氯乙烯材料。

[0100] 优选的涂料组合物包括至少约60wt-%、更优选至少约65wt-%、以及甚至更优选至少约70wt-%的本发明的聚酯聚合物。优选的涂料组合物包括高达约100wt-%、更优选高达约95wt-%、以及甚至更优选高达约80wt-%的本发明的聚酯聚合物。这些重量百分数是基于存在于涂料组合物中的树脂固体的总重量的。

[0101] 根据本发明,在优选的实施方式中涂料组合物还包含交联树脂。例如可以使用任何公知的反应性羟基的固化树脂。具体交联剂的选择通常取决于将配制的具体产品。合适的交联剂的非限制性例子包括氨基塑料、酚醛塑料、封闭型异氰酸酯、以及它们的组合。

[0102] 酚醛塑料树脂包括醛与酚的缩合产物。甲醛和乙醛是优选的醛。可以采用各种酚,如苯酚、甲酚、对苯基苯酚、p-叔丁基苯酚、p-叔戊基苯酚、以及环戊基苯酚。

[0103] 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)与含氨基或酰氨基的物质(例如尿素、三聚氰胺、苯并胍胺)的缩合产物。

[0104] 合适氨基塑料树脂的例子包括但不限于苯并胍胺-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、酯化的三聚氰胺-甲醛、以及尿素-甲醛树脂。

[0105] 还可以使用其他胺和酰胺的缩合产品,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乙醛缩合物。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-羟基-4,6-二氨基-1,3,5-三嗪(ammelina)、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。

[0106] 合适的异氰酸酯交联剂的非限制性实施例包括封闭的或非封闭的脂族、脂环族或芳族二元、三元或多元的异氰酸酯,例如六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)、环己基-1,4-二异氰酸酯及其类似、以及它们的混合物。一般合适的封闭的异氰酸酯的非限制性例子还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、苯二亚甲基二异氰酸酯这些的异构体、以及它们的混合物。在一些实施方式中,可以使用具有至少约300、更优选至少约650、以及甚至更优选至少约1000的Mn的封闭的异氰酸酯。

[0107] 所需的固化剂的水平将取决于固化剂的类型、烘烤的时间和温度、以及聚合物的分子量。当使用时,交联剂通常以在约5到40%重量范围内的量存在。优选地,交联剂以从10到30%重量、以及更优选从15到25%重量的范围的量存在。这些重量百分比基于涂料组合物中树脂固体的总重量。

[0108] 如果需要的话,涂料组合物可任选地包括一种多种乙烯基聚合物。优选的乙烯基聚合物的例子为丙烯酸系共聚物,其中特别优选具有侧链缩水甘油基的丙烯酸系共聚物。在美国专利6235102中描述了合适的这种丙烯酸系共聚物,其通过引用被并入本文。当存在时,任选的丙烯酸系共聚物通常以从2到20%重量的范围内的量存在。优选地,丙烯酸系共聚物以从2到15%重量、更优选从2到10%重量、以及最优地从5到10%重量的范围内的量存在。这些重量百分比基于涂料组合物中树脂固体的总重量。

[0109] 适用于本发明的具有侧链缩水甘油基的丙烯酸系共聚物优选地包括约30到80wt-%、更优选约40到70wt-%、以及最优地从50到70wt-%的含缩水甘油基团的单体,例如甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0110] 合适的含缩水甘油基团的单体包括任何具有脂族碳-碳双键和缩水甘油基团的单体。通常,单体为 α,β -不饱和酸或其酸酐的缩水甘油基酯。合适的 α,β -不饱和酸包括一元羧酸或二羧酸。这种羧酸的实例包括但不限于丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -氯代丙烯酸、 α -氰基丙烯酸、 β -甲基丙烯酸(巴豆酸)、 α -苯基丙烯酸、 β -丙烯酰氧基丙酸、山梨酸、 α -氯代山梨酸(chlorosorbic acid)、当归酸、肉桂酸、对氯肉桂酸、 β -十八烷基丙烯酸(beta-stearylacrylic acid)、衣康酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、乌头酸、马来酸、富马酸、三羧基乙烯、马来酸酐、以及其混合物。含缩水甘油基团的单体的具体的例子为(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯(即甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸缩水甘油酯)、衣康酸单-和双-缩水甘油酯、马来酸单-和双-缩水甘油酯、以及富马酸单-和双-缩水甘油酯。还设想可以使用烯丙基

缩水甘油基醚、乙烯基缩水甘油基醚作为单体。

[0111] 还应指出,丙烯酸系共聚物最初可以是 α,β -不饱和酸和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物,其然后与缩水甘油基卤化物或甲苯磺酸酯(例如氯化缩水甘油基)反应,以将悬挂的缩水甘油基置于丙烯酸系共聚物上。例如, α,β -不饱和羧酸可以是上面列出的酸。

[0112] 在备选实施方式中,先形成具有悬挂的羟基的丙烯酸系共聚物。可以通过将单体如2-羟基乙基丙烯酸酯或3-羟基丙基丙烯酸酯结合入丙烯酸系共聚物中制得具有悬挂的羟基的丙烯酸系共聚物。然后将共聚物反应,以使悬挂的缩水甘油基置于丙烯酸系共聚物上。

[0113] 包含缩水甘油基的优选的单体为(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0114] 丙烯酸系共聚物可任选地由包括具有结构 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{CO}-\text{OR}^6$ 的(甲基)丙烯酸烷基酯的反应物形成,其中 R^5 为氢或甲基, R^6 为含1到16个碳原子的烷基。可以用一个或多个以及通常地一个至三个片段取代 R^6 基,所述片段例如为羟基、卤素、氨基、苯基和烷基。在共聚物中使用的合适的(甲基)丙烯酸烷基酯包括(甲基)丙烯酸羟基烷基酯和(甲基)丙烯酸氨基烷基酯。(甲基)丙烯酸烷基酯通常为丙烯酸或甲基丙烯酸的酯。优选地, R^5 为甲基并且 R^6 为具有2到8个碳原子的烷基。最优选地, R^5 为甲基并且 R^6 为具有2到4个碳原子的烷基。(甲基)丙烯酸烷基酯的例子包括但不限于(甲基)丙烯酸甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯、丁酯、异丁酯、戊酯、异戊酯、己酯、2-氨基乙酯、2-羟乙酯、2-乙基己酯、环己酯、癸酯、异癸酯、苄酯、2-羟基丙酯、月桂酯、异冰片酯、辛酯、壬酯。

[0115] 丙烯酸系共聚物优选地包含一种或多种乙烯基共聚单体,例如苯乙烯、卤代苯乙烯、异戊二烯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、二乙烯基苯、共轭丁二烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、以及它们的混合物。其他合适的可聚合的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、丙烯酰胺、异丁氧基甲基丙烯酰胺、以及其类似物。

[0116] 可通过标准自由基聚合技术聚合上述单体,例如使用引发剂诸如过氧化物或过氧酯,来提供具有约2000至15000、更优选约2500至10000、以及最优选约3000至8000的 M_n 的丙烯酸系共聚物。可以在聚酯聚合物存在下原位产生丙烯酸和/或将丙烯酸至少部分接枝于聚酯上(例如,如果聚酯包含不饱和键,如可使用马来酸酐所引入的)。

[0117] 本发明的涂料组合物还可包括其他不会不利地影响涂料组合物或由其产生的固化的涂料组合物的任选成分。这种任选成分通常包括于涂料组合物中,用来增强组合物美学,用来方便组合物的制造、加工、处理和应用,以及用来进一步改进涂料组合物或由其产生的固化的涂料组合物的具体的功能属性。

[0118] 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、以及它们的混合物。以足够的量包括每个任选成分,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料组合物。

[0119] 一种任选成分是提高固化速率和/或交联程度的催化剂。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,可用从Cytec购得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、锡和锌的化合物、以及它们的组合。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、三苯基磷、和本技术领域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。

[0120] 另一种有用的任选成分为润滑剂(例如蜡),其通过赋予平面涂布的金属基材润滑性从而有助于涂布的金属制品(例如食物或饮料罐盖)的制造。润滑剂优选地以非挥发性材料重量的0到约2%、以及优选地约0.1到约2%的量存在于涂料组合物中。优选的润滑剂包括例如巴西棕榈蜡和聚乙烯型润滑剂。

[0121] 另一个有用的任选成分为颜料,例如二氧化钛。颜料(如二氧化钛)以任选地以0到约50%的量存在于涂料组合物中。

[0122] 在优选的实施方式中,涂料组合物为液体组合物,其中树脂、交联剂和其他任选成分分散于液体载体中。可以使用任何合适的载体,以制备涂料组合物。合适的载体包括有机溶剂、水、以及其混合物。优选地,选择载体,以提供为进一步配制的本发明的聚酯聚合物的分散体或溶液。在某些优选的实施方式中,载体为非水性载体。载体优选地具有足够的挥发性,以在固化过程(例如在约220至260℃下加热约10到30秒中)中从涂料组合物中基本完全蒸发。

[0123] 合适的非水性载体在涂料组合物的领域中是已知的,并且包括但不限于例如乙二醇醚(如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚)以及丙二醇单甲基醚;酮类(如环己酮、乙基的芳基酮、甲基芳基酮、和甲基异戊基酮);芳族烃类(如芳族100、丁基溶纤剂、甲苯、苯、二甲苯等);脂族烃(如矿物油精、煤油和石脑油);醇(如异丙基醇、正丁基醇和乙基醇);非质子传递溶剂(如四氢呋喃);氯化溶剂;酯(例如二元酯);乙二醇醚酯(如丙二醇单甲基醚乙酸酯);以及它们的混合物。应当理解的是,涂料组合物的基于溶剂的实施方式可以包括水(尽管这不是优选的)、优选至多相对低的量的水(如至多约5%的组合物的总重量)。可以故意将水加入到组合物中,或者水可以不经意地存在于组合物中,例如当水存在于涂料组合物中包含的特定组分中时。

[0124] 包括于组合物中的任选的液体载体的量仅受组合物的所需的(或必要的)流变性限制。通常,在涂料组合物中包括足量的载体,以提供可以易于处理并可以轻易地且均匀地应用于金属基材以及在所需固化时间内固化时从涂料组合物中充分除去的组合物。优选的涂料组合物具有10至50wt-%固体、更优选20到40wt-%的固体。

[0125] 在一些水基涂料实施方式中,基于涂料组合物的总重量,涂料组合物优选地包括至少约10wt-%、更优选至少约20wt-%以及甚至更优选至少约25wt-%的水。在一些这样的实施方式中,基于涂料组合物的总重量,涂料组合物优选地包括少于约90wt-%、少于约60wt-%、少于约50wt-%、或少于约40wt-%的水。

[0126] 在一些实施方式中,本发明的固化的涂料组合物优选地具有至少20℃、更优选至少25℃、以及甚至更优选至少30℃的T_g。优选地,涂料组合物的T_g小于约80℃、更优选小于约70℃、以及甚至更优选小于约60℃。

[0127] 本发明的固化涂层优选充分粘附到金属(如钢、无锈钢(TFS)、锡板、电解锡板(EFP)、铝等)上,并对可能由长期暴露于例如食品或饮料的产品而引起的腐蚀或降解提供高水平的耐受性。涂层可以涂覆到任意适当的表面上,包括容器的内部表面、容器的外部表

面、容器端盖及其组合。

[0128] 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。在一些实施方式(其中涂层被用于涂布金属板或金属卷材)中,涂层可以通过辊涂涂覆。

[0129] 可以在基材形成制品之前或之后,将涂料组合物涂覆到基材上。在一些实施方式中,平面基材中的至少一部分被一层或多层本发明的涂料组合物层涂布,然后在基材形成制品(例如通过冲压、拉延、或拉延-再拉延)之前固化。

[0130] 在将涂料组合物涂覆到基材上之后,可以利用各种工艺对组合物进行固化,所述工艺包括例如通过常规或对流方法的烘箱烘烤。固化过程可以以分离的步骤进行或以组合的步骤进行。例如,被涂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,涂料组合物可以在一个步骤中进行干燥和固化。在优选的实施方式中,本发明的涂料组合物是可热固化的涂料组合物。

[0131] 本发明的涂料组合物可以作为以下应用,例如作为单涂层直接应用于金属(或直接应用于预处理金属)、作为底涂层、作为中间涂层、作为面漆或其任意组合。

[0132] 本发明的涂料组合物可用在各种涂层应用中。涂料组合物特别适于作为金属包装容器的内部表面或外部表面上的粘附涂层。这样的制品的非限制性实例包括盖(包括例如食品和饮料容器的扭断盖的内表面);内部冠;两件式和三件式金属罐(包括例如食品和饮料罐);浅冲压罐;深冲压罐(包括例如多阶拉延和再拉延食品罐);罐端盖(包括例如铆接的饮料罐端盖和易开罐端盖);一体式气溶胶容器;和通用工业容器、罐和罐端盖。

[0133] 上述涂料组合物特别好地适于用作两件式罐(包括具有铆接罐盖的两件式罐)的涂料。通过将罐体(通常拉伸的金属体)与罐盖(通常拉伸的金属盖)连接来制造两件式罐。本发明的涂料适于在食品接触情况中使用并可以在所述罐的内侧使用。涂料还适用于在罐的外部使用。值得注意的是,本涂料很好地适于在卷材涂布操作中使用。在此操作中,先用本发明的涂料组合物涂布合适的基材(如铝或钢的金属板)的卷材(的一侧或两侧),再将其固化(如采用烘烤过程),然后将固化的基材形成(如通过冲压或拉延)为罐盖或罐体或两者。然后将罐盖和罐体连通包含于其中的食物或饮料密封。

[0134] 在一个优选的实施方式中,本发明的涂料组合物特别好地适于用作铆接的饮料罐盖(如啤酒或苏打罐盖)上的内部或外部涂层。当涂覆于随后制成饮料罐盖的金属卷材时,涂料组合物的优选的实施方式展现了耐冷饮性和制造特性(包括在附有拉片的铆钉的内表面的苛刻轮廓方面)的优异平衡。

[0135] 下面提供了一些非限制性实施方式来进一步说明本发明。

[0136] A. 涂料组合物,其包含:

[0137] 优选地具有从10°C到50°C的玻璃化转变温度且具有以下结构的共聚酯树脂:

[0138] $(R^1)_r-([HARD]-X_s-[SOFT]-X_s)_n-(R^2)_r$

[0139] 其中:

[0140] [HARD]独立地表示优选地具有从10到100°C的T_g的硬链段,

[0141] [SOFT]独立地表示软链段,

- [0142] 每个X(如果存在的话)独立地为二价有机基团,
- [0143] s为1,
- [0144] n为2或更多,
- [0145] R^1 (如果存在的话)为反应性官能基团、有机基团或任选地包括末端反应性官能团或将软链段与硬链段相连的二价链接基团的软链段,
- [0146] R^2 (如果存在的话)为反应性官能基团、有机基团或任选地包括末端反应性官能团的硬链段,
- [0147] 每个r独立地为0或1;和
- [0148] 交联剂;
- [0149] 其中当适当固化时所述涂料组合物适合用作食品接触包装涂层。
- [0150] B. 涂料组合物,其包括:
- [0151] 优选地具有从10°C到50°C的 T_g 并包括交替的硬链段和软链段的共聚酯树脂,其中所述共聚酯树脂为以下成分的反应产物,所述成分包括:
- [0152] (i)优选地具有从10°C到100°C的 T_g 的聚酯低聚物或高聚物,和
- [0153] (ii)酸或二酸化合物或等同物(如单-羧酸官能化合物,二羧酸官能化合物,其等效的酯或酸酐,或其混合物),
- [0154] 其中通过酸或二酸等同物来提供软链段;和
- [0155] 交联剂。
- [0156] C. 一种制品,其包含:
- [0157] 具有金属基材的食品或饮料容器或其部分;以及
- [0158] 涂覆到金属基材的至少一部分上的涂料组合物,其中所述涂料组合物包括:
- [0159] 具有从10°C到50°C的玻璃化转变温度且具有如下结构的共聚酯树脂:
- [0160] $(R^1)_r - ([HARD] - X_s - [SOFT] - X_s)_n - (R^2)_r$
- [0161] 其中:
- [0162] [HARD]独立地表示硬链段,
- [0163] [SOFT]独立地表示软链段,
- [0164] 每个X(如果存在的话)独立地为二价有机基团,
- [0165] 每个s独立地为0或1,
- [0166] n为至少2,
- [0167] R^1 (如果存在的话)为反应性官能团、有机基团、或任选地包括末端反应性官能团或将软链段与硬链段相连的二价链接基团的软链段,
- [0168] R^2 (如果存在的话)为反应性官能团、有机基团、或任选地包括末端反应性官能团的硬链段,并且
- [0169] 每个r独立地为0或1;和
- [0170] 交联剂。
- [0171] D. 一种方法,所述方法包含:
- [0172] 提供当适当固化时适合用作食品接触包装涂层的涂料组合物,所述涂料组合物包含:
- [0173] 优选地具有从10°C到50°C的玻璃化转变温度且具有如下结构的共聚酯树脂:

- [0174] $(R^1)_r - ([HARD] - X_s - [SOFT] - X_s)_n - (R^2)_r$
- [0175] 其中:
- [0176] [HARD]独立地表示硬链段,
- [0177] [SOFT]独立地表示软链段,
- [0178] 每个X(如果存在的话)独立地为二价有机基团,
- [0179] 每个s独立地为0或1,
- [0180] n为至少1,
- [0181] R^1 (如果存在的话)为反应性官能团、有机基团、或任选地包括末端反应性官能团或将软链段与硬链段相连的二价链接基团的软链段,
- [0182] R^2 (如果存在的话)为反应性官能团、有机基团、或任选地包括末端反应性官能团的硬链段,
- [0183] 每个r独立地为0或1,并且
- [0184] 所述共聚酯树脂包括两个或更多个硬链段;和
- [0185] 交联剂;以及
- [0186] 将所述涂料组合物涂覆于平面金属基材的至少一部分上,所述金属基材适于形成食品或饮料容器或其部分。
- [0187] E.食品或饮料容器或其部分,其由实施方式D的方法形成,或其具有涂覆于金属基材的主要表面的至少一部分上的实施方式A或B的涂料组合物。
- [0188] F.实施方式A-E的任意一项,其中硬链段为低聚物链段、高聚物链段或其组合。
- [0189] G.实施方式A-F的任意一项,其中共聚酯树脂(在固化前)具有从15°C到35°C的T_g。
- [0190] H.实施方式A-G的任意一项,其中硬链段衍生自具有至少约500的数均分子量的聚酯低聚物或高聚物。
- [0191] I.实施方式A-H的任意一项,其中硬链段具有从10°C到100°C的T_g。
- [0192] J.实施方式A-I的任意一项,其中软链段包含具有至少四个骨架碳原子的取代的或非取代的烃基链段。
- [0193] K.实施方式A-J的任意一项,其中软链段包含包括6到36个碳原子的直链或支链的烃片段。
- [0194] L.实施方式A-K的任意一项,其中软链段衍生自具有结构 $R^3 - (CR^4)_t - R^3$ 的化合物,其中:每个 R^3 独立地为能够参与逐步增长反应的反应性基团(更优选羧基);t为至少2、更优选4至60、甚至更优选6至36、以及最优8至36;并且每个 R^4 独立地为氢、卤素或有机基团。
- [0195] M.实施方式A-L的任意一项,其中软链段衍生自二酸、壬二酸、脂肪酸基的二酸、癸二酸、琥珀酸、戊二酸或其衍生物或混合物。
- [0196] N.实施方式A和C-M的任意一项,其中s为1并且X包括酯链接键。
- [0197] O.实施方式A和C-N的任意一项,其中r为1并且 R^1 和 R^2 分别为反应性官能团。
- [0198] P.实施方式A-O的任意一项,其中共聚酯树脂为包括羟基官能化聚酯低聚物或高聚物以及二酸或二酸等同物的反应物的反应产物,其中聚酯低聚物或高聚物与二酸或二酸等同物的重量比为从8:1到20:1。
- [0199] Q.实施方式A-P的任意一项,其中基于总树脂固体,涂料组合物包括至少60wt-%的共聚酯树脂。

[0200] R.实施方式A-Q的任意一项,其中涂料组合物还包含从2到20wt-%的可任选地包括一个或多个缩水甘油基团的丙烯酸酯共聚物。

[0201] S.实施方式A-R的任意一项,其中共聚酯树脂具有小于10的酸值或从10到50的羟值中的一个或两者。

[0202] T.实施方式A-S的任意一项,其中基于总聚酯固体,共聚酯树脂占大于存在于涂料组合物的聚酯总量的90wt-%。

[0203] U.实施方式A-T的任意一项,其中涂料组合物基本不含结合的双酚A,且优选地基本不含结合的双酚A和芳族缩水甘油醚化合物。

[0204] V.实施方式C-U的任意一项,其中制品包括具有涂覆于罐盖的至少一部分上的涂料组合物的铆接的饮料罐盖。

[0205] W.实施方式A-V的任意一项,其中当以msi级干膜厚度存在于铆接的饮料罐盖上时,涂料组合物暴露于包含溶解在水中的1%重量的NaCl的室温电解质溶液4秒后,穿过小于1mA的电流。

[0206] 测试方法

[0207] 除非另有声明,如下测试方法被用在其后的实施例中。

[0208] 差示扫描量热

[0209] 通过首先将液体树脂组合物或涂料组合物涂覆到铝片板上来制备用于差示扫描量热(“DSC”)的样品。对于树脂样品(如用来形成硬链段的聚酯低聚物或高聚物或最终聚酯聚合物本身),然后在300°F(149°C)下Fisher Isotemp电烤箱中加热板20分钟,以除去挥发性材料。对于涂料组合物样品,将板烘烤12秒(总烘箱时间)至250°C的峰金属温度。冷却至室温后,从板上刮下膜样品,称入标准样品盘中,并采用标准DSC热-冷热方法分析。(如果从铝板去除涂层过于困难,还可以使用玻璃板)。在-60°C下平衡样品,然后以每分钟1°C加热至200°C,冷却至-60°C,然后再以每分钟1°C加热至200°C。从最后的热循环的热分析计算玻璃化转变点。在转变的拐点测定玻璃转变。

[0210] 水蒸煮和杀菌

[0211] 这些测试是涂布的基材与诸如水的液体(如水)一起暴露于热量(以及在水蒸煮情况下压力)后的涂层完整性的量度。虽然蒸煮性能并非所有食品和饮料涂层必需的,但是对于一些在蒸煮条件下包装的产品类型是期望的。该测试提供了涂层承受经常与食品和饮料保存或灭菌相关的条件的能力的一种指示。对于本评价,将涂布的基材样品(以平板形式)放置于容器中并部分地浸没在水中。

[0212] 水蒸煮方法如下:尽管部分浸没在水中,将涂布的基材样品放置于高压釜中,并在121°C加热和大气压强以上1atm的压强下经受90分钟时间。蒸煮后,马上测试涂布的基材样品的粘附性和抗发白性。

[0213] 水杀菌方法如下:将涂布的基材样品(1.5英寸×8英寸)部分地浸没在82°C蒸馏水中30分钟。水杀菌后,测试涂布的基材样品的粘附性和抗发白性。

[0214] Dowfax洗涤剂测试

[0215] 设计“Dowfax”测试,用来测量涂层对沸腾的洗涤剂溶液的耐受性。通过将1.96克DOWFAX片(Dow Chemical陶氏化学公司的产品)混入一升去离子水中制得溶液。通常将涂布的基材带品浸没于沸腾的Dowfax溶液中15分钟。然后漂洗带品,并在去离子水中冷却,干

燥,然后测试并评价抗发白性和粘附性。

[0216] 耐溶剂性测试

[0217] 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)或异丙醇(IPA))的耐受性。除了为了施加恒定的压力而将干酪包布(cheesecloth)固定到32盎司圆头锤上外,这项测试如ASTM D5402-93所述进行。报道了涂层破坏前双向擦拭(即一个来回的运动)的次数,如果未观察到涂层破坏则在100次双向擦拭时停止擦拭。优选地,MEK溶剂的耐受性为至少30次双向擦拭。

[0218] 粘附测试

[0219] 进行粘附测试以评估涂层是否粘附到涂层基板。根据ASTM D 3359-测试方法B,使用可从Saint Paul,Minnesota的3M Company购得的SCOTCH 610带进行粘附测试。通常将粘附性划分成0~10个等级,其中等级“10”表示没有粘附破坏,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,依次类推。如果涂层表现出至少8的粘附等级,则在本文中认为该涂层满足粘附测试。

[0220] 抗发白性测试

[0221] 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采用0-10等级来衡量,其中等级10表示无发白;等级8表示膜轻微发白;以及等级5表示膜发白,以此类推。7或更高的发白等级对商用包装涂层来说是需要的,最佳的是9级或更高。

[0222] 楔子弯曲测试

[0223] 这个测试提供了涂层的柔韧水平的指标和固化程度。对于目前的评估而言,测试楔子由被涂布的长方形金属测试板(长12cm×宽10cm)形成。测试楔子由被涂布的板材通过围绕卷筒折叠(即弯曲)该板材而形成。为了完成这个步骤,将卷筒放置在被涂板材上,从而其被定向为与板材的12cm边缘平行并且与其相距的相等距离。所得测试楔子具有6mm的楔子直径和12cm的长度。为了评估涂层的楔子弯曲性质,将测试楔子纵向放置在楔子弯曲测试仪的金属块中,并且从60cm的高度将2.4kg的砝码落在测试楔子上。

[0224] 然后,将变形的测试楔子浸没在硫酸铜测试溶液(通过将20份的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、70份的去离子水和10份的盐酸(36%)组合而制成)中约2分钟。通过显微镜检测暴露的金属,并且测定沿着测试楔子的变形轴线的涂层损坏毫米数。

[0225] 对于根据本发明制备的涂层而言,这个测试的结果表示为利用如下计算的楔子弯曲百分比:

[0226] $100\% \times [(120\text{mm}) - (\text{损坏的mm})] / (120\text{mm})$

[0227] 如果涂层展示70%或更高的楔子弯曲百分率,那么该涂层在本文中被认为满足楔子弯曲测试。

[0228] 制造测试

[0229] 该测试衡量了涂布的基材当经受为生产制作的制品如铆接的饮料罐端盖而必需的形成工艺时保持其完整性的能力。它是在所形成的端盖中裂纹或断裂的存在或不存在的量度。通常端盖位于装了电解质溶液的杯子上将杯子倒置以使端盖的表面与电解质溶液接触。然后测量穿过端盖的电流的密度。如果涂层在制造后保持不变(无裂纹或断裂),则最小电流将通过端盖。

[0230] 对于该评估而言,将完全转化的202个标准开口罐端盖暴露于由在去离子水中的1重量%NaCl构成的电解质溶液中4秒。将待评估的涂层以6至7.5毫克每平方英寸(“msi”)(或9.3至11.5克每平方米)的干膜厚度放置于饮料端盖的内表面上,7msi为目标厚度。使用WACO Enamel Rater II(从Wilkins-Anderson Company,Chicago,Illinois购得)测定金属暴露量,其中输出电压为6.3伏。报道所测定的电流,以毫安计。通常测试初始端盖的连续性,然后在将端盖进行杀菌、Dowfax或蒸煮之后测试端盖的连续性。

[0231] 当如上所述测试时,最初本发明的优选涂层穿过小于10毫安(mA)、更优选小于5mA、最优选小于2mA、以及最优小于1mA。杀菌、Dowfax洗涤剂测试或蒸煮后,优选的涂层具有小于约20mA、更优选小于约10mA、甚至更优选小于约5mA、以及甚至更优选小于约1mA的连续性。

实施例

[0232] 通过如下实施例阐述本发明。应当理解到,具体实例、材料、用量和过程根据本文所阐述的本发明的范围和精神进行宽泛地解释。除非另有声明,所有份和百分比都以重量计,所有分子量都是重均分子量。除非另有规定,所使用的所有化学品都商购自例如Sigma-Aldrich,St.Louis,Missouri。

[0233] 实施例1:具有硬链段和软链段的聚酯聚合物

[0234] 在下面表1中列出了用来生产实施例1的聚酯聚合物样品1和2的成分和各成分的重量份。

[0235] 表1

[0236]

	组分	样品 1 (量以克计)	样品 2 (量以克计)
1	单乙二醇	12	12
2	新戊二醇	101.9	101.9
3	三羟甲基丙烷	13	13
4	丙二醇	30.7	30.7
5	对苯二甲酸	89.9	89.9
6	间苯二甲酸	156.9	156.9
7	锡催化剂	0.7	--
8	无锡催化剂	--	0.8
9	二聚脂肪酸	54.1	54.1
10	SOLVESSO 100 溶剂	36.2	36.2

[0237]

11	丙二醇甲醚醋酸酯	292.3	292.3
----	----------	-------	-------

[0238] 采用相同的方法如下所述制备样品1和2的聚酯聚合物

[0239] 先从如下组分1-7生产聚酯聚合物中间体(对应硬链段)。对于每种聚酯,将表1中的组分1至4加入到配备有搅拌器、顶部有倾析器和总冷凝器的部分填充冷凝器、温度计和氮气供给的圆底烧瓶。温度升高至约70℃,并维持到中间部分成为液体为止。加入催化剂(组分7)前缓慢加入组分5和6并加热部分冷凝器的中间部分至110℃。然后将部分冷凝器的中间部分逐步加热到245℃,同时保持部分冷凝器上部温度在98℃和102℃之间。部分冷凝器的中间部分的温度保持在245℃至250℃,直到ESTASOL溶剂(一种戊二酸二甲酯、己二酸和琥珀酸的混合物,可从Dow购得)中55%非挥发物含量(“NVC”)下的切割粘度(cut viscosity)达到21-23泊(Noury方法),并且酸值小于12。从设备中除去此过程中产生的水(约55g)。

[0240] 将聚酯中间产物冷却并用顶部有总冷凝器的倾析器代替部分冷凝器后,在180℃下加入组分9和10。在175℃的温度下保持混合物30分钟。然后缓慢升高温度,以保持温和且连续的回流。当溶剂返回到反应容器中时,经由倾析器从设备中除去反应生成的水。

[0241] 当在Dowanol PM(甲氧基丙醇)/Dowanol DPM(二丙二醇的单乙基醚)溶剂混合物(3:1混合)中20℃和55%NVC下的切割粘度达到21-23泊(Noury方法)并且酸值小于8时,冷却混合物。产品的温度约215℃,并且收集的反应生成的水的质量为约57克。在160℃下,加入组分11,以产生具有如下特性的聚酯溶液:NVC(1克样品在180℃下30分钟)为约55%,酸值(干树脂)小于8,并且20℃时粘度为33-37泊(Noury方法)。

[0242] 实施例2:具有硬链段和软链段的聚酯聚合物

[0243] 使用以下面表2中列出的指示的重量份的成分生产实施例2的聚酯聚合物样品3和4。工艺条件和最终组合物参数与实施例1中的类似。

[0244] 表2

[0245]

	组分	样品3(量以克计)	样品4(量以克计)
1	甲基丙二醇	243.37	243.4
2	单乙二醇	39.4	39.4
3	环己基二甲醇(水中90%)	59	59
4	三羟甲基丙烷	7.9	7.9
5	间苯二甲酸	129.8	129.8
6	对苯二甲酸	380.4	380.4
7	锡催化剂	1	0
8	无锡催化剂	0	0.96
9	癸二酸	129.8	129.8
10	SOLVESSO 100溶剂	67.9	67.9
11	SOLVESSO 100溶剂	159	159
12	二甲苯	415	415

[0246] 在实施例1中所述的方法,先形成结合了组分1-6的羟基封端的聚酯聚合物。继续反应,直到中间聚酯聚合物产物澄清并且在甲氧基丙基醋酸酯溶剂中70%NVC时切割粘度达到40-45泊且酸值小于7。然后将羟基封端的聚酯聚合物中间体与癸二酸(组分9)反应,以形成既具有硬链段又具有软链段的聚酯聚合物。继续反应,直到酸值小于20。在200℃时,加

入组分10,并保持回流,直到在20℃下二甲苯溶剂中50%NVC时切割粘度达到30-35泊。加入组分11和12后得到具有如下特性的聚酯溶液:25℃下140-160泊的粘度,小于7的酸值(按固体计),以及56-58%的NVC(1克样品,150℃下30分钟)。

[0247] 测定实施例2的样品4的聚酯聚合物,得到23℃的T_g。

[0248] 实施例3:涂料组合物

[0249] 由使用表3中列出的所指示重量份的成分来制备实施例3的涂料组合物。逐个加入下列组分,并混合在一起,直至得到均匀的涂料溶液。当固化时,所得涂料组合物具有31℃的T_g。

[0250] 表3

[0251]

实施例 1, 样品 2 聚酯	42.3
DOWANOL PMA 乙酸甲氧基丙酯	3.5
二甲苯	8.8
丁基乙二醇	5.4
氨基交联树脂	7
丙烯酸系树脂*	3.9
可溶性酚醛交联树脂	0.7
83X822 催化剂**	0.3
润滑蜡分散体	1.9
SOLVESSO 100 芳族烃类溶剂 (Exxon)	13
DOWANOL PMA 溶剂	13
	100

[0252] *丙烯酸系树脂是环氧乙烷官能丙烯酸类树脂,其由包括甲基丙烯酸缩水甘油酯且具有2500至3000的M_n以及10000至12000的重均分子量的成分形成。

[0253] **83X822催化剂是丁醇中十二烷基苯磺酸的10%溶液,可从Cytec购得。

[0254] 实施例4:被涂制品

[0255] 使用手式涂布棒在铝板(0.22mm厚且具有常规的铬预处理)上涂覆实施例3的涂料组合物,以得到约每平方米10克的干膜重量。在适当加热的烘箱中将涂布的板固化12秒(总烘箱时间),以使得得到240℃的峰金属温度。然后将固化的涂层进行各种涂层评价,从而相对于用作饮料盖涂层评估固化的膜的涂层性能。这些测试结果总结列于下表4中。

[0256] 表4

[0257]	评价	发白 w/v *	粘附 w/v *
	水杀菌	10/10	10/10
	Dowfax 洗涤剂测试	8/10	10/10
	水蒸煮	10/10	10/10
	在 85 水中 45 分钟后润饰	0.1	
	MEK 双向擦拭	100	

[0258] *“w”表示从与液相接触的涂层部分得到的数据并且“v”表示从与气相接触的涂层部分得到的数据。

[0259] 在上表4中报道的数据与适合在铆接的饮料罐盖上用作内涂层的涂料组合物的数据一致。

[0260] 此外,除了包括不同的蜡包装外,固化的涂料组合物与实施例3中的相同,(使用与实施例4中相似的固化条件已经固化后)采用制造测试来评价固化的涂料组合物。固化的饮料罐盖涂层(平均)穿过0.11mA的电流。

[0261] 实施例5:涂料组合物

[0262] 使用以下表5中指示的量的成分制备涂料组合物。在搅拌下逐个加入组分,并混合,直到溶液变得均匀。

[0263] 表5

[0264]

成分	量(重量份)
实施例2,样品2聚酯	92
封闭型异氰酸酯	17
乙二醇醚型溶剂	24
添加剂(蜡,润湿剂等)	2

[0265] 所得的清漆的粘度为约80秒(20℃下4号Ford杯),并且NVC(在180℃下30分钟)约为40%。

[0266] 实施例6:被涂制品

[0267] 将实施例5的清漆作为单面清漆涂覆于用白底漆(改性的聚酯型涂料)预涂过的锡板单面型面板(sheet-fed-type)(0.20毫米厚度,每平方米2.8克锡重量,314铬处理过)。单面清漆的干膜重约为每平方米6克,并且将膜在200℃烘箱中固化10分钟(总烘箱时间)。

[0268] 然后将所得的涂布的面板经过各种测试,来评估固化的多涂层涂料系统的涂层性能。涂层性能报道于下表6中。

[0269] 表6

[0270]

ETP上粘附	10
楔子弯曲	100%
耐MEK	>25双向擦拭

[0271] 上表6中报道的涂层性能数据与适合用作单面食物罐涂层的涂料组合物的一致。

此外,涂料组合物展现优异的擦伤性/硬度(根据Sheen测试),这对罐生产是一个重要的性质。在水中的柔韧性和耐蒸煮性很优异,并且涂料组合物展现出非常低的涂料组合物的热塑性(如耐粘连性所表示)。

[0272] 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。仅仅为了清楚理解,已经给出上述详细的说明和实施例。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。