



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109415585 B

(45) 授权公告日 2021.10.26

(21) 申请号 201780037491.9
(22) 申请日 2017.04.13
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 109415585 A
(43) 申请公布日 2019.03.01
(30) 优先权数据
 62/323,314 2016.04.15 US
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2018.12.14
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2017/027453 2017.04.13
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02017/180895 EN 2017.10.19
(73) 专利权人 SWIMC有限公司
 地址 美国俄亥俄州
(72) 发明人 罗伯特·M·奥布赖恩
 马克·斯图特勒伯格
(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 133/04 (2006.01)
 C09D 133/10 (2006.01)
 C09D 133/12 (2006.01)
 C09D 201/02 (2006.01)
 C08L 33/04 (2006.01)
 C08L 33/12 (2006.01)
 C08F 2/22 (2006.01)
(56) 对比文件
 CN 104662080 A, 2015.05.27
 审查员 赵韦韦

权利要求书3页 说明书25页

(54) 发明名称

不含苯乙烯的共聚物和含有该共聚物的涂
料组合物

(57) 摘要

本发明提供一种水性涂料组合物,其优选基
本上不含苯乙烯和衍生自苯乙烯的结构单元。涂
料组合物包含树脂体系,该树脂体系优选包含水
分散性聚合物和乳液聚合的烯属不饱和单体组
分。树脂体系优选使用包括在包含水分散性聚
合物的水分散体存在下乳液聚合烯属不饱和单
体组分的方法而形成。在某些优选的实施方式中,
水分散性聚合物是酸或酸酐官能的芳族聚醚聚
合物的盐。

1. 一种食品或饮料容器用水性涂料组合物,其适用于形成金属食品或饮料容器的食品接触涂层,所述涂料组合物包含:

含水载体;和

分散在所述含水载体中的树脂体系,其中所述树脂体系基本上不含苯乙烯并且包含:

水分散性聚醚聚合物;和

乳液聚合的烯属不饱和单体组分,包含:

至少30重量%的一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯;和

超过30重量%的具有包含至少4个碳原子的线性或支化烃基团或脂环族基团的一种或多种烯属不饱和单体。

2. 权利要求1所述的涂料组合物,其中所述树脂体系包含在所述水分散性聚合物的水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。

3. 权利要求1所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物和所述乳液聚合的烯属不饱和单体组分的总组合重量为涂料组合物中存在的总树脂固体的至少50重量%。

4. 权利要求1所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚醚聚合物包含聚醚-丙烯酸类共聚物。

5. 权利要求1所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚醚聚合物包含芳族聚醚聚合物。

6. 权利要求5所述的涂料组合物,其中所述芳族聚醚聚合物基本上不含双酚A、双酚F和双酚S,以及双酚A、双酚F和双酚S的环氧化物中的每一种。

7. 权利要求5所述的涂料组合物,其中所述芳族聚醚聚合物的玻璃化转变温度为至少60°C且数均分子量为至少2000。

8. 权利要求5所述的涂料组合物,其中所述芳族聚醚聚合物是由包含扩链剂和邻位取代二酚的二环氧化物的反应物形成的。

9. 权利要求1所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物的酸值为40-400mg KOH/g。

10. 权利要求1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的至少30重量%选自一种或多种甲基丙烯酸酯。

11. 权利要求1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的至少30重量%选自一种或多种甲基丙烯酸烷基酯。

12. 权利要求1-11中任一项所述的涂料组合物,其中所述乳液聚合的烯属不饱和单体组分包含一种或多种(甲基)丙烯酸C1-C3烷基酯。

13. 权利要求1-11中任一项所述的涂料组合物,其中所述乳液聚合的烯属不饱和单体组分包含至少80重量%的甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯中的一种或多种。

14. 权利要求1-11中任一项所述的涂料组合物,其中所述乳液聚合的烯属不饱和单体组分包含小于40重量%,如果有的话,的甲基丙烯酸甲酯。

15. 权利要求14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甲基丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸乙酯二者。

16. 权利要求1-11中任意一项所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物的粘度为20至80秒,福特杯#2,25°C,并且是用于食品或饮料容器的内部喷涂组合物。

17. 权利要求1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80重量%的：(i) 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯中的一种或多种，和(ii) 丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸正丁酯中的一种或多种；并且

其中所述乳液聚合的烯属不饱和单体组分包含少于40重量%，如果有的话，的甲基丙烯酸甲酯。

18. 权利要求1所述的涂料组合物，其中所述水分散性聚合物包括芳族聚醚聚合物，其基本上不含双酚A、双酚F和双酚S，以及双酚A、双酚F和双酚S的环氧化物中的每一种，并且

其中所述乳液聚合的烯属不饱和单体组分是在所述水分散性芳族聚醚聚合物存在下乳液聚合的，并且包括

至少50重量%的一种或多种脂环族(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸烷基酯；和

超过30重量%的一种或多种烯属不饱和单体，其具有包含至少4个碳原子且链长为至少3个碳原子的线性或支化烃基团；并且

其中所述水分散性聚合物和所述乳液聚合的烯属不饱和单体组分的总组合重量为涂料组合物中存在的总树脂固体的至少50重量%。

19. 权利要求1-11、17或18中任一项所述的涂料组合物，其中所述涂料组合物当以115毫克/罐的干膜重量被喷涂到标准12盎司铝制深冲拉拔的饮料罐的内部并在至少为188°C的烘箱温度下烘烤至少50秒，以达到至少199°C的圆顶峰值金属温度后，根据ASTM D 3359-测试方法B，使用购自Saint Paul, Minn的3M公司的SCOTCH 610带测试，在121°C和压力下在2%柠檬酸中蒸煮后，表现出9或10的较低的侧壁粘附等级值。

20. 食品或饮料容器或其一部分，其具有设置在金属基材的至少一部分上的由前述权利要求1-11、17或18中任一项所述的涂料组合物形成的固化涂层并且包含食品或饮料产品。

21. 一种涂布食品或饮料容器的方法，包括在将金属基材形成食品或饮料容器或其一部分之前或之后，将权利要求1-11、17或18中任一项所述的涂料组合物涂覆到所述金属基材的表面上。

22. 权利要求21所述的方法，其中将所述涂料组合物喷涂到铝制饮料容器的内表面上，所述容器包括侧壁主体部分和端部。

23. 一种制备胶乳分散体的方法，所述胶乳分散体基本上不含以下各项：苯乙烯，双酚A，双酚F和双酚S，以及所述双酚A、双酚F和双酚S的环氧化物，并且还任选地基本上不含取代的苯乙烯化合物，所述方法包括：

提供前述权利要求中任一项所述的水分散性聚醚聚合物的水分散体；并且

在所述水分散性聚合物的水分散体存在下乳液聚合烯属不饱和单体组分，其中所述烯属不饱和单体组分包含如下单体混合物，所述单体混合物包含：

超过30重量%的一种或多种具有脂环族基团或四碳或更长烃基的烯属不饱和单体，和任选地，一种或多种(甲基)丙烯酸C1-C3烷基酯；

其中至少一种甲基丙烯酸烷基酯存在于所述烯属不饱和单体组分中；和

其中(甲基)丙烯酸烷基酯构成至少30重量%的烯属不饱和单体组分。

24. 权利要求1至11、17或18中任一项所述的涂料组合物，其中所述涂料组合物基本上不含双酚和任何来自双酚的结构单元。

25. 权利要求23的方法,其中所述胶乳分散体基本上不含双酚和任何来自双酚的结构单元。

26. 权利要求1至11、17或18中任一项所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚醚聚合物是由包含四甲基双酚F或四甲基双酚F的二环氧化物中的一种或两种的成分形成的聚醚聚合物。

27. 权利要求23的方法,其中所述水分散性聚醚聚合物是由包含四甲基双酚F或四甲基双酚F的二环氧化物中的一种或两种的成分形成的聚醚聚合物。

不含苯乙烯的共聚物和含有该共聚物的涂料组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2016年4月15日递交并且标题为“不含苯乙烯的共聚物和涂料组合物”的美国临时申请No.62/323,314的优先权,该临时申请公开的内容通过引用并入本文。

背景技术

[0003] 双酚A已用于制备具有各种性质和用途的聚合物。例如,双酚A可以与表氯醇反应以提供用于包装涂料的聚合物。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] 此外,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。因此,在传统这种涂料中使用苯乙烯是常见的。

[0005] 适合用作食品或饮料罐涂层的涂料组合物所需的涂料性能属性的平衡是特别严格的并且与其它涂料最终用途相比是独特的。因此,设计用于其他最终用途的涂料通常不适合用作食品或饮料罐涂料。

[0006] 例如,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合性并且在固化后保持足够的柔韧性,因为在后续制造和运输、储存或使用(例如,通过掉落)期间的凹陷可能导致金属基材变形,这将导致涂层弯曲。脆性涂层在弯曲期间会破裂,使容器金属暴露于包装产品,这有时会导致容器泄漏。考虑到生产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。

[0007] 因此,应当理解,本领域需要的是改进的涂料组合物,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。

[0008] 发明概述

[0009] 在一个方面,本发明提供水性涂料组合物。在优选的实施方式中,涂料组合物是食品或饮料罐用水性涂料组合物,其适用于在食品或饮料罐的金属基材上形成食品接触涂层。该涂料组合物优选包含含水载体和分散在含水载体中的树脂体系。该树脂体系优选基本上不含苯乙烯,并且包含水分散性聚合物(例如水分散性聚醚聚合物)和聚合的烯属不饱和和单体组分(更优选乳液聚合的烯属不饱和和单体组分)。在优选的实施方式中,聚合的烯属不饱和和单体组分包含:(a)一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯(更优选至少30重量%的一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯)和(b)一种或多种具有包含至少4个碳原子的线性或支化烃基或脂环族基团的烯属不饱和和单体(更优选大于30重量%的一种或多种具有包含至少4个碳原

子的线性或支化烃基或脂环族基团的烯属不饱和单体)。通常,聚合的烯属不饱和单体组分将包含至少一种甲基丙烯酸酯,在一些实施方式中,包含50重量%或更多的一种或多种甲基丙烯酸酯。

[0010] 在另一个方面,本发明提供一种食品或饮料罐用水性涂料组合物,其优选包含含水载体和分散在含水载体中的树脂体系,其中所述树脂体系优选基本上不含苯乙烯并且包含水分散性的聚合物(例如,水分散性芳族聚醚聚合物)和乳液聚合的烯属不饱和单体组分,所述乳液聚合的烯属不饱和单体组分优选包含至少大部分(例如,>50重量%,>60重量%,>70重量%,等)、更优选至少80重量%的一种或多种(例如,一种、两种、三种、四种或五种)甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯(例如丙烯酸正丁酯)和甲基丙烯酸丁酯(例如甲基丙烯酸正丁酯)。

[0011] 在另一个方面,本发明提供食品或饮料罐用的水性涂料组合物,其优选包含水性载体和分散在含水载体中的树脂体系,其中所述树脂体系基本上不含苯乙烯并且包含:(i)水分散性芳族聚醚聚合物,其基本上不含双酚A,双酚F和双酚S(包括其环氧化物)中的每一种,和(ii)乳液聚合的烯属不饱和单体组分,其优选在所述水分散性芳族聚醚聚合物存在下乳液聚合。乳液聚合的烯属不饱和单体组分优选包含至少50重量%的一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯或脂环族(甲基)丙烯酸酯和大于30重量%的一种或多种具有包含至少四个碳原子并且链长为至少3个碳原子的线性或支化烃基的烯属不饱和单体。在优选的此类实施方式中,水分散性芳族聚醚聚合物和乳液聚合的烯属不饱和单体组分的总组合重量为涂料组合物中存在的总树脂固体的至少50重量%。

[0012] 在另一方面,还公开了其上设置有本发明涂料组合物的基材(例如金属基材)。在一些实施方式中,基材是其外表面,内表面或两者的组合上涂覆有本发明的涂料组合物的金属食品或饮料罐或其一部分(例如,拧开的封闭盖、罐端、饮料罐端、罐侧壁和底端等)。已经发现本发明的某些实施方式特别适用于喷涂在食品或饮料罐(包括例如铝制饮料罐)的内部。

[0013] 在另一方面,本发明提供了一种涂布食品或饮料罐的方法。该方法优选包括在将金属基材形成食品或饮料罐或其一部分之前或之后,将本文所述的涂料组合物涂覆到金属基材的表面上。

[0014] 在另一方面,本发明提供胶乳分散体和制备胶乳分散体的方法。胶乳分散体优选基本上不含以下各项:苯乙烯、双酚A、双酚F和双酚S(包括其环氧化物),并且还任选地基本上不含取代的苯乙烯化合物。在优选的实施方式中,该方法包括提供水分散性聚合物的水分散体,在水分散性聚合物的水分散体存在下乳液聚合烯属不饱和单体组分。在优选的实施方式中,烯属不饱和单体组分包含如下单体混合物,所述单体混合物包含超过30重量%的一种或多种具有脂环族基团或四碳或更长烃基的烯属不饱和单体,和任选地(甲基)丙烯酸C1-C3烷基酯。烯属不饱和单体组分优选包含至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯,更优选至少一种甲基丙烯酸烷基酯。(甲基)丙烯酸烷基酯优选构成至少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。

[0015] 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例或每种实施方式。下面的描述更具体地举例说明了说明性实施例。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。

[0016] 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。

[0017] 定义

[0018] 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。

[0019] 当对于涂料组合物中的化合物使用术语“活动”(mobile)时是指,当涂层(典型地 $\sim 1\text{mg}/\text{cm}^2$)暴露于用于某些限定条件(取决于最终用途)的测试介质时,该化合物能够从涂料组合物中提取/萃取出来。这些测试条件的实例包括在 25°C 下将固化涂层暴露于HPLC级乙腈24小时。示例性程序和限制在欧盟委员会指令82/711/EEC、93/8/EEC和97/48/EC以及21CFR第175.300节(d)和(e)段中列出。

[0020] 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料涂覆在该基材上。

[0021] 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“聚醚”)旨在包括均聚物和共聚物(例如聚醚-酯共聚物)二者。

[0022] 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。

[0023] 术语“丙烯酸酯”和“丙烯酸”在本文中广泛使用,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,其中“丙烯酸酯”组分完全由聚合的(甲基)丙烯酸组成的聚醚-丙烯酸酯共聚物仍然包括“丙烯酸酯”组分,即使不使用(甲基)丙烯酸酯单体。

[0024] 在“(甲基)丙烯酸酯”和“(甲基)丙烯酸”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,甲基丙烯酸乙酯及其混合物。

[0025] 本文中使用时,术语“亚苯基”指的是6个碳原子的芳基环(例如如在苯基团中),其可具有任何取代基基团(包括,例如氢原子、烷基基团、氧原子、羟基基团等)。因此,例如,如下芳基基团均为亚苯基环: $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})-$ 。此外,例如,亚萘基基团的每个芳基环都是亚苯基环。

[0026] 本文中使用时,术语“多元酚”(其包括二元酚)泛指具有一个或多个芳基或杂芳基基团(更典型地是一个或多个亚苯基)和至少两个与同一芳基或杂芳基环或不同芳基或杂芳基环相连的羟基基团的任何化合物。因此,例如氢醌和4,4'-双酚二者都被视为多元酚。本文中使用时,多元酚的芳基环中通常具有6个碳原子,但预期可以使用具有其它尺寸的环的芳基或杂芳基基团。

[0027] 术语“多元多酚(polyhydric polyphenol)”(其包括双酚)指的是包含两个或更多个芳基或杂芳基的多元酚,每个芳基或杂芳基具有至少一个与该芳基或杂芳基环相连的羟基基团。

[0028] 术语“双酚”指的是具有两个亚苯基基团的多元多酚,每个亚苯基基团具有与环碳原子相连的羟基,其中这两个亚苯基基团的环并不共用任意原子。术语“多元单酚”

(polyhydric monophenol)指的是具有如下特征的多元酚：(i) 包含芳基或杂芳基基团(更典型地亚苯基基团)，该芳基或杂芳基基团具有至少两个与该芳基或杂芳基基团相连的羟基基团；和(ii) 不包含任何其他具有与该芳基或杂芳基环相连的羟基基团的芳基或杂芳基环。术语“二元单酚”指的是仅包含两个与芳基或杂芳基环相连的羟基基团的多元单酚。

[0029] 当关于可以包含某活动化合物的涂料组合物使用时，术语“基本上不含”是指，所述涂料组合物包含小于1000份每百万(ppm)的所述活动化合物。术语“本质上不含”某活动化合物是指，所述涂料组合物包含小于100份每百万(ppm)的所述活动化合物。术语“本质上完全不含”某活动化合物是指，所述涂料组合物包含小于5份每百万(ppm)的所述活动化合物。当关于可以包含某活动化合物的涂料组合物使用时，术语“完全不含”某活动化合物是指，所述涂料组合物含小于20份每十亿(ppb)所述活动化合物。如果使用上述短语但没有术语“活动”(例如“基本上不含BPA化合物”)，那么所述组合物包含小于上述量的化合物，而无论该化合物在涂料/涂层中是活动的还是与涂料/涂层的构成部分结合的。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。

[0030] 术语“不含苯乙烯”表示不是故意使用苯乙烯，尽管仍可能存在痕量的污染性苯乙烯。在随后的讨论中，为方便起见，短语“不含苯乙烯”可以用“基本上不含苯乙烯”代替，以提供离散的阈值。

[0031] 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。

[0032] 术语“包含”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。

[0033] 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，例如包含聚醚聚合物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”聚醚聚合物。

[0034] 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)。

[0035] 详细说明

[0036] 用于食品或饮料容器(例如金属食品或饮料罐)的水性涂料组合物通常包含至少一些含苯乙烯的聚合物。例如，用于涂布金属食品或饮料罐的水性环氧涂料体系和胶乳涂料体系通常掺入一种或多种包含苯乙烯的自由基聚合的烯属不饱和单体组分(例如“丙烯酸”聚合物或组分)。在这种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”) (例如，苯乙烯均聚物的T_g约为100°C)。先前在这种食品或饮料罐用水性涂料中替代苯乙烯的尝试已经导致涂料体系在食品或饮料容器涂料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体系显著降低的一种或多种涂料性质。

[0037] 本发明的涂料组合物基本上不含苯乙烯，并且优选基本上不含双酚A(“BPA”)，双酚F(“BPF”)和双酚S(“BPS”)及其环氧化物(例如，BPA的二缩水甘油醚(“BADGE”)等)中的每

一种。在优选的实施方式中,涂料组合物在食品或饮料罐涂料最终用途中表现出涂料性能的平衡,其与使用大量BPA和苯乙烯的传统环氧-丙烯酸酯涂料体系相当。在某些优选的实施方式中,涂料组合物也基本上不含取代的苯乙烯化合物例如, α -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- β -苯乙烯,二乙烯基苯等。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。

[0038] 本发明的涂料组合物优选为水性涂料组合物。在优选的实施方式中,这种水性涂料组合物优选包含:(i)水分散性聚合物(优选水分散性聚醚聚合物,更优选水分散性芳族聚醚聚合物)和(ii)聚合的烯属不饱和单体组分。上述(i)和(ii)组分各自优选使用不包含苯乙烯的成分制备(尽管由于例如环境污染等可能存在痕量的无意添加的苯乙烯),更优选涂料组合物整体上是使用不含苯乙烯的成分制成的。在优选的实施方式中,涂料组合物是胶乳分散体,烯属不饱和单体组分是在其中含有分散的水分散性聚合物的水分散体存在下乳液聚合的。聚合的烯属不饱和单体组分通常是两种或更多种不同单体的混合物,所述单体优选能够在水性介质中自由基引发聚合。为方便起见,下文将“聚合的烯属不饱和单体组分”称为“乳液聚合的烯属不饱和单体组分”。

[0039] 在优选的实施方式中,乳液聚合的烯属不饱和单体组分包含一种或多种烯属不饱和单体,该烯属不饱和单体包含脂环族基团或含有至少四个碳原子的烷基、或两者兼而有之(下文统一简称为“单体组分A”或“单体”)。尽管可以使用任何合适的烯属不饱和单体A,但这些单体通常是乙烯基单体,例如(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸环烷基酯、乙烯基芳族化合物(包括例如芳基(甲基)丙烯酸酯)、乙烯基酯等。一个或多个杂原子可任选地存在于脂环族基团或C4或更大的烷基中。在一些实施方式中,仅碳原子和氢原子存在于脂环族基团或C4或更大的烷基中。C4或更大的烷基可具有任何合适的结构,但在一些实施方式中优选线性或支化直链,在某些实施方式中具有包含至少3个碳原子的最长链的线性或支化直链基团是特别优选的。具有特定基团的(甲基)丙烯酸烷基酯是优选的这种单体A的实例,但是可以使用任何合适类型的具有这种基团的烯属不饱和单体。

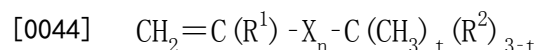
[0040] 尽管不打算受任何理论的束缚,但据信包含一种或多种含有脂环族基团和/或具有至少四个碳原子的烷基的烯属不饱和单体可以有助于赋予适当高水平的疏水性。据信,由于多种原因,例如,为了增强耐水性和/或耐蒸煮性,并且有助于减少某些水性包装产品(例如某些可乐)中存在的低浓度食用香料分配到涂层中,这可能是合乎需要的。

[0041] 包含在单体A中的合适的C4或更大烷基的实例包括,具有4个或更多个、5个或更多个、6个或更多个、7个或更多个、或8个或更多个碳原子的烷基,优选的这些烷基是丁基、戊基、己基及其异构体(例如,正丁基、仲丁基、叔丁基等)。这种单体A的一些具体实例包括:(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(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、甲基丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸3,5,5-三甲基己酯、其衍生物和异构体、以及它们的组合。在一些实施方式中,优选具有4至6个碳原子的C4或更大烷基。尽管不打算受任何理论的束缚,但据信包含过量的具有长线性碳链(例如,C7或更大,并且在某些情况下为C5和/或C6)的单体A可以导致乳液聚合的烯属不饱和单体具有对于某些内部罐涂层应用来说不合适的低玻璃化转变温度。任何合适的脂环族基团可用于单体A中,包括例如具有4元环、5元

环、6元环或甚至7元环或更大环的脂环族基团。脂环族基团也可以是单环或多环的(例如,双环、三环、四环等)。可以使用任何合适的多环基团,包括例如桥连多环体系(例如降冰片烷基团)、稠合多环体系或其组合(例如三环癸烷基团)。通常,构成环的原子将是碳原子,但如上所述,一个或多个杂原子也可以存在于环中。具有脂环族基团的单体A的实例包括(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸4-叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、其变体及其异构体、及其混合物。

[0042] 在一些实施方式中,(甲基)丙烯酸丁酯是优选的单体A。在一些实施方式中,烯属不饱和单体组分包含丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯二者。在一些这样的实施方式中,相对于丙烯酸丁酯的量,优选使用过量的甲基丙烯酸丁酯。

[0043] 在一些实施方式中,使用至少一种下式(I)的单体A:



[0045] 其中:

[0046] R^1 为氢或烷基基团,更优选为氢和甲基;

[0047] n 为0或1,更优选为1;

[0048] 如果存在的话, X 为二价连接基团;更典型地为酰胺、碳酸酯、酯、醚、脲或氨基甲酸酯键;甚至更典型地是任一方向性的酯键(即, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$);

[0049] t 为0到3;

[0050] 如果存在的话,每个 R^2 独立地为可任选地自身支化的有机基团,更典型地为可任选地包含一个或多个杂原子(例如, N 、 O 、 P 、 Si 等)的烷基基团;和

[0051] 两个或更多个 R^2 可任选地彼此形成环状基团。

[0052] 在一些实施方式中, t 为1且两个 R^2 基团中存在的碳原子总数为6、7或8。此类单体A的实例包括VEOVA 9 (T_g 为 70°C)、VEOVA 10 (T_g 为 -3°C)和VEOVA 11 (T_g 为 -40°C)单体,可从Hexion商购获得。

[0053] 在一些实施方式中, t 为0、1或2,并且至少一个 R^2 为支化有机基团,更典型为支化烷基。因此,例如,在一些实施方式中,存在至少一个 R^2 包含叔碳原子或季碳原子。VEOVA 9单体是这种支化单体的一个实例。

[0054] 在本文所包含的讨论中,提供了与乳液聚合的烯属不饱和单体组分的组成有关的各种重量百分比。如本领域技术人员所理解的,除非特别指出相反,这些重量百分比是基于用于形成乳液聚合的烯属不饱和单体组分的单体的总重量。

[0055] 在优选的实施方式中,乳液聚合的烯属不饱和单体组分包含大于30重量% (“wt-%”)、优选至少35重量%、更优选至少40重量%、甚至更优选至少45重量%的一种或多种单体A。虽然目前不是优选的,但在一些实施方式中,可以使用少于30重量%的此类单体(例如,至少20重量%的单体A),取决于所用其他单体的量。尽管上限量不受限制,但通常烯属不饱和单体组分将包含少于100重量%、更典型少于80重量%、甚至更典型少于75重量%、甚至更典型少于65重量%的一种或多种单体A。

[0056] 一种或多种(甲基)丙烯酸酯的任何组合可以包含在烯属不饱和单体组分中。合适的(甲基)丙烯酸酯包括本文提及的那些中的任何一种,以及具有下式(II)的结构的那些: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-\text{CO}-\text{OR}^4$,其中 R^3 为氢或甲基, R^4 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 R^4 ,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)丙烯酸苯基酯的环取代变体)、及其异构体和混合物。

[0057] 在某些优选的实施方式中,对于乳液聚合的烯属不饱和单体组分中所包含的任何(甲基)丙烯酸酯,每个 R^3 都独立地为氢或甲基,并且每个 R^4 独立地为环烷基或具有2至8个碳原子的烷基。在一些实施方式中,每个 R^3 独立地为氢或甲基,并且每个 R^4 独立地为具有2-4个碳原子的烷基。

[0058] 通常,(甲基)丙烯酸酯(例如,一种(甲基)丙烯酸酯或两种或更多种(甲基)丙烯酸酯的混合物)将构成乳液聚合的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%或更多的乳液聚合的烯属不饱和单体组分。上述重量百分比包括存在于乳液聚合的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“单体A”。在一些实施方式中,一种或多种甲基丙烯酸酯单体以本段所述的量存在于烯属不饱和单体组分中。

[0059] 在一些实施方式中,(甲基)丙烯酸烷基酯可构成至少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%或更多的乳液聚合的烯属不饱和单体。上述重量百分比包括存在于乳液聚合的烯属不饱和单体组分中的所有(甲基)丙烯酸烷基酯单体,无论所有这些单体也是(甲基)丙烯酸酯的事实,并且无论这些单体中的一种或多种是否也具有资格作为“单体A”。

[0060] 在一些实施方式中,大多数(例如, >50 重量%, ≥ 60 重量%, ≥ 70 重量%, ≥ 80 重量%, ≥ 90 重量%, ≥ 95 重量%等)或甚至全部存在于乳液聚合的烯属不饱和单体组分中的(甲基)丙烯酸酯是甲基丙烯酸酯,更优选甲基丙烯酸烷基酯。优选的甲基丙烯酸酯的实例包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丁酯及其异构体(例如甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸异丁酯等)。在一些实施方式中,乳液聚合的烯属不饱和单体组分包含甲基丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸乙酯二者。在一些这样的实施方式中,乳液聚合的烯属不饱和单体组分至少包含:(i)甲基丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸乙酯和(ii)一种或多种丙烯酸烷基酯,更典型为一种或多种“低 T_g ”丙烯酸烷基酯单体(例如,均聚物 $T_g \leq 50^\circ\text{C}$, $\leq 40^\circ\text{C}$, $\leq 30^\circ\text{C}$, $\leq 20^\circ\text{C}$, $\leq 10^\circ\text{C}$, $\leq 0^\circ\text{C}$, $\leq -10^\circ\text{C}$,或 $\leq -20^\circ\text{C}$),如丙烯酸乙酯(其均聚物的 T_g 为 -22°C)、丙烯酸正丙酯(其均聚物的 T_g 为 -37°C)、丙烯酸甲酯(其均聚物的 T_g 为 10°C)和/或丙烯酸正丁酯(其均聚物 T_g 为 -54°C)。因此,在一些实施方式中,可能需要包含一种或多种烯属不饱和单体,例如一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯,更典型为一种或多种丙烯酸烷基酯,其均聚物 T_g 小于 0°C (或低于上述任何其他 T_g 值)。

[0061] 在一些实施方式中,乳液聚合的烯属不饱和单体组分包含一种或多种具有C1-C3烷基的烯属不饱和单体。与甲基丙烯酸的 α -碳连接的甲基不被认为是这样的C1-C3烷基。类

似地,乙烯基单体的乙烯基基团不被认为存在于这种C1-C3烃基中。优选的这类烃基包括甲基、乙基、丙基和异丙基。此类单体的实例包括(甲基)丙烯酸烷基酯,其中烷基(例如,上式(II)中的R⁴基团)是C1-C3烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基及其混合物。优选的具有C1-C3烃基的单体包括甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯及其混合物。乳液聚合的烯属不饱和单体组分可包含任何合适量的此类单体,包括例如至少10重量%,至少20重量%,至少30重量%或至少40重量%。通常,具有C1-C3烃基的一种或多种烯属不饱和单体构成小于70重量%,更典型小于65重量%,甚至更典型小于60重量%。在一些实施方式中,乳液聚合的烯属不饱和单体组分包含约45至约55重量%的具有C1-C3烃基的烯属不饱和单体。

[0062] 双官能(甲基)丙烯酸酯单体也可用于乳液聚合的烯属不饱和单体组分中。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、甲基丙烯酸烯丙酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0063] 在一些实施方式中,乳液聚合的烯属不饱和单体组分可包含少量(例如,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。合适的这种酸官能或酸酐官能单体的实例可包括任何公开的与本文公开的任何聚醚-丙烯酸酯共聚物的丙烯酸酯部分结合使用的那些。

[0064] 烯属不饱和单体组分还可包含任何其他合适的单体。例如,合适的其他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。

[0065] 在一些实施方式中,乳液聚合的烯属不饱和单体组分不含任何含氧杂环丙烷基团的单体。

[0066] 在目前优选的实施方式中,乳液聚合的烯属不饱和单体组分不包含任何丙烯酰胺型单体(例如丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺)。

[0067] 乳液聚合的烯属不饱和单体组分可任选地包括一种或多种除苯乙烯之外的乙烯基芳族化合物。这种乙烯基芳族化合物可以是取代的苯乙烯化合物和/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,例如(甲基)丙烯酸苄酯等)。在一些实施方式中,乳液聚合的烯属不饱和单体组分包含(如果有的话)小于20重量%、小于10重量%、小于5重量%或小于1重量%的乙烯基芳族化合物。在一些实施方式中,乳液聚合的烯属不饱和单体组分基本上不含这些化合物。

[0068] 在一些实施方式中,乳液聚合的烯属不饱和单体组分包含一定量(如果有的话)少于10重量%、少于20重量%、少于40重量%、少于50重量%、少于60重量%或少于70重量%的甲基丙烯酸甲酯,基于乳液聚合的烯属不饱和单体组分的总重量。

[0069] 用于乳液聚合的烯属不饱和单体组分的一些优选单体混合物的实例提供于下表中。应注意,单体类别描述中存在一些重叠。例如,甲基丙烯酸丁酯是单体A、(甲基)丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸酯。此外,表中未列出的单体类型(例如,丙烯酸芳基酯、既不是(甲基)丙烯酸酯又不是单体A的烯属不饱和单体等)也可以包含在单体混合物中。

烯属不饱和单体组 分中所包含的单体	实施方式 I (wt-%)	实施方式 II (wt-%)	实施方式 III (wt-%)	实施方式 IV (wt-%)
单体 A	30-100	35-80	40-75	45-65
[0070] (甲基)丙烯酸 C1- C3 烷基酯	0-70	20-65	35-60	40-55
(甲基)丙烯酸烷基 酯或(甲基)丙烯酸 环烷基酯	30-100	50-100	70-100	80-100
甲基丙烯酸酯	20-100	50-100	60-100	70-100

[0071] 乳液聚合的烯属不饱和单体组分可以表现出任何合适的T_g值。在一些实施方式中,例如对于将暴露于敏感香料产品(例如,其中某些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,高酸性、高盐和/或高脂肪)的内部罐涂料,可能需要使用T_g大于约0°C、优选大于约20°C、甚至更优选大于约30°C、甚至更优选大于约40°C或大于约50°C的乳液聚合的烯属不饱和单体组分,所述T_g通过Flory-Fox方程测定。在一些实施方式中,乳液聚合的烯属不饱和单体组分甚至可具有大于约60°C或大于约70°C的T_g。通过Flory-Fox方程测定,T_g通常小于约100°C,更通常小于约90°C。如果乳液聚合的烯属不饱和单体组分包括不止一个阶段,则应将Flory-Fox方程应用于所用的总单体池(相反,例如,独立地考虑每个单体阶段)。如果乳液聚合的烯属不饱和单体组分包含超过5重量%的一种或多种不具有均聚物T_g的单体(例如,因为该单体不能均聚),则不是依赖于Flory-Fox方程式,而是可以使用与乳液聚合的烯属不饱和单体组分相同的总单体组成来制备单一阶段参比胶乳,通过DSC测量实际T_g。如果乳液聚合的烯属不饱和量包含5重量%或更少的一种或多种不具有均聚物T_g的单体,那么可以忽略一种或多种这样的单体并且通过Flory-Fox方程确定T_g。

[0072] 虽然预期烯属不饱和单体组分可以与水分散性聚合物分开聚合,但在优选的实施方式中,烯属不饱和单体组分在包含分散在其中的水分散性聚合物的水性组合中聚合。优选地,水分散性聚合物起“聚合物表面活性剂”的作用,其有助于支持烯属不饱和单体组分的乳液聚合。因此,在一些实施方式中,烯属不饱和单体组分在水分散性聚合物存在下聚合,而不使用常规的非聚合物表面活性剂(例如,较低分子量的表面活性剂,例如胺中和的十二烷基苯磺酸或其它此类常规表面活性剂)。

[0073] 水分散性聚合物可以是任何合适的聚合物或聚合物的组合,包括例如一种或多种丙烯酸类聚合物、聚酯聚合物、聚醚聚合物、聚烯烃聚合物、聚硅氧烷聚合物、聚氨酯聚合物或其共聚物(例如,聚醚-丙烯酸酯共聚物、聚酯-丙烯酸酯共聚物等)。水分散性聚合物可具有任何合适的水分散基团。通常,水分散性聚合物将包含一个或多个盐基团(例如,阴离子盐基团,例如碱中和的酸或酸酐基团)和/或成盐基团(例如,碱基团和/或酸或酸酐基团)。在优选的实施方式中,水分散性聚合物是酸官能或酸酐官能的聚合物,其中优选适当量的酸或酸酐基团用合适的碱中和,更优选用易挥发碱(例如含氮碱,如氨或胺)中和。

[0074] 在一些实施方式中,水分散性聚合物包含自由基聚合的烯属不饱和单体组分(例

如,不含苯乙烯的乙烯基加成组分)。在优选的此类实施方式中,不含苯乙烯的乙烯基加成组分由不含苯乙烯的烯属不饱和单体混合物形成,所述单体混合物包含一种或多种酸官能或酸酐官能的单体(例如甲基丙烯酸)以及典型地一种或多种(甲基)丙烯酸酯,更典型地一种或多种甲基丙烯酸酯,甚至更典型一种或多种甲基丙烯酸烷基酯(例如,甲基丙烯酸乙酯和/或甲基丙烯酸丁酯),任选地与一种或多种丙烯酸酯和/或丙烯酸烷基酯(例如丙烯酸乙酯)组合,其中在存在或不存在水分散性聚合物的情况下,单体混合物在有机溶剂中聚合。在一些实施方式中,水分散性聚合物是聚醚-丙烯酸酯共聚物,更优选芳族聚醚-丙烯酸酯,其不含衍生自苯乙烯的任何结构单元。在这样的实施方式中,用于形成聚醚-丙烯酸酯共聚物的聚醚聚合物优选占聚醚-丙烯酸酯共聚物的至少30重量%、更优选至少50重量%、甚至更优选至少60重量%或更多,基于聚醚-丙烯酸酯共聚物的总重量。通常,聚醚聚合物占聚醚-丙烯酸酯共聚物的小于95重量%、更典型小于90重量%、甚至更典型小于85重量%。

[0075] 在一些实施方式中,水分散性聚合物可以是磷酸化的聚合物。这种水分散性聚合物的实例包括具有氧杂环丙烷基团的聚合物(优选具有氧杂环丙烷基团的芳族聚醚聚合物)与磷酸或相关化合物的反应产物。这种水分散性聚合物的具体实例是芳族聚醚磷酸酯聚合物。这种磷酸化聚合物可另外包含一种或多种其它盐基团,以实现所需的分子量和水分散性。

[0076] 水分散性聚合物可具有任何合适的分子量。通常,水分散性聚合物的数均分子量为约1500至约50000,更典型为约2000至约20000。

[0077] 在一些实施方式中,聚醚聚合物的 T_g 为至少 30°C ,更优选至少 60°C ,甚至更优选至少 70°C 或至少 80°C 。通常,聚醚聚合物的 T_g 小于 150°C ,更典型小于 130°C ,甚至更典型小于 110°C 。在本文中, T_g 是指单独的聚醚聚合物的 T_g 值(例如,在形成聚醚-丙烯酸酯共聚物之前)。差示扫描量热法(DSC)是用于确定聚醚聚合物 T_g 的有用方法的实例,本文稍后提供代表性DSC方法。

[0078] 在其中水分散性聚合物是由包含聚醚聚合物的成分形成的聚醚-丙烯酸酯共聚物或聚醚聚合物的实施方式中,聚醚聚合物的数均分子量(M_n)典型为至少2000,更典型为至少3000,甚至更典型为至少4000。聚醚聚合物的分子量可以与期望应用所需的一样高。然而,通常,聚醚聚合物的 M_n 不超过约11000。在一些实施方式中,聚醚聚合物的 M_n 为约5000至约8000。在水分散性聚合物是聚醚-丙烯酸酯共聚物的实施方式中,总聚合物的分子量可以高于上述分子量,但聚醚聚合物部分的分子量通常如上所述。然而,通常,这种聚醚-丙烯酸酯共聚物的 M_n 小于约20000。

[0079] 水分散性聚合物可包括能够使聚合物稳定地分散在含水载液中的任何合适的基团或基团的组合。通过掺入非离子水分散性基团、盐基团(例如阴离子和/或阳离子盐基团)或其组合,可以使水分散体的聚合物是可水分散的。如本文所用,术语“水分散性基团”还包括水溶性基团。

[0080] 盐基团是优选的水分散性基团。合适的盐基团的实例包括中和的酸基团或中和的碱基团,目前优选中和的酸基团。中和的酸基团的实例包括已用合适的碱至少部分中和的羧酸或酸酐基团。目前优选易挥发碱,优选含氮碱,特别优选胺(例如伯胺、仲胺和/或叔胺)。

[0081] 在某些实施方式中,胺是叔胺。优选地,叔胺选自三甲胺、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。在某些优选的实施方式中,酸官能或酸酐官能的聚合物用胺在水中中和至少25%。

[0082] 可将各种酸官能或酸酐官能的单体或其盐引入水分散性聚合物中;它们的选择取决于所需的最终聚合物的性能。在一些实施方式中,此类单体是烯属不饱和的,更优选地, α , β -烯属不饱和的。适用于本发明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。

[0083] 适合的酸官能的单体包括烯属不饱和酸(例如单质子或双质子的)、二元酸的酸酐或单酯,它们与任选的用于制备该聚合物的其它单体是可共聚合的。示例性一元酸是由结构 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{COOH}$ 表示的那些,其中 R^5 是氢或含1-6个碳原子的烷基。适合的二元酸是由通式 $\text{R}^6(\text{COOH})\text{C}=\text{C}(\text{COOH})\text{R}^7$ 和 $\text{R}^6(\text{R}^6)\text{C}=\text{C}(\text{COOH})\text{R}^8\text{COOH}$ 表示的那些,其中 R^6 和 R^7 各自独立地为氢、1-8个碳原子的烷基、卤素、苯基或3-7个碳原子的环烷基, R^8 是1-6个碳原子的亚烷基。这些酸与1-8个碳原子的链烷醇的半酯也是适合的。

[0084] 有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、 α -氯代丙烯酸、 α -氰基丙烯酸、巴豆酸、 α -苯基丙烯酸、 β -丙烯酰氧基丙酸、富马酸、马来酸、山梨酸、 α -氯代山梨酸、当归酸、肉桂酸、对氯肉桂酸、 β -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。

[0085] 适合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,以纯酸酐或此类物质的混合物的形式)。优选的酸酐包括丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐和马来酸酐。

[0086] 如果需要的话,还可使用上述酸的水性盐。

[0087] 水分散性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。优选的酸或酸酐官能的水分散性聚合物的酸值为每克聚合物至少约40、更优选至少约55、甚至更优选至少约70毫克(mg) KOH。虽然合适的酸值的上限范围没有特别限制,但通常酸值小于约400、更通常小于约300、甚至更通常小于约200mg KOH/克聚合物。本文提及的酸值可以根据BS EN ISO 3682-1998标准计算,或者可以基于反应物单体在理论上确定。

[0088] 聚醚聚合物是优选的水分散性聚合物,其中特别优选芳族聚醚,该芳族聚醚优选基本上不含BPA、BPF和BPS(包括其环氧化物)中的每一种。这种聚醚聚合物通常包括仲羟基,更通常包含在主链 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 链段中的仲羟基。在优选的实施方式中,聚醚聚合物衍生自如下成分,所述成分包括(i)脂族、环脂族和/或芳族二环氧化物和(ii)能够增加二环氧化物的分子量以形成聚合物的扩链剂化合物。上述(i)和(ii)可以以合适的比例一起反应,例如,约1.1:1至约1:1.1的化学计量比。

[0089] 合适的扩链剂化合物的实例包括二醇、二酸和具有酸和羟基的化合物。二元酚是优选的扩链剂,在某些实施方式中优选多元单酚。二元单酚化合物的实例包括儿茶酚和取

代的儿茶酚(例如3-甲基儿茶酚、4-甲基儿茶酚、4-叔丁基儿茶酚等);氢醌和取代的氢醌(如甲基氢醌、2,5-二甲基氢醌、三甲基氢醌、四甲基氢醌、乙基氢醌、2,5-二乙基氢醌、三乙基氢醌、四乙基氢醌、叔丁基氢醌、2,5-二叔丁基氢醌等);间苯二酚和取代的间苯二酚(例如,2-甲基间苯二酚、4-甲基间苯二酚、2,5-二甲基间苯二酚、4-乙基间苯二酚、4-丁基间苯二酚、4,6-二叔丁基间苯二酚、2,4,6-三叔丁基间苯二酚等);及其变体和混合物。

[0090] 合适的二环氧化物的实例包括下列化合物的二环氧化物(例如,二缩水甘油醚或其酯):取代的二元酚(例如,邻位取代的二元酚,例如四甲基双酚F、二叔丁基氢醌等),芳族二醇(例如,苯二甲醇、香草醇、呋喃二甲醇等),芳族二酸(例如,间苯二甲酸、对苯二甲酸等),脂族二醇,脂族二酸,脂环族二醇(例如,环丁烷二醇,例如2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇),脂环族二酸(例如,环丁烷二酸如2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二羧酸),及其组合。

[0091] 在一些实施方式中,水分散性聚合物是如下成分的反应产物,所述成分包括二元酚和二元酚的二环氧化物(例如,以适当的比例反应,例如,约1.1:1至约1:1.1的化学计量比)。

[0092] 合适的聚醚聚合物的实例公开于US 9,409,219、US2013/0206756、US2015/0021323、W02015/160788、W02015/164703、W02015/057932和W02015/179064中。

[0093] 使用本领域技术人员熟知的技术,可使在水中不可稀释(reducible)的聚合物变成水分散性的。在一些实施方式中,聚合物(例如,芳族聚醚聚合物或其他聚合物)共价连接至一种或多种具有一个或多个水分散性基团(例如,盐或成盐基团)的材料(例如,单体、低聚物或聚合物),使聚合物具有水分散性。含盐基团、成盐基团或水分散性基团的材料可以是,例如,低聚物或聚合物,其(i)在形成聚合物之前、期间或之后原位形成或(ii)作为与预成型或新生聚合物反应的预制材料提供。共价连接可以通过任何合适的方法实现,包括例如通过涉及碳-碳双键、夺氢(例如,如美国专利No.4,212,781中所述,通过涉及借由夺氢的苯甲酰过氧化物介导的接枝的反应)的反应,或互补反应性官能团的反应,例如在缩合反应中发生的。在一个实施方式中,使用连接化合物共价连接聚合物和含盐基团或成盐基团的材料。在某些优选的实施方式中,具有盐基团或成盐基团的一种或多种材料是乙烯基加成组分(例如乙烯基加成聚合物),其通常是丙烯酸类材料(例如,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(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸等中的一种或多种),更优选酸官能或酸酐官能丙烯酸类材料。

[0094] 在一个实施方式中,水分散性聚合物可由预制聚合物(例如,(a)氧杂环丙烷官能聚合物,例如氧杂环丙烷官能的聚醚聚合物,和(b)酸官能聚合物,例如酸官能的丙烯酸类聚合物)在胺(更优选叔胺)的存在下形成。如果需要,酸官能聚合物可以与胺、更优选叔胺结合,以在与氧杂环丙烷官能的聚合物反应之前使其至少部分地中和。

[0095] 在另一实施方式中,水分散性聚合物可以通过如下形成:使氧杂环丙烷官能聚合物(更优选如本文所述的聚醚聚合物)与烯属不饱和单体反应来形成酸官能聚合物,然后可以例如采用碱(例如叔胺)对所述酸官能聚合物进行中和。因此,例如在一个实施方式中,水分散性聚合物可以遵循美国专利号4,285,847和/或4,212,781的丙烯酸聚合教导来形成,这些专利描述了将酸官能丙烯酸基团(例如通过使用苯甲酰过氧化物)接枝到氧杂环丙烷官能聚合物上的技术。在另一实施方式中,丙烯酸聚合通过如下实现:使烯属不饱和单体与

聚合物中存在的饱和基团进行反应。对于这项技术的例子,参见例如美国专利号4,517,322和/或美国专利申请号2005/0196629。

[0096] 在另一个实施方式中,水分散性聚合物可被形成具有结构E-L-A,其中E是由聚醚聚合物形成的聚合物的聚醚部分,A是聚合物的聚合的丙烯酸部分,而L是共价连接E到A的连接部分。可以用下列制备这种聚合物,例如,(a) 优选具有约两个氧杂环丙烷基团的聚醚聚合物,(b) 优选具有(i) 碳碳双键、共轭的碳碳双键或碳碳三键以及(ii) 能与氧杂环丙烷基团反应的官能团(例如,羧基、羟基、氨基、酰胺基、巯基等)的不饱和连接化合物。优选的连接化合物包含12个或更少个碳原子,其中山梨酸是优选的连接化合物的一个例子。丙烯酸部分优选包含一个或多个盐基团或成盐基团(例如,存在于 α , β -烯属不饱和羧酸单体中的酸基)。这种聚合物可以通过例如美国专利号9,409,219、US2013/0206756、US2015/0021323、W02015/160788、W02015/057932或W02015/179064中所描述的不含BPA和BADGE的聚醚聚合物任选地与美国专利号5,830,952或US2010/0068433中公开的材料和技术相结合来形成。

[0097] 在上述利用丙烯酸组分使聚合物水分散的方法中,丙烯酸组分通常由包含一种或多种 α , β -不饱和羧酸的烯属不饱和单体混合物形成,但是可以使用任何合适的酸官能或酸酐官能单体。一种或多种 α , β -不饱和羧酸优选使聚合物在用碱中和后水分散。合适的 α , β -不饱和羧酸单体包括本文先前提及的那些中的任何一种。

[0098] 水分散性聚合物(“a”)和乳液聚合的烯属不饱和单体组分(“b”)可以相对于彼此以任何合适的重量比使用。例如,(a):(b)的重量比可以为10:1至1:10。在优选的实施方式中,重量比(a):(b)为40:60至90:10,更优选50:50至80:20,甚至更优选60:40至70:30。

[0099] 关于乳液聚合的条件,烯属不饱和单体组分优选在水分散性聚合物存在下在水性介质中采用水溶性自由基引发剂聚合。虽然目前不是优选的,但也可以考虑乳液聚合的烯属不饱和单体可以单独聚合,然后与水分散性聚合物混合。

[0100] 聚合温度通常为0°C至100°C,优选50°C至90°C,更优选70°C至90°C,甚至更优选80°C至85°C。水性介质的pH通常保持在5至12。

[0101] 自由基引发剂可以选自,例如,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)。在一些实施方式中,使用苯偶姻和过氧化氢的混合物。

[0102] 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式盐,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-偶氮氧基环己烷;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)丁酸乙酯、3,3'-二(叔戊基过氧)丁酸乙酯、过氧-2-乙基己酸叔戊基酯和过氧叔戊酸叔丁基酯;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。

[0103] 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),及其组合。还原组分可称作促进剂或催化剂活化剂。

[0104] 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%-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)。

[0105] 如果需要,链转移剂可用于控制聚合物分子量。

[0106] 在水分散性聚合物的水分散体存在下,烯属不饱和单体组分的聚合反应可以分批、间歇或连续操作进行。

[0107] 通常,向反应器中加入适量的水和水分散性聚合物。通常,然后将反应器加热至自由基引发温度,然后加入烯属不饱和单体组分。还可能存在一些与水混溶的溶剂。在温度下,加入自由基引发剂并使其在聚合温度下反应一段时间,逐渐加入剩余的烯属不饱和单体组分(如果有的话),加入速率根据聚合温度、所用的特定引发剂、以及聚合单体的类型和数量而变化。在加入所有单体组分后,进行最后的加热以完成聚合。然后冷却反应器并回收胶乳。应该理解,上述方法仅是代表性的,也可以使用其他合适的方法。

[0108] 在一些实施方式中,乳液聚合的烯属不饱和单体组分具有至少约100000、至少约200000、或至少约300000的Mn。乳液聚合的烯属不饱和单体组分的Mn的上限范围不受限制,可以为1000000或更高。然而,在某些实施方式中,乳液聚合的烯属不饱和组分的Mn小于约1000000,或小于约600000。

[0109] 如前所述,在优选的实施方式中,水分散性聚合物和乳液聚合的烯属不饱和单体组分均存在于胶乳中(例如,均存在于相同的胶乳颗粒和/或胶乳共聚物中),其优选通过在水分散性聚合物存在下乳液聚合烯属不饱和单体组分而形成。水分散性聚合物和乳液聚合的烯属不饱和单体组分可任选地彼此共价连接。

[0110] 本发明的涂料组合物优选至少包含成膜量的本文所述的树脂体系,所述树脂体系含有水分散性聚合物和乳液聚合的烯属不饱和单体组分。在优选的实施方式中,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%的树脂体系(优选乳胶树脂体系),这基于水分散性聚合物和乳液聚合的烯属不饱和单体组分的固体重量相对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%的树脂体系(优选乳胶树脂体系),这基于水分散性聚合物和乳液聚合的烯属不饱和单体组分的固体重量相对于涂料组合物的总树脂固体重量。在其中树脂体系是胶乳基树脂体系的某些优选实施方式中,水分散性聚合物和乳液聚合的烯属不饱和单体组分的固体重量是胶乳的固体重量,该胶乳作为主要成膜剂用于涂料组合物。

[0111] 通常,树脂固体占涂料固体的至少30重量%、至少40重量%、或至少50重量%或更多。在一些实施方式中,树脂固体构成涂料固体的全部或基本上全部(例如,大于90或95重量%)。

[0112] 涂料组合物可以由胶乳乳液配制,任选地包含一种或多种添加剂和/或通过流变

改性用于不同的涂料应用(例如,稀释用于喷涂应用)。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。

[0113] 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。

[0114] 一种优选的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,可从Cytec购得的CYCAT 600)、甲磺酸(MSA)、对-甲苯磺酸(pTSA)、二壬基萘二磺酸(DNNSA)、和三氟甲磺酸),季铵化合物,磷化合物,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、和本技术领域的技术人员已知的类似催化剂。

[0115] 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。

[0116] 另一种有用的任选成分为润滑剂(例如蜡),其通过赋予涂布的金属基材的片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。

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] 涂料组合物也可以包含一种或多种任选的固化剂(即交联树脂,有时被称为“交联剂”)。具体交联剂的选择通常取决于要配制的具体产品。例如,一些涂层是高度着色的(例如金色涂层)。这些涂层通过利用本身往往具有泛黄颜色的交联剂来配制。与此相反,白色涂层通常利用不泛黄的交联剂或仅利用少量的泛黄交联剂来进行配制。优选的固化剂基本上不含BPA、BPF、BPS、其环氧化物(例如BADGE)和环氧线性酚醛中的每一种。

[0120] 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。另外,或者可选地,可以使用羧基反应性固化树脂。

[0121] 酚醛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。

[0122] 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(例如脲、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、和脲-甲醛基树脂。合适的氨基塑料交联剂的一个具体实例是完全烷基化的三聚氰胺-甲醛树脂,可从Cytec Industries, Inc.以商品名CYMEL 303商购获得。

[0123] 其他通常合适的固化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。在一些实施方式中,使用数均分子量为至少约300、更优选至少约650、甚至更优选至少约1000的封闭异氰酸酯。

[0124] 其他合适的固化剂可包括苯并恶嗪固化剂,例如基于苯并恶嗪的酚醛树脂。基于苯并恶嗪的固化剂的实例提供于US2016/0297994中。

[0125] 也可以使用链烷醇酰胺型固化剂。优选的这类固化剂包括 β -羟烷基酰胺交联剂,例如由EMS-CHEMIE AG以PRIMID商品名(例如PRIMID XL-552和QM-1260产品)销售的那些。

[0126] 固化剂(即交联剂)在涂料组合物中的浓度取决于固化剂的类型、烘烤的时间和温度、共聚物颗粒的分子量。如果使用,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,交联剂优选以至少约0.1重量%、更优选至少约1重量%、甚至更优选至少约1.5重量%的量存在。这些重量百分比是基于涂料组合物中的总树脂固体重量。

[0127] 在一些实施方式中,涂料组合物可以在不使用外部交联剂(例如,不含酚醛交联剂)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,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。

[0128] 在优选的实施方式中,涂料组合物也基本上不含或完全不含衍生自双酚A(“BPA”),双酚F(“BPF”)和双酚S(“BPS”),包括其环氧化物(例如,二缩水甘油醚,例如BPA的二缩水甘油醚(“BADGE”))的任何结构单元。此外,涂料组合物优选基本上不含或完全不含任何衍生自雌激素激动剂活性大于或等于4,4’-(丙烷-2,2-二基)二酚的二元酚或其它多元酚的结构单元。更优选地,涂料组合物基本上不含或完全不含衍生自具有大于或等于BPS的雌激素激动剂活性的二元酚或其它多元酚的任何结构单元。在一些实施方式中,涂料组合物基本上不含或完全不含衍生自双酚的任何结构单元。举例来说,衍生自双酚的环氧化物(例如双酚的二缩水甘油醚)的结构单元被认为是衍生自双酚的结构单元。

[0129] 甚至更优选地,涂料组合物基本上不含或完全不含衍生自具有大于4,4’-(乙烷-1,2-二基)双(2,6-二甲基苯酚)的雌激素激动剂活性的二元酚或其他多元酚的任何结构单元。最佳地,涂料组合物基本上不含或完全不含衍生自具有大于2,2-双(4-羟基苯基)丙酸的雌激素激动剂活性的二元酚或其它多元酚的任何结构单元。对于组合物包括涂料组合物的任何其他组分,优选同样适用。例如,参见美国公开号2013/0316109,讨论了这种结构单元和适用的测试方法。

[0130] 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。

[0131] 对于不同的涂料应用,涂料组合物还可任选地进行流变改性。例如,涂料组合物可以用额外量的含水载体稀释,以降低涂料组合物中的总固体含量。或者,可以除去(例如蒸发)部分含水载体以增加涂料组合物中的总固体含量。涂料组合物中的最终总固体含量可以根据所用的特定涂料施用(例如喷涂)、特定涂料用途(例如,用于内部罐表面)、涂层厚度等而变化。

[0132] 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)的内部喷雾),基于涂料组合物的总重量,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,基于涂料组合物的总重量,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。含水载体可构成涂料组合物重量的其余部分。

[0133] 如果需要,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。

[0134] 涂料组合物的含水载体包括水,并且可以进一步包括一种或多种任选的有机溶剂。在一些实施方式中,水占含水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,水占含水载体总重量的100重量%或更少,更优选少于约95重量%,甚至更优选少于约90重量%。

[0135] 尽管不打算受理论束缚,但在一些实施方式中,包含合适量的有机溶剂可能是有利的(例如,对于某些卷材涂布应用来改变涂料组合物的流动性和流平性,控制起泡,并最大化线圈涂布机的线速度)。因此,在某些实施方式中,基于含水载体的总重量,有机溶剂可占含水载体的大于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,基于含水载体的总重量,有机溶剂还可以占含水载体的小于约80重量%,更优选小于约65重量%,甚至更优选小于约50重量%。在一些实施方式中,有机溶剂占含水载体的小于40重量%。

[0136] 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,基于下面描述的粘度测试(福特粘度杯#2,在25°C下),涂料组合物可具有大于约20秒、更优选大于25秒、甚至更优选大于约30秒的平均粘度。在一些实施方式中,基于下面描述的粘度测试(福特粘度杯#2,在25°C下),涂料组合物还可具有小于约80秒、更优选小于60秒、甚至更优选小于约50秒的平均粘度。

[0137] 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,两件式啤酒或汽水罐和某些食品罐)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。

[0138] 本发明的优选涂料组合物特别适用于在铝制或钢制两件式深冲拉拔的饮料或食品罐上形成喷涂的内涂层。

[0139] 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0.6克/平方米(“gsm”)至约13gsm、更通常约1.0gsm至约6.5gsm的总平均干涂层重量。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5.2gsm的平均总涂层重量。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,总涂层重量可为约13gsm。

[0140] 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。

[0141] 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或其部分的方法,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)成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。

[0142] 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。

[0143] 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°C至约300°C范围内、更典型在约177°C至约250°C范围内的烘箱温度。如果金属卷材是要涂布的基材(例如用于形成饮料罐端的金属卷材),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°C的峰金属温度(“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°C的PMT。

[0144] 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,两件式食品或饮料罐)上,以有效且均匀地涂覆基材并形成连续的固化涂层(即,涂层具有适当低的初始金属暴露值,从而表明基材已被有效涂布)。

[0145] 固化涂层的优选T_g包括大于约50°C、更优选大于约60°C、甚至更优选大于约70°C的那些,并且在一些实施方式中,大于约80°C。固化涂层的优选T_g包括小于约120°C、更优选小于约115°C、甚至更优选小于约110°C的那些,在一些实施方式中,小于约100°C。以下提供合适的DSC方法的实例。

[0146] 为了进一步防止或以其他方式减少预期的食品或饮料产品的涂层渗透,固化的涂

层优选是适当疏水性的。例如,当在环境条件下测试时,固化涂层与去离子水的接触角可以大于约80,更优选大于约85,甚至更优选大于约90。

[0147] 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容器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。

[0148] 柔韧性对于内部喷涂涂层以及其他食品或饮料罐涂层也是重要的,使得涂层可以在后固化制造步骤(例如,颈缩和圆顶重整)期间以及如果罐在运输或使用过程中从合理的高度掉落时,与金属基材一起偏转。在一些优选的实施方式中,根据掉落损伤后的金属暴露,固化的涂层优选表现出小于约10mA、更优选小于约3.5mA、甚至更优选小于约2.5mA、并且最佳地小于约1.5mA的金属暴露。

[0149] 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)。还设想了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。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:

[0150] 1. 粘度测试

[0151] 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#2在25°C下进行测试。结果以秒为单位测量。

[0152] 2. 固化条件

[0153] 对于饮料罐内喷涂烘烤,固化条件包括将在罐圆顶处测量的温度保持在180°C至225°C下60秒。对于饮料罐端部卷材烘烤,固化条件包括使用足以在指定时间内提供峰值金属温度的温度(例如,在204°C下10秒意味着在烘箱中10秒,并且达到峰值金属温度204°C)。所引用的结构通过如下测试评估。

[0154] 3. 初始金属暴露

[0155] 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“内部喷雾”涂层。通常使用以下最小膜重量:对于啤酒罐,为0.6克/平方米(gsm);对于苏打水罐,为1.0gsm;对于旨在用于包装“难以保存的”产品的罐,为1.6gsm。

[0156] 用这种室温电解质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的中间于电解质溶液中。

[0157] 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小于平均2mA。

[0158] 4. 掉落损伤后的金属暴露

[0159] 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。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。

[0160] 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)的柱形管下落到撞击楔形物(例如,向上呈33°角的斜面)上。撞击楔形物相对于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)掉落到倾斜的面上,在边缘区域中产生凹痕。然后,使罐旋转180°并重复上述过程。

[0161] 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10mA的金属暴露值,更优选地小于3.5mA的金属暴露值,甚至更优选地小于2.5mA的金属暴露值,最佳的是小于1.5mA的金属暴露值。

[0162] 5. 粘附性

[0163] 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。

[0164] 6. 抗发白性

[0165] 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。

[0166] 7. 耐腐蚀性能

[0167] 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,各自也在下面描述。对于每个测试,基于粘附抗性、抗发白性和/或发白粘附抗性,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。

[0168] A. 去离子水

[0169] 将去离子水加热至82°C。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。

[0170] B. 乙酸溶液

[0171] 制备3%的乙酸($C_2H_4O_2$)在去离子水中的溶液并加热至100°C。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。

[0172] C. 柠檬酸溶液

[0173] 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°C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。

[0174] 8. 巴氏杀菌

[0175] 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°C至100°C的温度下加热5-60分钟。对于本评估,将涂布的基材在85°C下在去离子水浴中浸渍45分钟,或在100°C下在3%的乙酸($C_2H_4O_2$)在去离子水中的溶液中浸渍30分钟。将涂布的板浸入加热的溶液中30分钟。然后将涂布的基材从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,具有完美的粘合性(等级10)和为5或更高、最佳9-10的发白等级。

[0176] 9. 玻璃化转变温度("T_g")

[0177] 首先将液体树脂组合物涂覆到铝片材板上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°C)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°C下进行平衡,然后以20°C/分钟加热至200°C,冷却至-60°C,然后再次以20°C/分钟加热至200°C。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。

[0178] 10. 全局提取

[0179] 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)。

[0180] 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。

[0181] 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(无末端)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。

[0182] 在以下实施例中更具体地描述了本发明,这些实施例仅用于说明,因为在本公开范围内的许多修改和变化对于本领域技术人员而言是显而易见的。除非另有说明,否则所有份数和百分比均以重量计。

[0183] 实施例1:不含BPA和不含苯乙烯的水分散性聚醚-丙烯酸酯共聚物

[0184] 向配备有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力和惰性气体覆盖层的反应容器中,加入477.4份四甲基双酚F的二缩水甘油醚和114.2份氢醌。然后加入0.59份乙基三苯基碘化磷和13.9份卡必醇。在惰性气氛下将体系加热至130°C。一旦观察到放热活动并达到峰值,将温度设定为165°C保持75分钟或直至达到目标环氧值为0.039当量/100克固体树

脂。在环氧值下,缓慢加入156.8份2-丁氧基乙醇,然后加入90.6份正丁醇和65.9份戊醇。使温度漂移至110℃的设定点。在90分钟内向反应容器中加入117.4份甲基丙烯酸、41.8份甲基丙烯酸正丁酯、62.7份甲基丙烯酸乙酯、31.2份丙烯酸乙酯、6.4份偶氮二异丁腈和6.4份过辛酸叔丁酯的预混物,以保持温度在115℃下。一旦添加完成,加入66.4份2-丁氧基乙醇和1.7份过辛酸叔丁酯,并将温度在110℃保持50分钟。在保持时间结束时,加入另外的0.6份过辛酸叔丁酯并将温度保持40分钟。一旦保持时间完成,将反应器设定点设定为95℃,增加搅拌,并使温度从110℃漂移至95℃,同时在10分钟内加入89.4份去离子水。在温度下,在5分钟内加入56.4份二甲基乙醇胺,然后保持30分钟。对于分散步骤,在50分钟内向容器中加入782.6份去离子水,同时除去加热并使温度下降。在加水后,在30分钟内第二次加入1230.9份去离子水。

[0185] 实施例2:不含BPA和苯乙烯的乳胶和涂料组合物

[0186] 在完成实施例1的上述步骤之后,立即提供实施例1的所得材料,并将热量重新开始至75℃的设定点,在温度下在20分钟内加入148.1份甲基丙烯酸正丁酯、185.2份甲基丙烯酸乙酯和37.0份丙烯酸正丁酯的预混物。一旦添加,将温度升高到82℃的设定点。在温度下加入2.9份苯偶姻、2.9份过氧化氢和4.6份去离子水,并将温度保持120分钟。加入另外的0.8份苯偶姻、0.8份过氧化氢和4.3份去离子水,并将温度保持60分钟。该方法得到固体含量为31.5%、Brookfield粘度为2032厘泊(cps)、酸值为58.9、pH值为6.7、粒径为0.19微米的材料。

[0187] 为了制备饰面涂料组合物,将159.3份2-丁氧基乙醇、200.3份戊醇和1.7份正丁醇装入容器中。该方法得到固体含量为约19.2%和#2福特杯粘度为39.0秒的材料。

[0188] 对比比例A:不含BPA、含苯乙烯的胶乳

[0189] 向配备有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力和惰性气体覆盖层的反应容器中,加入499.5份四甲基双酚F的二缩水甘油醚和118.6份氢醌。然后加入0.96份乙基三苯基碘化磷和40.1份2-丁氧基乙醇。在惰性气氛下将体系加热至130℃。一旦观察到放热活动并达到峰值,将温度设定为165℃保持60分钟或直至达到目标环氧值为0.039当量/100克固体树脂。在环氧值下,缓慢加入14.8份2-己氧基乙醇,然后加入60.6份正丁醇。在60分钟内向反应容器中加入由68.2份丙烯酸、43.9份甲基丙烯酸、87.8份苯乙烯、50.0份丙烯酸乙酯、19.1份去离子水、26.1份正丁醇、194.3份正戊醇和8.9份2-己氧基乙醇组成的预反应的丙烯酸溶液并且温度保持为110℃。一旦加入所有预反应的丙烯酸溶液,使溶液混合最少20分钟。保持后,在3至5分钟内加入38.2份二甲基乙醇胺,然后保持60分钟。在保持结束时,加入18.2份二甲基乙醇胺并保持15分钟。对于分散步骤,在90分钟内向容器中加入2111.7份去离子水,同时使温度漂移至80℃。将加热重新开始至80℃的设定点。在温度下,向分散体中加入147.6份苯乙烯、146.7份丙烯酸正丁酯和3.0份苯偶姻的预混物。一旦添加,温度就升高到84℃的设定点。在温度下,加入3.0份过氧化氢和4.5份去离子水,并将温度保持120分钟。保持后,加入另外的73.7份苯乙烯、0.7份苯偶姻、0.7份过氧化氢和4.3份去离子水,并将温度保持180分钟。该方法得到固体含量为32.7%、Brookfield粘度为1068cps、pH值为6.7、粒径为0.14微米的材料。

[0190] 为制备饰面涂料组合物,将159.3份2-丁氧基乙醇、200.3份戊醇和1.7份正丁醇加入容器中。该过程产生固体含量为20.0%和#2福特杯粘度为36秒的材料。

[0191] 对比例B:含BPA和苯乙烯的胶乳

[0192] 提供了一种商业上含BPA和苯乙烯的水基饮料内部喷雾组合物。该组合物是胶乳基涂料组合物,其中胶乳包括水分散性BPA-和含苯乙烯的芳族聚醚-丙烯酸酯共聚物,其采用包含显著量苯乙烯的烯属不饱和单体组分过度聚合(即乳液聚合)。

[0193] 实施例3:不含BPA和不含苯乙烯的乳胶,其在烯属不饱和单体组分中包含高水平的甲基丙烯酸甲酯

[0194] 向配备有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力和惰性气体覆盖层的反应容器中,加入125.6份四甲基双酚F的二缩水甘油醚和30.0份氢醌。然后加入0.15份乙基三苯基碘化磷和3.7份卡必醇。在惰性气氛下将体系加热至130℃。一旦观察到放热活动并达到峰值,将温度设定为165℃保持75分钟或直至达到目标环氧值0.039当量/100克固体树脂。在环氧值下,缓慢加入41.1份2-丁氧基乙醇,然后加入34.5份正丁醇和6.7份2-己氧基乙醇。使温度漂移至110℃的设定点。在90分钟内向反应容器中加入11.7份甲基丙烯酸、18.7份丙烯酸、23.4份甲基丙烯酸甲酯、13.3份丙烯酸乙酯、1.7份偶氮二异丁腈和1.7份过辛酸叔丁酯的预混物,以保持温度在115℃以下。一旦添加完成,加入17.5份2-丁氧基乙醇和0.4份过辛酸叔丁酯,并将温度在110℃保持50分钟。在保持时间结束时,加入另外0.2份过辛酸叔丁酯并将温度保持40分钟。一旦保持时间完成,将反应器设定点设定为95℃,增加搅拌,并使温度从110℃漂移至95℃,同时在10分钟内加入23.5份去离子水。在温度下,在5分钟内加入14.8份二甲基乙醇胺,然后保持30分钟。对于分散步骤,在50分钟内向容器中加入206.0份去离子水,同时使温度下降并除去加热。在加水后,在30分钟内第二次加入323.9份去离子水。将加热重新开始至55℃的设定温度,在该温度下,在20分钟内加入68.2份甲基丙烯酸甲酯和29.2份丙烯酸正丁酯的预混合物。在温度下,加入0.5份叔戊基氢过氧化物(85%,在水中),并将反应保持5分钟。短暂保持后,在30分钟内加入0.3份异抗坏血酸、3.1份去离子水、0.3份二甲基乙醇胺和0.03份硫酸铁溶液的预混物。进料后,观察到一些相分离,搅拌体系直至均匀。该方法得到固体含量为31.6%、Brookfield粘度为19,500cps、粒径为0.25微米的材料。

[0195] 为制备饰面涂料组合物,将10.1份2-丁氧基乙醇、50.3份戊醇和0.4份正丁醇加入容器中。该方法得到固体含量为约17.8%和#2福特杯粘度为60秒的材料。

[0196] 涂层性能数据

[0197] 为了评估各种体系的涂层性能,将下表1-3中提及的涂料组合物以115毫克/罐的干膜重量喷涂到标准12盎司两件式铝制D&I饮料罐的内表面上。将罐在至少370°F(188℃)的烘箱温度下烘烤至少50秒,以达到至少390°F(199℃)的圆顶峰值金属温度。然后将涂布的罐进行表1-3中提到的各种试验。

[0198] 从数据中可以看出,实施例2的涂料组合物与对比例B的商业含BPA和苯乙烯的内喷涂产品的性能相似。它与不含BPA但含苯乙烯的胶乳也相似。实施例2的涂料组合物的表现明显优于实施例3(其在乳液聚合的烯属不饱和单体组分中不包含超过30重量%的单体A)。因此,如本文所述,在优选的实施方式中,乳液聚合的烯属不饱和单体组分包含大于30重量%的一种或多种单体A。

[0199] 表1

[0200]	3% 乙酸 - 30' @ 212°F	发白		粘附性	
		液体	蒸汽	液体	蒸汽
		圆顶/侧壁	侧壁	圆顶/侧壁	侧壁
实施例 2	9/9	10	10/10	10	
对比例 A	10/10	10	10/10	10	
对比例 B	10/10	10	10/10	10	
实施例 3	10/10	10	10/10	10	

[0201] 表2

[0202]	2% 柠檬酸 - 30' @ 250°F	发白		粘附性	
		液体	蒸汽	液体	蒸汽
		圆顶/侧壁	侧壁	圆顶/侧壁	侧壁
实施例 2	6/6	10	10/10	10	
对比例 A	8/8	10	10/10	10	
对比例 B	7/7	10	10/10	10	
实施例 3	7/5	9	0/0	7	

[0203] 表3

[0204]		罐掉落	
		平均最终 M.E. (mA)	掉落 Δ M.E. (mA)
	实施例 2	0.8	0.3
	对比例 A	0.6	0.2
	对比例 B	0.4	0.2
	实施例 3	2.4	10.0

[0205] 还制备了与实施例2类似的不含BPA且不含苯乙烯的胶乳和涂料组合物,其中水分散性聚醚-丙烯酸酯使用预先形成的有机溶液聚合的酸官能丙烯酸而不是原位制备的如实施例1中所述的聚合丙烯酸。预制的丙烯酸和芳族聚醚聚合物在叔胺存在下一起反应,然后分散在水中。相对于实施例2,涂料组合物在食品或饮料罐涂料最终用途中表现出相当的涂层性能。

[0206] 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。在一些实施方式中,在不存在本文未特别公开的任何元素的情况下,本文所示例性公开的本发明可适当地实行。