(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117165157 A
(43)申请公布日 2023.12.05

(21)申请号 202311090351.1
(22)申请日 2018.08.31
(30)优先权数据
62/553,309 2017.09.01 US
62/725,204 2018.08.30 US
(62)分案原申请数据
201880067246.7 2018.08.31
(71)申请人 宣伟投资管理有限公司
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
约瑟夫·D·德索萨
玛丽·乔·斯堪都拉里
尼古拉斯·科赫 史蒂芬·波林
努斯拉·侯赛因
(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
专利代理师 赵艳
(51)Int.Cl.
C09D 171/00(2006.01)
C09D 133/02(2006.01)
C09D 133/10(2006.01)
C09D 7/65(2018.01)
C09D 5/02(2006.01)
B65D 25/14(2006.01)

权利要求书5页 说明书50页

(54)发明名称

多级聚合物胶乳、含有该胶乳的涂料及其涂布的制品

(57)摘要

本申请提供了多级聚合物胶乳、含有该胶乳的涂料及其涂布的制品。具体地,本申请提供了一种水性涂料组合物,其可用于涂布各种基材,包括食品或饮料罐的内部或外部部分。所述涂料组合物包括含有多级胶乳的树脂体系。在一些实施方式中,使用这样的方法形成多级胶乳,所述方法包括:在包含水分散性聚合物的水性分散体存在下使两个或更多个级乳液聚合。在某些优选的实施方式中,水分散性聚合物是聚醚聚合物。

CN 117165157 A

1.一种水性涂料组合物,其包含:

树脂体系,所述树脂体系包含水分散性聚合物和在水性载液中的多级聚合物胶乳的两个或更多个乳液聚合级,所述水分散性聚合物包括含有少于百万分之1000份(ppm)双酚A的芳族聚醚聚合物,其中所述水分散性聚合物掺入所述多级聚合物胶乳中,与所述多级聚合物胶乳共混,或两者兼有;所述水性载液包含基于所述水性载液的总重超过5%的有机溶剂;所述水性涂料组合物是用于食品或饮料容器的可喷涂组合物;并且其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种:

(i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃,或

(ii)在级聚合开始时进料的单体的计算Tg与在级聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg,

其中初始胶乳聚合物反应混合物中存在的代表最终胶乳中不超过10重量%的胶乳聚合物颗粒的“种子”颗粒,将不被视为提供多级聚合物的级或提供将使用这种种子聚合物制成的单级聚合物指定为多级聚合物的基础。

2.一种已经或将要形成食品或饮料容器或容器组件的制品,所述制品包括金属基材,所述金属基材在至少一个表面上具有由可喷涂水性涂料组合物形成的涂层,所述水性涂料组合物包含:

树脂体系,所述树脂体系包含水分散性聚合物和在水性载液中的多级聚合物胶乳的两个或更多个乳液聚合级,所述水分散性聚合物包括含有少于百万分之1000份(ppm)双酚A的芳族聚醚聚合物,其中所述水分散性聚合物掺入所述多级聚合物胶乳中,与所述多级聚合物胶乳共混,或两者兼有;所述水性载液包含基于所述水性载液的总重超过5%的有机溶剂;并且其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种:

(i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃,或

(ii)在级聚合开始时进料的单体的计算Tg与在级聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg,

其中初始胶乳聚合物反应混合物中存在的代表最终胶乳中不超过10重量%的胶乳聚合物颗粒的“种子”颗粒,将不被视为提供多级聚合物的级或提供将使用这种种子聚合物制成的单级聚合物指定为多级聚合物的基础。

3.一种制备可用于喷涂食品或饮料容器或容器组件的胶乳分散体的方法,所述方法包括以下步骤:

(a)提供水分散性聚合物的水性分散体,所述水分散性聚合物包括含有少于百万分之1000份(ppm)双酚A的芳族聚醚聚合物;和

(b)在所述水性分散体存在下使两个或更多个级乳液聚合以形成多级聚合物胶乳,其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种:

(i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃,或

(ii)在级聚合开始时进料的单体的计算Tg与在级聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg,

其中初始胶乳聚合物反应混合物中存在的代表最终胶乳中不超过10重量%的胶乳聚合物颗粒的“种子”颗粒,将不被视为提供多级聚合物的级或提供将使用这种种子聚合物制成的单级聚合物指定为多级聚合物的基础;并且

(c)在所述水性载液中包含基于所述水性载液的总重超过5%的有机溶剂。

4.一种制备经涂布的食品或饮料容器或容器组件的方法,所述方法包括以下步骤:

(a)在具有主体部分和端部部分的金属食品或饮料罐的内表面上喷涂水性涂料组合物,所述水性涂料组合物包含树脂体系,所述树脂体系包含水分散性聚合物和在水性载液中的多级聚合物胶乳的两个或更多个乳液聚合级,所述水分散性聚合物包括含有少于百万分之1000份(ppm)双酚A的芳族聚醚聚合物,其中所述水分散性聚合物掺入所述多级聚合物胶乳中,与所述多级聚合物胶乳共混,或两者兼有;所述水性载液包含基于所述水性载液的总重超过5%的有机溶剂;并且其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种:

(i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃,或

(ii)在级聚合开始时进料的单体的计算Tg与在级聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg,

其中初始胶乳聚合物反应混合物中存在的代表最终胶乳中不超过10重量%的胶乳聚合物颗粒的"种子"颗粒,将不被视为提供多级聚合物的级或提供将使用这种种子聚合物制成的单级聚合物指定为多级聚合物的基础;和

(b)固化所述涂料组合物以形成硬化涂层。

5.一种制备经涂布的食品或饮料容器或容器组件的方法,所述方法包括以下步骤:

(a)向食品或饮料容器或容器组件的至少一个金属基材表面喷涂由水性涂料组合物形成的涂层,所述水性涂料组合物包含树脂体系,所述树脂体系包含水分散性聚合物和在水性载液中的多级聚合物胶乳的两个或更多个乳液聚合级,所述水分散性聚合物包括含有少于百万分之1000份(ppm)双酚A的芳族聚醚聚合物,其中所述水分散性聚合物掺入所述多级聚合物胶乳中,与所述多级聚合物胶乳共混,或两者兼有;所述水性载液包含基于所述水性载液的总重超过5%的有机溶剂;并且其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种:

(i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃,或

(ii)在级聚合开始时进料的单体的计算Tg与在级聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg,

其中初始胶乳聚合物反应混合物中存在的代表最终胶乳中不超过10重量%的胶乳聚合物颗粒的"种子"颗粒,将不被视为提供多级聚合物的级或提供将使用这种种子聚合物制成的单级聚合物指定为多级聚合物的基础;和

(b)固化所述涂料组合物以形成硬化涂层。

6.权利要求1所述的组合物、权利要求2所述的制品或权利要求3至5中任一项所述的方法,其中所述水分散性聚合物具有至少60℃的计算Tg。

7.权利要求1或6所述的组合物、权利要求2或6所述的制品或者权利要求3至6中任一项所述的方法,其中所述水分散性聚合物包含由以下反应物形成的聚醚聚合物,所述反应物包括扩链剂和芳族二醇、芳族二酸、脂族二醇、脂族二酸、脂环族二醇、脂环族二酸或其组合的二环氧化物。

8.权利要求1或6所述的组合物、权利要求2或6所述的制品或者权利要求3至6中任一项所述的方法,其中所述水分散性聚合物包含由以下反应物形成的聚醚聚合物,所述反应物包括扩链剂和芳族二醇的二环氧化物。

9.权利要求1或6所述的组合物、权利要求2或6所述的制品或者权利要求3至6中任一项

所述的方法,其中所述水分散性聚合物包含由以下反应物形成的聚醚聚合物,所述反应物包括扩链剂和邻位取代的二元酚的二环氧化物。

10.权利要求1或6至9中任一项所述的组合物、权利要求2或6至9中任一项所述的制品或者权利要求3至5或6至9中任一项所述的方法,其中所述水分散性聚合物包含聚醚-丙烯酸酯共聚物。

11.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述两个或更多个乳液聚合级在所述水分散性聚合物存在下进行乳液聚合。

12.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述两个或更多个乳液聚合级在一种或多种可聚合表面活性剂存在下进行乳液聚合。

13.权利要求1-11中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述两个或更多个乳液聚合级是在不使用非聚合物表面活性剂的情况下进行乳液聚合的。

14.权利要求1-11中任一项所述的组合物、制品或方法,其中基于用于制备所述胶乳的可聚合单体的总重量,所述多级聚合物胶乳不包含且不源自于超过0.5重量%的低分子量表面活性剂。

15.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述水分散性聚合物的酸值为40-200mg KOH/g。

16.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述水分散性聚合物与乳液聚合级的重量比小于40:60。

17.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述胶乳具有计算Tg低于30℃的较低Tg乳液聚合级和计算Tg高于50℃的较高Tg乳液聚合级。

18.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述胶乳具有计算Tg低于20℃的较低Tg乳液聚合级和计算Tg高于60℃的较高Tg乳液聚合级。

19.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述胶乳中较低Tg乳液聚合级的计算Tg比所述较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少40℃。

20.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述胶乳中较低Tg乳液聚合级的计算Tg比所述较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少60℃。

21.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中超过50重量%的所述乳液聚合级具有至少40℃的计算Tg。

22.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中两个或更多个所述乳液聚合级是由总计具有至少30℃的计算Tg的单体形成的。

23.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中基于总树脂固体,所述水性涂料组合物包含至少50重量%的所述两个或更多个乳液聚合级。

24.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中基于所述涂料组合物中的总树脂固体,所述水性涂料组合物含有超过70重量%的来自聚合的烯属不饱和单体的树脂固体。

25.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中至少一个所述乳液聚合级是由包含至少50重量%的一种或多种(甲基)丙烯酸酯的单体形成的。

26.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中至少一个所述乳液聚合级是由以下单体形成的,所述单体包含至少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。

27.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中至少一个所述乳液聚合级是由包含多烯属不饱和单体的单体形成的。

28.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述胶乳具有梯度Tg。

29.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述涂料组合物基本上不含双酚A、双酚F和双酚S中的每一种。

30.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述涂料组合物不使用卤化单体制备。

31.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述涂料组合物基本上不含苯乙烯和取代的苯乙烯化合物。

32.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中基于用于制备所述胶乳的可聚合单体和所述烯属不饱和单体组分的总重量,所述涂料组合物包含或源自于不超过0.5重量%的丙烯酰胺型单体。

33.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述水性涂料组合物还包含交联剂。

34.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述水性涂料组合物还包含酚醛塑料交联剂。

35.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述水性涂料组合物具有20-80秒的粘度(Ford杯#2,在25℃下),并且是用于食品或饮料罐的内部喷涂组合物。

36.前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述水性涂料组合物,当以每罐115mg的涂料重量喷涂在355mL 211号两件式拉伸和压延的铝制饮料罐的内部并在188℃至199℃(在罐圆顶处测量)下固化55秒时,展示出:

(i)总提取结果小于50ppm;且

(ii)当用在去离子水中的1%NaCl填充所述罐并根据本文公开的初始金属暴露检测方法检测时,平均金属暴露量小于3mA。

37.根据前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述水性涂料组合物,当以每罐115mg的干膜重量喷涂在355mL 211号拉伸和压延的铝制饮料罐的内部并在188℃至199℃(在罐圆顶处测量)下固化55秒,在于2%柠檬酸中在压力和121℃下蒸煮之后并根据ASTM D3359-测试方法B测试时,展示出为9或10的较低侧壁粘附性等级值。

38.根据前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述水性涂料组合物,当以每罐115mg的涂料重量喷涂在355mL 211号两件式拉伸和压延的铝制饮料罐的内部并在188℃至199℃(在罐圆顶处测量)下固化55秒,按照本文中公开的下落损伤后的金属暴露测试进行测试时,产生小于3.5mA的金属暴露。

39.根据前述权利要求中任一项所述的组合物、制品或方法,其中所述水性涂料组合物,当以每罐115mg的涂料重量喷涂在355mL 211号两件式拉伸和压延的铝制饮料罐的内部并在188℃至199℃(在罐圆顶处测量)下固化55秒时,能够通过颈缩和卷边测试,这是通过颈缩后金属暴露的变化小于1.0mA来指示的。

40.根据权利要求2所述的制品或权利要求3至5中任一项所述的方法,其中所述涂料组合物被固化并且是铝制饮料罐的内部食品接触涂层。

41.权利要求2所述的制品或权利要求3至5中任一项所述的方法,其中所述涂料组合物被固化,并且所述容器还包含包装的食品或饮料产品。

多级聚合物胶乳、含有该胶乳的涂料及其涂布的制品

[0001] 本申请是申请日为2018年08月31日,申请号为201880067246.7的发明专利申请“多级聚合物胶乳、含有该胶乳的涂料及其涂布的制品”的分案申请。

技术领域

[0002] 本申请涉及多级聚合物胶乳、含有该胶乳的涂料及其涂布的制品。

背景技术

[0003] 双酚A已被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可用于包装涂料中的聚合物。期望减少或消除在食品或饮料容器涂料中使用某些双酚A衍生的聚合物。虽然已经提出了许多不含双酚A的替代涂料组合物,但一些替代组合物展示出不足的涂层性质,例如在金属基材上的耐腐蚀性不足、柔韧性不足或韧性不足。

[0004] 涂料组合物适合用作食品或饮料罐涂料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不同。因此,为其他最终用途设计的涂料通常不适合用作食品或饮料罐涂料。

[0005] 例如,用在食品或饮料容器上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,数年)耐受化学侵蚀性食品或饮料产品(其可具有复杂的化学特征,包括盐、酸、糖、脂肪等)。食品或饮料容器涂层还应具有与下面的基材的良好粘附性并且在固化后保持足够柔韧,因为随后的制造以及运输、储存或使用期间的凹陷(例如,通过落下)可能导致金属基材变形,这会导致涂层挠曲。脆性涂层在挠曲期间会破裂,从而使容器金属暴露于包装的产品,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。

[0006] 因此,应当理解,本领域需要的是经改进的涂料组合物,其是在不有意使用双酚A的情况下制备的,但其展示出严格的涂料性质平衡以允许在食品或饮料容器上使用这种涂料组合物。

发明内容

[0007] 在一个方面,本发明提供了一种水性涂料组合物,其包含在水性载液中具有两个或更多个乳液聚合级的多级聚合物胶乳,其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种:

[0008] (i)较低玻璃化转变温度(“Tg”)乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃,或

[0009] (ii)在聚合开始时进料的单体的计算Tg与在聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg;且

[0010] 其中当以每罐115mg的涂料重量喷涂在355mL(12美国流体盎司)211号(no.211)两件式拉伸(drawn)和压延(ironed)的铝制饮料罐的内部并在188℃至199℃(在罐圆顶处测量)下固化55秒时,固化的涂料组合物展示出:

[0011] (iii)总提取结果小于50ppm;且

[0012] (iv)当用在去离子水中的1％ NaCl填充罐并根据本文公开的初始金属暴露检测方法检测时,平均金属暴露量小于3mA。

[0013] 在另一个方面,本发明提供了一种已经或将要形成食品或饮料容器或容器组件的制品,所述制品包括金属基材,所述金属基材在至少一个表面上具有由水性涂料组合物形成的涂层,所述水性涂料组合物包含:

[0014] 在水性载液中具有两个或更多个乳液聚合级的多级聚合物胶乳,其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种:

[0015] (i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃,或

[0016] (ii)在聚合开始时进料的单体的计算Tg与在聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg;且

[0017] 其中当以每罐115mg的涂料重量喷涂在355mL(12美国流体盎司)211号两件式拉伸和压延的铝制饮料罐的内部并在188℃至199℃(在罐圆顶处测量)下固化55秒时,固化的涂料组合物展示出:

[0018] (iii)总提取结果小于50ppm;且

[0019] (iv)当用在去离子水中的1％ NaCl填充罐并根据本文公开的初始金属暴露检测方法检测时,平均金属暴露量小于3mA。

[0020] 在另一方面,本发明提供了一种制备经涂布的食品或饮料容器或容器组件的方法,所述方法包括以下步骤:

[0021] (a)在具有主体部分和端部部分的金属食品或饮料罐的内表面上喷涂水性涂料组合物,所述水性涂料组合物包含在水性载液中具有两个或更多个乳液聚合级的多级聚合物胶乳,其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种:

[0022] (i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃,或

[0023] (ii)在聚合开始时进料的单体的计算Tg与在聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg;和

[0024] (b)固化所述涂料组合物以形成硬化涂层;

[0025] 其中所述硬化涂层展示出:

[0026] (iii)总提取结果小于50ppm;且

[0027] (iv)当用在去离子水中的1％ NaCl填充罐并根据本文公开的初始金属暴露检测方法检测时,平均金属暴露量小于3mA。

[0028] 在另一方面,本发明提供了一种制备经涂布的食品或饮料容器或容器组件的方法,所述方法包括以下步骤:

[0029] (a)向食品或饮料容器或容器组件的至少一个金属基材表面涂覆由水性涂料组合物形成的涂层,所述水性涂料组合物包含在水性载液中具有两个或更多个乳液聚合级的多级聚合物胶乳,其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种:

[0030] (i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃,或

[0031] (ii)在聚合开始时进料的单体的计算Tg与在聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg;和

[0032] (b)固化所述涂料组合物以形成硬化涂层;

[0033] 其中固化的涂料组合物：

[0034] (iii)展示出总提取结果小于50ppm;且

[0035] (iv)具有约0.6g/m^2(“gsm”)至约13gsm的干涂层重量。

[0036] 在另一方面,本发明提供了一种水性涂料组合物,其包含：

[0037] 树脂体系,所述树脂体系包含水分散性聚合物和在水性载液中的多级聚合物胶乳的两个或更多个乳液聚合级,其中所述水分散性聚合物掺入所述多级聚合物胶乳中,与所述多级聚合物胶乳共混,或两者兼有;并且其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种：

[0038] (i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃,或

[0039] (ii)在聚合开始时进料的单体的计算Tg与在聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg。

[0040] 在另一方面,本发明提供了一种已经或将要形成食品或饮料容器或容器组件的制品,所述制品包括金属基材,所述金属基材在至少一个表面上具有由水性涂料组合物形成的涂层,所述水性涂料组合物包含：

[0041] 树脂体系,所述树脂体系包含水分散性聚合物和在水性载液中的多级聚合物胶乳的两个或更多个乳液聚合级,其中所述水分散性聚合物掺入所述多级聚合物胶乳中,与所述多级聚合物胶乳共混,或两者兼有;并且其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种：

[0042] (i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃,或

[0043] (ii)在聚合开始时进料的单体的计算Tg与在聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg。

[0044] 在另一方面,本发明提供了一种制备可用于涂布食品或饮料容器或容器组件的胶乳分散体的方法,所述方法包括以下步骤：

[0045] (a)提供水分散性聚合物的水性分散体;和

[0046] (b)在所述水性分散体存在下使两个或更多个级乳液聚合以形成多级聚合物胶乳,其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种：

[0047] (i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃,或

[0048] (ii)在聚合开始时进料的单体的计算Tg与在聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg。

[0049] 在另一方面,本发明提供了一种制备经涂布的食品或饮料容器或容器组件的方法,所述方法包括以下步骤：

[0050] (a)在具有主体部分和端部部分的金属食品或饮料罐的内表面上喷涂水性涂料组合物,所述水性涂料组合物包含树脂体系,所述树脂体系包含水分散性聚合物和在水性载液中的多级聚合物胶乳的两个或更多个乳液聚合级,其中所述水分散性聚合物掺入所述多级聚合物胶乳中,与所述多级聚合物胶乳共混,或两者兼有;并且其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种：

[0051] (i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃,或

[0052] (ii)在聚合开始时进料的单体的计算Tg与在聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg;和

[0053] (b)固化所述涂料组合物以形成硬化涂层。

[0054] 在另一方面,本发明提供了一种制备经涂布的食品或饮料容器或容器组件的方

法,所述方法包括以下步骤:

[0055] (a)向食品或饮料容器或容器组件的至少一个金属基材表面涂覆由水性涂料组合物形成的涂层,所述水性涂料组合物包含树脂体系,所述树脂体系包含水分散性聚合物和在水性载液中的多级聚合物胶乳的两个或更多个乳液聚合级,其中所述水分散性聚合物掺入所述多级聚合物胶乳中,与所述多级聚合物胶乳共混,或两者兼有;并且其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种:

[0056] (i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃,或

[0057] (ii)在聚合开始时进料的单体的计算Tg与在聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg;和

[0058] (b)固化所述涂料组合物以形成硬化涂层。

[0059] 在另一方面,本发明提供了一种水性分散体,其包含具有两个或更多个乳液聚合级的多级聚合物胶乳,并且适用于在食品或饮料罐的金属基材上形成食品接触涂层。胶乳具有以下之中的一种或两种:(i)“较低”Tg乳液聚合级的计算Tg比“较高”Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃、至少30℃、至少35℃、至少40℃、至少50℃、至少60℃或至少70℃,或(ii)在聚合开始时进料的单体的计算Tg与在聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg。在一些实施方式中,多级聚合物胶乳存在于树脂体系中,所述树脂体系包含水分散性聚合物(例如,丙烯酸类聚合物、聚醚聚合物、聚烯烃聚合物、聚酯聚合物、聚氨酯聚合物或其混合物或共聚物),其中所述水分散性聚合物掺入所述多级聚合物胶乳中,与所述多级聚合物胶乳共混,或两者兼有。

[0060] 在一些实施方式中,上述水性涂料组合物包含水性载液和树脂体系,所述树脂体系包含多级聚合物胶乳,所述多级聚合物胶乳具有分散在水性载体中的两个或更多个乳液聚合级,其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种:(i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃、至少30℃、至少35℃、至少40℃、至少50℃、至少60℃或至少70℃,或(ii)在聚合开始时进料的单体的计算Tg与在聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg。在一些实施方式中,如果胶乳具有上述(i),则超过50重量%的乳液聚合级优选具有至少40℃、至少50℃、至少60℃、至少70℃或至少80℃的计算Tg。

[0061] 在一些实施方式中,上述水性涂料组合物包含水性载液和树脂体系,所述树脂体系包含水分散性聚合物和多级聚合物胶乳的两个或更多个乳液聚合级。水分散性聚合物优选掺入多级聚合物胶乳中,与多级聚合物胶乳共混,或两者兼有。胶乳优选具有以下之中的一种或两种:(i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃、至少30℃、至少35℃、至少40℃、至少50℃、至少60℃或至少70℃,或(ii)在聚合开始时进料的单体的计算Tg与在聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg。

[0062] 在一些实施方式中,使用至少一种下式(I)的单体A来制备一个或多个乳液聚合级:

[0063] $CH_2=C(R^1)-X_n-C(CH_3)_t(R^2)_{3-t}$ (I)

[0064] 其中:

[0065] R^1是氢或烷基,更典型地是氢或甲基;

[0066] n为0或1,更典型地为1;

[0067] X,如果存在的话,是二价连接基团;更典型地是酰胺、碳酸酯、酯、醚、脲或氨基甲酸酯键;甚至更典型地是具有任一方向的酯键(即-C(O)-O-或-O-C(O)-);

[0068] t为0到3;

[0069] 每个R^2,如果存在的话,独立地为可任选地自身支化的有机基团,更典型地是可任选地包含一个或多个杂原子(例如,N、O、P、Si等)的烷基;且

[0070] 两个或更多个R^2可任选地彼此形成环状基团。

[0071] 在一些实施方式中,使用至少一种下式(II)的(甲基)丙烯酸酯来制备一个或多个乳液聚合级:

[0072] $CH_2=C(R^3)-CO-OR^4$ (II)

[0073] 其中:

[0074] R^3是氢或甲基,且

[0075] R^4是优选含有1-16个碳原子的烷基、脂环族基团、芳基、硅烷基团或其组合。

[0076] 在一些实施方式中,上述水性涂料组合物包含水性载液和树脂体系,所述树脂体系包含具有两个或更多个乳液聚合级的多级聚合物胶乳,其中所述多级胶乳是通过在水分散性聚合物的水性分散体存在下使烯属不饱和单体乳液聚合而形成的。胶乳优选具有以下之中的一种或两种:(i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃、至少30℃、至少35℃、至少40℃、至少50℃、至少60℃或至少70℃,或(ii)在聚合开始时进料的单体的计算Tg与在聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg。水分散性聚合物优选包含聚醚聚合物。

[0077] 在一些实施方式中,上述水性涂料组合物包含水性载液和树脂体系,所述树脂体系包含多级聚合物胶乳,所述多级胶乳是通过在水分散性聚合物(例如,丙烯酸类聚合物、聚醚聚合物、聚烯烃聚合物、聚酯聚合物、聚氨酯聚合物或其混合物或共聚物)存在下使在两个或更多个级(例如,较低Tg级和较高Tg级)中的烯属不饱和单体乳液聚合而形成的,其中乳液聚合的烯属不饱和单体包含至少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(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)中的两种或更多种(例如,两种、三种、四种或五种)。

[0078] 在一些实施方式中,上述涂料组合物含有少于约10重量%、少于约5重量%、少于约1重量%的聚醚化合物或聚合物,或不含聚醚化合物或聚合物。在一些实施方式中,上述涂料组合物基本上不含或不含双酚A、双酚F和双酚S中的每一种。在一些实施方式中,上述涂料组合物任选地基本上不含或不含苯乙烯。

[0079] 在另一方面,还公开了其上布置有一种或多种上述涂料组合物的基材(例如金属基材)。在一些实施方式中,所述基材是金属食品或饮料罐或容器,或其部分(例如,拧开封闭盖、罐端部、饮料罐端部、罐侧壁主体部分和底端部分等),其中所公开的涂料组合物涂覆在外表面、内表面或两者的组合上。已发现本发明涂料组合物的某些实施方式特别适于喷涂在食品或饮料罐(包括例如铝制饮料罐)内部。

[0080] 在另一方面,本发明提供了涂布食品或饮料罐的方法。所述方法优选包括:在使金属基材形成食品或饮料罐或其部分之前或之后,将一种或多种上述涂料组合物涂覆(例如,喷涂、辊涂等)至所述金属基材的表面。

[0081] 在另一方面,本发明提供了食品接触多级胶乳分散体和制备食品接触多级胶乳分

散体的方法。在优选的实施方式中,所述方法包括:提供水分散性聚合物(例如丙烯酸类聚合物、聚醚聚合物、聚烯烃聚合物、聚酯聚合物、聚氨酯聚合物或其混合物或共聚物)的水性分散体;在水性分散体存在下使两个或更多个胶乳级乳液聚合以形成多级聚合物胶乳,其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种:(i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃、至少30℃、至少35℃、至少40℃、至少50℃、至少60℃或至少70℃,或(ii)在聚合开始时进料的单体的计算Tg与在聚合结束时进料的单体的计算Tg相比具有至少20℃差别的梯度Tg。

[0082] 本发明的上述概述并非意图描述本发明的每一个公开的实施方式或每一种实施情况。下面的描述更具体地举例说明说明性的实施方式。在整个申请的几个地方,通过实例的列表提供指导,这些实例可以以各种组合方式使用。在每种情况中,所列举的列表仅用作代表性的组,而不应该被解释为穷举性的列表。

[0083] 在如下的说明中阐明了本发明的一个或多个实施方式的细节。从说明书和实施方式出发,本发明的其它特征、目的和优点是明显的。

[0084] 选择的定义

[0085] 除另有指明外,本文中使用的下列术语具有下面提供的含义。

[0086] 不使用数量词、“至少一个”和“一个或多个”可互换使用。因此,例如,包含聚醚聚合物的涂料组合物表示该涂料组合物包含“一种或多种”聚醚聚合物。

[0087] 术语“丙烯酸酯”和“丙烯酸类”在本文中广泛使用,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,即使没有使用(甲基)丙烯酸酯单体也是如此。

[0088] 术语“双酚”(bisphenol)是指具有两个亚苯基的多元多酚单体,每个亚苯基具有与环的碳原子连接的羟基,其中两个亚苯基的环不共享任何共同的原子。

[0089] 术语“包括”、“包含”及其变体在说明书和实施方式中出现时不具有限制性含义。

[0090] 术语“二元单酚”是指仅包含两个与芳基或杂芳基环连接的羟基的多元单酚。

[0091] 术语“二酚”(diphenol)是指其中两个亚苯基各自具有一个羟基的多酚。

[0092] 术语“易开启端”是指罐端部(通常为食品或饮料罐的端部),其包括(i)易碎开口部分(对于一些饮料罐端部而言该开口部分用作饮用管),和(ii)用于使拉片附接于其上的铆接部分,以便于打开易碎开口部分来获取容纳在罐内的产品。

[0093] 术语“雌激素活性”或“雌激素激动剂活性”是指化合物通过与内源性雌激素受体进行相互作用来模拟类激素活性的能力,所述内源性雌激素受体通常为人类内源性雌激素受体。

[0094] 术语“风味剥离(flavor scalping)”是指由于包装物品的香气或其他风味组分被包装(例如,内部饮料罐涂层)吸收或由于包装中包含的食物或饮料从包装吸收不期望的香气或其它风味组分(例如可由于涂层膜失效而产生)而导致的包装物品的品质损失。

[0095] 术语“食物接触表面”是指与食品或饮料产品接触或适于与食品或饮料产品接触的制品(例如,食品或饮料容器)的表面。

[0096] 关于掺入胶乳聚合物或颗粒中的水分散性聚合物使用时,术语“掺入”是指水分散性聚合物与胶乳的聚合物颗粒物理缠结、被吸入胶乳的聚合物颗粒中或与胶乳的聚合物颗

粒共价结合,使得使用诸如洗涤或分离的技术不能容易地分离水分散性聚合物和胶乳。

[0097] 可以相同或不同的基团被称为“独立地”为某物。术语“基团”还包括单原子片段。因此,例如,卤素原子可以是基团。

[0098] 术语“低分子量”是指分子量小于约2000或小于约1000的材料,实质上通常为单体或低聚物。在含有具有各种分子量的分子的低聚物材料的情况下,术语“低分子量”是指数均分子量。

[0099] 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。

[0100] 关于胶乳聚合物使用时,术语“多级”是指使用离散装料的两种或更多种单体制成的聚合物,使用变化(例如,连续变化)装料的两种或更多种单体制成的聚合物,或者使用离散装料和变化装料的两种或更多种单体的组合制成的聚合物。初始胶乳聚合物反应混合物中存在“种子”颗粒,其代表最终胶乳中不超过10重量%的胶乳聚合物颗粒,无论是作为无机微粒种子(例如粘土或玻璃颗粒),作为预成形微粒聚合物种子,还是作为在原位形成的微粒种子聚合物,将不被视为提供多级聚合物的级或提供将使用这种种子聚合物制成的单级聚合物指定为多级聚合物的基础。胶乳组合物中存在单独的非胶乳聚合物将不被视为提供多级聚合物的级或提供将使用这种单独的聚合物制成的单级聚合物指定为多级聚合物的基础。

[0101] 当在涂料被涂覆在表面或基材之上的上下文中使用时,术语“在...之上”既包括涂料直接涂覆于表面或基材上,也包括涂料间接涂覆于表面或基材上。因此,例如,涂层涂覆在覆盖基材的底漆层上构成涂层涂覆在基材上。

[0102] 关于一组项目、选择或其他可能性使用时,术语“或”指的是这些项目、选择或其他可能性的包含性或排他性选择。

[0103] 术语“亚苯基”是指六个碳原子的芳基环(例如,如在苯基中),其可以具有任何取代基(包括例如氢原子、烃基、氧原子、羟基等)。因此,例如,下列芳基均为亚苯基环:-C_6H_4-、-$C_6H_3(CH_3)$-和-$C_6H(CH_3)_2(OH)$-。另外,例如,萘基的每个芳环都是亚苯基环。

[0104] 术语“多元酚”(polyhydric phenol)(其包括二元酚)泛指具有一个或多个芳基或杂芳基(更典型地一个或多个亚苯基)和至少两个连接到相同或不同的芳基或杂芳基环的羟基的任何化合物。因此,例如,氢醌和4,4’-联苯二酚都被认为是多元酚。在本文中使用时,多元酚通常在芳环中具有六个碳原子,但是预期可以使用具有其他尺寸的环的芳基或杂芳基。

[0105] 术语“多元单酚”(polyhydric monophenol)是指这样的多元酚,其(i)包括具有至少两个与芳基或杂芳基环连接的羟基的芳基或杂芳基(更典型地为亚苯基)且(ii)不包括具有与环连接的羟基的任何其他芳基或杂芳基环。

[0106] 术语“多元多酚”(polyhydric polyphenol)(包括双酚)是指包含两个或更多个芳基或杂芳基的多元酚,每个芳基或杂芳基均具有至少一个连接到芳基或杂芳基环的羟基。

[0107] 术语“多酚”(polyphenol)是指如下多元材料,其具有两个或更多个亚苯基,且每个亚苯基包括六碳环和连接到环的碳原子的羟基,其中亚苯基的环不共享任何共同的原子。

[0108] 术语“聚合物”包括均聚物和共聚物(例如,两种或更多种不同单体的聚合物)二者。类似地,除非另有说明,否则表示聚合物类别的术语(例如“聚醚”)的使用旨在包括均聚物和共聚物(例如,聚醚-丙烯酸酯共聚物)。

[0109] 术语“优选的”和“优选地”指的是在某些情况下可以提供某些优点的本发明的实施方式。但是,在相同情况或其他情况下,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表述并不意味着其他实施方式不可用,并且并非意图将其他实施方式排除在本发明的范围外。

[0110] 关于可含有特定化合物的涂料组合物使用时,术语“基本上不含”是指该涂料组合物含有少于百万分之(ppm)1000份的所述化合物(相当于少于0.1重量%),无论所述化合物在涂料中是活动的或者与涂料的成分结合均是如此。关于可含有特定化合物的涂料组合物使用时,术语“实质上不含”是指该涂料组合物含有少于百万分之(ppm)100份的所述化合物,无论所述化合物在涂料中是活动的或者与涂料的成分结合均是如此。关于可含有特定化合物的涂料组合物使用时,术语“实质上完全不含”是指该涂料组合物含有少于百万分之(ppm)5份的所述化合物,无论所述化合物在涂料中是活动的或者与涂料的成分结合均是如此。关于可含有特定化合物的涂料组合物使用时,术语“完全不含”是指该涂料组合物含有少于十亿分之(ppm)20份的所述化合物,无论所述化合物在涂料中是活动的或者与涂料的成分结合均是如此。当在本文中使用短语“不含”(在上述短语的上下文之外)、“不包含”、“不包括任何”等时,这些短语不旨在排除痕量的可能存在但不是有意使用的相关结构或化合物的存在,例如环境污染物的存在。如本领域普通技术人员所理解的那样,成分、聚合物、配制物或其他组分中化合物的量通常可以基于所用原料的量和制备所述成分、聚合物、配制物或其他组分时获得的产率来计算。

[0111] 以端点描述的数值范围包括该范围内所包含的所有数值(例如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。此外,范围的公开包括在较宽范围内包含的所有子集(例如1至5公开了1至4、1.5至4.5、4至5等)的公开。

具体实施方式

[0112] 本发明涉及包含多级聚合物胶乳的涂料组合物,其特别适用于配制包装涂料,特别是食品或饮料罐涂料。本发明的涂料组合物优选是水性涂料组合物,其可任选地包含一种或多种有机溶剂。在优选的实施方式中,多级聚合物胶乳与水分散性聚合物组合配制。通常,多级聚合物胶乳在水分散性聚合物存在下形成。尽管不希望受理论束缚,但可以认为水分散性聚合物可充当表面活性剂以支持多级聚合物胶乳的形成和稳定。

[0113] 具有过度聚合的乳液聚合的丙烯酸类的环氧-丙烯酸酯共聚物(也称为环氧-丙烯酸类共聚物)已被用于食品或饮料罐涂料中。这种体系的环氧聚合物部分通常是基于BPA的(例如,通过双酚A与双酚A的二缩水甘油醚的反应形成的聚合物),并且丙烯酸类富含苯乙烯含量。本领域技术人员通常理解,这种常规环氧-丙烯酸类体系的某些最终用途关键涂层性能属性(例如,对于食品或饮料罐涂层最终用途而言为足够的柔韧性)主要或甚至仅源自于环氧聚合物,丙烯酸类含量主要起廉价填料的作用,以使更昂贵的环氧聚合物的量最小化。因为这种常规体系中的丙烯酸类含量被认为对涂料性能的贡献很小,所以本领域技术人员理解,这种环氧-丙烯酸类体系中环氧聚合物的量通常应大于整个树脂体系的约50重

量%以避免不适当的涂层性质降低。

[0114] 出乎意料地,本发明的体系允许相对于所述常规体系显著降低所用环氧聚合物的量,同时仍实现了相当的涂层性质平衡,在一些实施方式中包括不使用BPA和苯乙烯。例如,在下面的实施例部分中,示例了一种胶乳树脂体系,其展示出适当的涂层性质平衡,含有80重量%的总"丙烯酸类"聚合物含量和仅20重量%的聚醚聚合物含量(也可以被称为"环氧"聚合物,例如,由于用于制备它的反应物)。出乎意料地,这种结果是在不使用BPA和苯乙烯的情况下获得的,本领域技术人员通常认为BPA和苯乙烯能够带来难以用替代材料复制的有益涂层性质。

[0115] 在前一段中,在"丙烯酸类聚合物含量"的上下文中,术语"丙烯酸类"旨在被广泛地解释为表示存在的聚合的(乳液聚合的或以其他方式聚合的)烯属不饱和单体的量。这种烯属不饱和单体通常是乙烯基单体-其中一些或全部通常是(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯。涂料组合物的丙烯酸类聚合物含量的多数(例如,>50重量%、>60重量%、>70重量%、>80重量%、>90重量%等),在一些实施方式中,全部或基本上全部,包括乳液聚合的烯属不饱和单体(例如,较低Tg和较高Tg的乳液聚合级)。在一些实施方式中(例如,其中水分散性聚合物是聚醚-丙烯酸酯、聚酯-丙烯酸酯等),丙烯酸类聚合物含量还包括有机溶液聚合的烯属不饱和单体,其通常包括一种或多种(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯。在优选的实施方式中,基于用于形成乳液聚合级的单体和水分散性聚合物的总重量,丙烯酸类聚合物含量占树脂体系的大于50重量%、优选至少60重量%、甚至更优选至少65重量%、甚至更优选至少70重量%、甚至更优选至少75重量%、最佳80重量%或更多。在一些实施方式中,树脂体系占涂料组合物中总树脂固体的70-100重量%

[0116] 虽然不希望受理论束缚,但可以认为能够实现本发明的胶乳树脂体系的优选实施方式所展示出的适当的涂层性质平衡(包括优异的柔韧性),即使在使用非常少量的聚醚聚合物或其他水分散性聚合物时也是如此,这归因于胶乳树脂体系的新颖多级结构。特别地,优选使用多级胶乳树脂体系,其包括两种或更多种具有足够不同的Tg值的不同乳液聚合级,以实现期望的涂层性质平衡。这种Tg差异可以通过多种方法实现,其中一些方法如下所述。

[0117] 通常,通过差示扫描量热法("DSC")测量时,多级胶乳不展示出单个Tg拐点。例如,使用离散装料的两种或更多种单体制成的多级胶乳的DSC曲线可以展示出两个或更多个Tg拐点。而且,使用连续变化装料的两种或更多种单体制成的多级胶乳的DSC曲线可以展示出无Tg拐点。作为进一步的解释,使用单一单体装料或不变装料的两种单体制成的单级胶乳的DSC曲线可仅展示出单个Tg拐点。偶尔当观察到仅一个Tg拐点时,可能难以确定胶乳是否代表多级胶乳。在这种情况下,有时可以在更仔细的检查中检测到另外的(例如,更低的或更高的)Tg拐点,或者可以检查用于制备胶乳的合成方案以确定是否预期产生多级胶乳。当评估这样的Tg拐点时,可能有必要排除也可存在于胶乳聚合物组合物中的非胶乳聚合物的拐点。

[0118] 在一些实施方式中,多级胶乳聚合物由包含"较低"Tg烯属不饱和单体组分和"较高"Tg烯属不饱和单体组分的成分形成。较低Tg和较高Tg的单体组分可以在任何时间相对于彼此乳液聚合。在一些实施方式中,较低Tg或较高Tg单体组分在第一级聚合,而另一单体组分在第一级的乳液聚合完成后在后面的第二级中乳液聚合。在其他实施方式中,第二级

的乳液聚合可以在第一级的乳液聚合完成之前开始。还可任选使用具有任何合适Tg的一种或多种另外的烯属不饱和单体组分，并且可在较低Tg或高Tg单体组分的聚合之前、之后、之间或期间使其乳液聚合。因此，在一些实施方式中，多级胶乳聚合物可包括三个或更多个乳液聚合级。然而，在一些实施方式中，多级胶乳聚合物的乳液聚合部分实质上由分别由较高Tg烯属不饱和单体组分和较低Tg烯属不饱和单体组分形成的级(通常为两个级)组成。

[0119] 较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃、低至少30℃、低至少35℃、低至少40℃、低至少50℃、低至少60℃或低至少70℃。为方便起见，在下面的讨论中，使用术语“级”代替“乳液聚合级”。优选地，多级胶乳中存在的级的超过50重量%具有至少40℃、至少50℃、至少60℃、至少70℃或至少80℃的计算Tg。

[0120] 通常，较高Tg级的计算Tg高于40℃、高于45℃、高于50℃、高于60℃、高于70℃或高于80℃。虽然较高Tg级的Tg没有特别限制，但通常为约105℃或更低。较低Tg级的计算Tg通常低于40℃、更典型地低于35℃、甚至更典型地低于30℃。在一些实施方式中，较低Tg级的计算Tg低于20℃、低于10℃、低于0℃或甚至-10℃或更低。较低Tg级通常具有约-54℃或更高的计算Tg。

[0121] 在某些优选的实施方式中，较高Tg级具有高于40℃的计算Tg，较低Tg级具有低于40℃的计算Tg，并且较高Tg级的Tg值比较低Tg级的Tg值高至少20℃。在一些实施方式中，较高Tg级具有高于45℃的计算Tg，较低Tg级具有低于35℃的计算Tg，并且较高Tg级的Tg值比较低Tg级的Tg值高至少20℃。在一些实施方式中，较高Tg级具有高于50℃的计算Tg，较低Tg级具有低于30℃的计算Tg。在一些实施方式中，较高Tg级具有高于60℃的计算Tg，较低Tg级具有低于20℃的计算Tg。在一些实施方式中，较高Tg级具有高于70℃的计算Tg，较低Tg级具有低于10℃的计算Tg。

[0122] 可以使用Fox方程估算(即，计算)一种特定级或多种级的组合的Tg。例如，对于由两种单体进料制成的聚合物，可以使用如下Fox方程计算理论Tg：

[0123] $1/Tg = Wa/Tga + Wb/Tgb$

[0124] 其中Tga和Tgb分别是由单体“a”和“b”制成的均聚物的玻璃化转变温度；且

[0125] Wa和Wb分别是聚合物“a”和“b”的重量分数。

[0126] 当使用另外的单体进料“c”、“d”等时，将另外的分数W_c/T_{gc}、W_d/T_{gd}等添加到上述方程的右侧。除非另有说明，否则本文提及的级或共聚物的“计算”Tg是使用Fox方程计算。而且，该计算基于一起反应形成级的所有单体，而不仅仅是这些单体的一部分。如果乳液聚合的烯属不饱和单体组分(例如，用于形成较高Tg级或较低Tg级的单体混合物)包含多于5重量%的一种或多种不具有均聚物Tg的单体(例如，因为单体不能被均聚)，那么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级参照胶乳并通过DSC测量实际Tg，而不是依赖于Fox方程。如果乳液聚合的烯属不饱和组分包含5重量%或更少的一种或多种不具有均聚物Tg的单体，则可以忽略一种或多种这样的单体并通过Fox方程确定Tg。

[0127] 在一些实施方式中，梯度Tg方法可用于聚合多级胶乳聚合物或一部分多级胶乳聚合物。当使用梯度Tg方法时，应该注意，可能无法测量某些胶乳聚合物的离散Tg，并且某些梯度Tg胶乳聚合物可能含有几乎无穷数量的Tg级。例如，可以从较高Tg的单体组合物开始，然后在聚合中的某一点开始将较低Tg级的单体组合物进料到较高Tg级的单体进料中(或反之亦然)。得到的多级胶乳聚合物具有从高到低的梯度Tg(反之亦然)。“自动进料”(power

feed)方法可用于制备这种组合物。梯度Tg聚合物也可以与多种多级Tg聚合物结合使用。例如,可以制备较高Tg的单体进料(F1)和较低Tg的单体进料(F2)。首先将F1进料到胶乳反应器容器中并引发较高Tg“硬级”单体组合物的聚合。然后在F1进料期间的某个时间段,将F2进料到F1中,其中F2进料速率快于进入反应器容器的F1+F2的总进料速率。因此,一旦到F1的F2进料完成,F1+F2单体进料共混物的总Tg便是较低Tg的“软级”单体组合物。当采用梯度Tg方法时,可以通过对所有单体及其各自在最终共聚物中的分数使用Fox方程式来计算复合物Tg,而不考虑哪个或哪些级可能包含这类单体。在一些实施方式中,复合Tg为至少0℃、至少20℃、至少30℃、至少40℃或至少50℃。如果用于制备这种梯度Tg胶乳聚合物的单体包括一种或多种不具有均聚物Tg的单体(例如,因为单体不均聚),则可以使用相同的总单体组成在非自动进料方法中制备非梯度参照胶乳并利用其测量Tg。

[0128] 对于梯度Tg胶乳聚合物,可以通过下述方法确定Tg差异:使用Fox方程来计算由聚合开始时的单体进料制成的共聚物的理论Tg,并将结果与由聚合结束时的单体进料制成的共聚物的计算理论Tg进行比较。对于使用这种梯度Tg方法制备的多级聚合物,在梯度进料单体的聚合结束时进料的单体的计算Tg与在聚合开始时进料的单体的计算Tg的Tg差异优选为至少20℃、至少30℃、至少35℃、至少40℃、至少50℃、至少60℃或至少70℃。

[0129] 可以使用任何合适的较低Tg级与较高Tg级的重量比。在一些实施方式中,使用比较低Tg级略多至明显更多的较高Tg级。通常,较低Tg级相对于较高Tg级(即,较低Tg级:较高Tg级)的重量比为5:95至95:5,更典型地20:80至70:30,甚至更典型地25:75至48:52。上述重量比是基于用于制备各个级的烯属不饱和组分(通常为单体)的重量。在某些优选的实施方式中,较高Tg级占总乳液聚合级(即,较低Tg级、较高Tg级和可任选存在的任何其他级的总重量)的50%重量以上。虽然不希望受理论束缚,但会暴露于敏感的风味产品(例如某些可乐,其中某些香料以非常低的浓度存在)或化学侵蚀性食品或饮料产品(例如,高酸、高盐或高脂肪)的内部罐涂料可以得益于包含足量的合适的较高Tg组分(例如,较高Tg级)。然而,这种情况下的挑战是保持涂层性质(包括例如涂层柔韧性)总体平衡。再次,虽然不希望受理论束缚,但可以认为包含足量的合适的较低Tg组分(例如,较低Tg级)能够帮助避免其它期望的涂层性质(例如柔韧性)的不适当降低。

[0130] 可以使用任何合适的烯属不饱和单体或单体组合来形成多级胶乳聚合物的各个级。通常,使用两种或更多种单体的混合物来形成各个级。在优选的实施方式中,基于总树脂固体,涂料组合物包含至少50重量%、至少60重量%、至少70重量%、至少75重量%、或至少80重量%的两个或更多个乳液聚合级。在一些这样的实施方式中,相对于总树脂固体,基于用于形成高Tg和低Tg级的反应物的总量,涂料组合物包含这样的量的高Tg和低Tg级。

[0131] 如本文所讨论的,树脂体系还可任选地包含使用不同于乳液聚合的聚合技术(例如,自由基有机溶液聚合)聚合的聚合烯属不饱和单体。在优选的实施方式中,聚合的烯属不饱和单体的总量占涂料组合物的总树脂固体的多于50重量%、优选多于60重量%、甚至更优选多于70重量%、最佳地80重量%或更多。

[0132] 在一些实施方式中,较高Tg级和较低Tg级的乳液聚合单体占涂料组合物中存在的聚合的烯属不饱和单体的总量的至少50重量%、至少60重量%、至少75重量%或至少85重量%或更多。

[0133] 优选使用包含水分散性聚合物和两个或更多个乳液聚合级的树脂体系来配制本

发明的涂料组合物。可以将水分散性聚合物掺入多级聚合物胶乳中,与多级聚合物胶乳共混,或两者兼有。在目前优选的实施方式中,通过在水分散性聚合物存在下使用于制备这些级的单体乳液聚合来形成两个或更多个乳液聚合级。

[0134] 虽然预期一种或多种烯属不饱和单体组分可与水分散性聚合物分开聚合,但在优选的实施方式中,用于制备两个或更多个乳液聚合级的烯属不饱和单体组分在水性组合物中聚合,所述水性组合物包含分散在其中的水分散性聚合物。优选地,水分散性聚合物充当“聚合物表面活性剂”,其帮助支持两个或更多个含有烯属不饱和单体组分的级的乳液聚合。例如,只有在常规外部表面活性剂的帮助下才能稳定分散在水性介质中的聚合物不被认为是水分散性的。作为另一个例子,只有在这种外部表面活性剂的帮助下才可聚合的胶乳聚合物的级(例如,第一级)本身不被认为是水分散性聚合物。在一些实施方式中,多级胶乳在水分散性聚合物存在下乳液聚合,而无需使用常规的非聚合物表面活性剂(例如,无需使用低分子量表面活性剂,例如十二烷基硫酸钠(288.4g/mol)、十二烷基苯磺酸钠(348.5g/mol)、二辛基磺基琥珀酸钠盐(444.5g/mol)、胺中和的十二烷基苯磺酸(326.5g/mol,没有计算胺分子量),例如乙氧基化脂肪醇醚硫酸钠盐(1.022g/mol加上环氧乙烷重量)或其它此类常规表面活性剂)。因此,在一些实施方式中,乳液聚合的烯属不饱和单体组分,通常是整个树脂体系,不包含且不源自于低分子量非聚合物表面活性剂,例如低分子量的阴离子、阳离子或非离子表面活性剂。如果使用任何这样的表面活性剂,则它们的总量优选为用于制备胶乳的可聚合单体的总重量(不包括在胶乳聚合开始之前或开始时用于制备种子聚合物的任何单体的重量)的不超过0.5重量%、更优选不超过0.25重量%、最优选不超过0.1重量%。此类表面活性剂还优选是胺官能的表面活性剂或胺中和的表面活性剂,因为胺在烘烤固化条件下倾向于从涂层中挥发。

[0135] 在一些实施方式中,多级胶乳另外或替代性地在一种或多种可聚合表面活性剂的存在下乳液聚合。合适的可聚合表面活性剂的实例包括美国专利申请公开No.2002/0155235;公开的国际申请No.WO 2016/105504A1中公开的那些;和可以从日本东京的Adeka Corporation以商品名“REASOAP”、可以从日本东京的Da-Ichi Kogyo Siyyaku Co.,Ltd.以商品名“NOIGEN”和“HITENOL”以及可以从比利时布鲁塞尔的Solvay Rhodia以商品名“SIPOMER”商购的那些。在包含可聚合表面活性剂的实施方式中,基于反应物单体的总重量,可聚合表面活性剂可占大于约0.1重量%、大于约1重量%、大于约2重量%或大于约3重量%。基于用于制备胶乳的可聚合单体的总重量(不包括在胶乳聚合开始之前或开始时用于制备种子聚合物的任何单体的重量),可聚合表面活性剂也可占小于约25重量%、小于约20重量%、小于约15重量%或小于约10重量%。

[0136] 在一些实施方式中,主要或仅使用低分子量表面活性剂(例如低分子量阴离子或非离子表面活性剂)来获得乳液聚合的烯属不饱和单体组分。这种低分子量表面活性剂的浓度可以根据反应物组分的类型和浓度而变化,包括是否存在任何其它可聚合表面活性剂或聚合物表面活性剂。在包括低分子量表面活性剂的实施方式中,基于用于制备胶乳的可聚合单体的总重量(不包括在胶乳聚合开始之前或开始时用于制备种子聚合物的任何单体的重量),低分子量表面活性剂可以占大于约0.01%、大于约0.05%或大于约0.1%重量。基于用于制备胶乳的可聚合单体的总重量(不包括在胶乳聚合开始之前或开始时用于制备种子聚合物的任何单体的重量),低分子量表面活性剂也可占小于约10%、小于约7%或小于

约5％重量。

[0137] 可以使用任何合适量的水分散性聚合物。在优选的实施方式中,水分散性聚合物与乳液聚合级的重量比小于50:50;优选小于40:60;甚至更优选小于30:70、小于25:75或小于20:80。

[0138] 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,聚硅酮聚合物,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)。通常,水分散性聚合物不在水性介质中形成,而是例如可以在溶剂介质中形成或在无溶剂工艺中形成,然后使其可分散到水性介质中,例如通过中和聚合物上的一个或多个基团以将这些基团转化为水分散基团。水分散性聚合物可具有任何合适的一个或多个水分散基团。在本文中使用时,术语“水分散基团”还包括水溶性基团。通常,水分散性聚合物包括一个或多个极性基团,更典型地为一个或多个盐基团(例如,阴离子盐基团,例如碱中和的酸或酸酐基团;或阳离子盐基团,例如酸中和的碱基团)或成盐基团(例如,碱基团或酸或酸酐基团)。在优选的实施方式中,水分散性聚合物是酸-或酸酐-官能聚合物,其中优选地已用合适的碱,更优选地易挥发碱(例如含氮碱,例如氨或胺)中和合适量的酸或酸酐基团。

[0139] 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至少约40、更优选至少约55、甚至更优选至少约70毫克(mg)KOH/克聚合物。虽然合适酸值的上限没有特别限制,但酸值通常小于约400、更典型地小于约300、甚至更典型地小于约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。

[0140] 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,其中含氮碱是优选的,胺类(例如伯胺、仲胺或叔胺)是特别优选的。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(又名二甲基氨基乙醇)、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-甲基吗啉及其混合物。在某些优选的实施方式中,用在水中的胺至少25％中和酸-或酸酐-官能聚合物。

[0141] 在一些实施方式中,水分散性聚合物包括自由基聚合的烯属不饱和单体组分(例如,含苯乙烯或不含苯乙烯的乙烯基加成组分)。在优选的此类实施方式中,乙烯基加成组分由烯属不饱和单体混合物形成,所述烯属不饱和单体混合物包含一种或多种酸-或酸酐-官能单体(例如甲基丙烯酸)、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、甚至更典型地一种或多种甲基丙烯酸烷基酯(例如,甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸丁酯),任选地与一种或多种丙烯酸酯或丙烯酸烷基酯(例如丙烯酸乙酯)组合,其中单体混合物在存在或不存在水分散性聚合物的情况下在有机溶剂中聚合。

[0142] 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(或者称为“聚醚-丙烯酸类”共聚物),更优选芳族聚醚-丙烯酸酯,其任选地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地包含,基于聚醚-丙烯酸酯共聚物的总重量,至少30重量％、更优选至少50重量％、甚至更优选至少60重量％或更多的聚醚-丙烯酸酯共聚物。通常,聚醚聚合物占聚醚-丙烯酸酯共聚物得少于

95重量%、更典型地少于90重量%、甚至更典型地少于85重量%。

[0143] 在一些实施方式中,水分散性聚合物可以是磷酸化聚合物。这种水分散性聚合物的实例包括具有环氧乙烷基团的聚合物、优选具有环氧乙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,以使得能够获得期望的分子量和水分散性。

[0144] 水分散性聚合物可具有任何合适的分子量。通常,使用凝胶渗透色谱法("GPC")和聚苯乙烯标准品测定时,水分散性聚合物的数均分子量(Mn)为至少1500、至少2000、至少3000或至少4000。通常,水分散性聚合物的Mn小于50000、小于20000、小于10000或小于8000。

[0145] 在一些实施方式中,聚醚聚合物的计算Tg为至少30℃、更优选至少60℃、甚至更优选至少70℃或至少80℃。通常,聚醚聚合物的Tg小于150℃、更典型地小于130℃、甚至更典型地小于110℃。在该上下文中,Tg是指单独的聚醚聚合物的Tg值(例如,在形成聚醚-丙烯酸酯共聚物之前)。在水分散性聚合物是由包含聚醚聚合物的成分形成的聚醚聚合物或聚醚-丙烯酸酯共聚物的实施方式中,聚醚聚合物的数均分子量(Mn)通常为至少2000、更典型地至少3000、甚至更典型地至少4000。聚醚聚合物的分子量可以达到期望的应用所需的那样高。然而,通常,聚醚聚合物的Mn不超过约11000。在一些实施方式中,聚醚聚合物的Mn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Mn小于约20000。

[0146] 可将各种酸-或酸酐-官能单体或其盐掺入水分散性聚合物中;它们的选择取决于期望的最终聚合物性质。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酸-或酸酐-官能单体包括具有反应性碳-碳双键和酸性或酸酐基团或其盐的单体。优选的此类单体具有3-20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。

[0147] 合适的酸官能单体包括烯属不饱和酸(例如单质子的或双质子的),二元酸的酸酐或单酯,其可与用于制备聚合物的任选其他单体共聚。示例性的一元酸是结构CH_2=C(R^5)-COOH所表示的那些,其中R_5是氢或1-6个碳原子的烷基。合适的二元酸包括式R^6(COOH)C=C(COOH)R^7和R^6(R^6)C=C(COOH)R^8COOH所表示的那些,其中R^6和R^7各自独立地为氢、1-8个碳的烷基原子、卤素、3-7个碳原子的环烷基或苯基,R^8是1-6个碳原子的亚烷基。这些酸与1-8个碳原子的烷醇的半酯也是合适的。

[0148] 可用的烯属不饱和酸官能单体的实例包括酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、α-氯丙烯酸、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-氯代苯甲酸、当归酸、肉桂酸、对氯肉桂酸、β-硬脂酰丙烯酸、柠康酸、中康酸、戊二酸、乌头酸、三羧基乙烯、2-甲基马来酸、衣康酸、2-甲基衣康酸、亚甲基戊二酸等或其混合物。优选的不饱和酸官能单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、富马酸、马来酸、2-甲基马来酸、衣康酸、2-甲基衣康酸及其混合物。更优选的不饱和酸官能单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、富马酸、马来酸、衣康酸及其混合物。最优选的不饱和酸官能单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、巴豆酸及其混合物。合适的烯属不饱和酸酐单体的实例包括衍生自上述酸的

化合物(例如,作为纯酸酐或其混合物)。优选的酸酐包括丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐和马来酸酐。如果期望的话,也可以使用上述酸的含水盐。

[0149] 聚醚聚合物是优选的水分散性聚合物,其中芳族聚醚或富含其它环状基团的聚醚是优选的,其优选基本上不含或不含BPA、BPF和BPS(包括其环氧化物)中的每一种,是特别优选的。此类聚醚聚合物通常包括仲羟基,更典型地存在于主链-$CH_2CH(OH)CH_2$-链段中的仲羟基。在优选的实施方式中,聚醚聚合物衍生自包括以下的成分:(i)脂族、脂环族或芳族二环氧化物和(ii)能够增加二环氧化物的分子量的扩链剂化合物,以形成聚合物。上述(i)和(ii)可以以合适的比例(例如,约1.05:1至约1:1.05化学计量比)一起反应。在一些实施方式中,二环氧化物和扩链剂含有相似的结构单元(例如,二环氧化物中的二元酚残基和扩链剂中的相同二元酚)。在其他实施方式中,二环氧化物和扩链剂含有不同的结构单元(例如二环氧化物中的二元酚残基和扩链剂中的不同二元酚)。在一些实施方式中,二环氧化物、扩链剂或两者包含两个环氧原子(ring oxygen atom),其中至少一个取代基或键(例如,对芳基环的键)位于环氧原子的邻位。在其他实施方式中,二环氧化物、扩链剂或两者包含两个环上氧原子,其中多于一个取代基或键位于环氧原子的两个邻位环位置。在其它实施方式中,二环氧化物、扩链剂或两者包含两个环氧原子,其中没有取代基或键位于环氧原子的邻位。

[0150] 合适的扩链剂化合物的实例包括二醇、二酸以及具有酸基和羟基二者的化合物。多元酚(例如二元酚)是优选的扩链剂,在某些实施方式中,多元单酚(例如二元单酚)是优选的。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。二元二酚化合物的实例包括4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)(四甲基双酚F),4,4'-(乙烷-1,2-二基)双(2,6-二甲基苯酚),4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚),4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚),2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚),4,4'-(乙烷-1,2-二基)双(2,6-二甲基苯酚),四溴双酚A,2,2'-联苯二酚和具有位于苯酚氧原子邻位的环-环桥联键的其他桥联二元酚,等等。其它合适的二元二酚化合物包括美国专利申请公开No.US2015/0197597 A1和公开的国际申请No.WO 2018/125895A1中描述的那些。虽然不优选用于所有情况,但双酚化合物(例如双酚A、双酚F和双酚S)可用于某些最终用途,用于某些管辖区域,或与其它扩链剂化合物混合使用,例如以降低原料成本。

[0151] 合适的二环氧化物的实例包括以下物质的二环氧化物(例如,二缩水甘油醚或酯):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,2,2'-联苯二酚和具有位于苯酚氧原子邻位的环-环桥联键的其他桥联二元酚等),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-环丁二醇和环已烷二甲醇),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。其它合适的二环氧化物包括美国专利申请公开No.US2015/0197597 A1以及公开的国际申请

No.WO 2017/079437 A1和WO 2018/125895A1中描述的二缩水甘油醚化合物。虽然不优选用于所有情况,但双酚化合物(例如双酚A、双酚F和双酚S)的二环氧化物(例如二缩水甘油醚)可用于某些最终用途,用于某些管辖区域,或与其它扩链剂化合物混合使用,例如以降低原料成本。

[0152] 在一些实施方式中,水分散性聚合物是包括二元酚和二元酚的二环氧化物的成分的反应产物(例如,以适当的比例(例如,约1.05:1至约1:1.05的化学计量比)反应)。

[0153] 合适的聚醚聚合物的实例包括美国专利No.9,409,219B2;美国专利申请公开No.US2015/0021323 A1、US2015/0151878 A1、2015/0197597A1、US2016/0272576 A1、US2017/0051177 A1、US2017/0096521 A1和US2017/0096579A1;以及公开的国际申请No.WO 2017/079437A1和WO 2018/125895A1中公开的那些。

[0154] 在一些实施方式中(例如,不使用水分散性聚醚聚合物制备的那些),所公开的胶乳分散体、树脂体系和水性涂料组合物中的一种或多种不含聚醚化合物或聚合物。在其他实施方式中,基于分散体、树脂体系或涂料组合物中的总固体,此类聚醚化合物或聚合物的总量小于10重量%、小于5重量%或小于1重量%。

[0155] 可以使用本领域技术人员熟知的技术使在水中不可还原的聚合物可水分散。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基团(例如,盐基团或成盐基团)的材料(例如,单体、低聚物或聚合物),以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)在聚合物形成之前、期间或之后在原位形成;或(ii)作为与预制的或新生的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、夺氢的反应(例如,通过涉及经由夺氢的苯甲酰过氧化物介导的接枝的反应,例如,美国专利No.4,212,781中所述),或互补反应性官能团的反应,例如在缩合反应中发生。在一个实施方式中,使用连接化合物来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,一种或多种具有盐基团或成盐基团的材料是乙烯基加成组分(例如乙烯基加成聚合物),其典型地是丙烯酸类材料(例如,由包括(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸等中的一种或多种的烯属不饱和单体组分形成),更优选地是酸-或酸酐-官能的丙烯酸类材料。

[0156] 在一个实施方式中,水分散性聚合物可以由预制聚合物(例如,(a)环氧乙烷官能聚合物,例如环氧乙烷官能聚醚聚合物,和(b)酸官能聚合物,例如酸官能丙烯酸类聚合物)在胺(更优选叔胺)存在的情况下形成。如果期望的话,可以将酸官能聚合物与胺(更优选叔胺)组合,以在与环氧乙烷官能聚合物反应之前至少部分地中和酸官能聚合物。

[0157] 在另一个实施方式中,水分散性聚合物可以由环氧乙烷官能聚合物(更优选本文所述的聚醚聚合物)形成,所述环氧乙烷官能聚合物与烯属不饱和单体反应以形成酸官能聚合物,然后可以例如用碱如叔胺中和所述酸官能聚合物。因此,例如,在一个实施方式中,可以根据美国专利4,285,847或4,212,781的丙烯酸聚合教导形成水分散性聚合物,美国专利4,285,847或4,212,781描述了将酸官能丙烯酸基团(例如,通过使用过氧化苯甲酰)接枝到环氧乙烷官能聚合物上的技术。在另一个实施方式中,可以通过烯属不饱和单体与聚合物中存在的不饱和基团的反应来实现丙烯酸聚合。此类技术的例子请参见例如美国专利No.4,517,322或美国专利申请公开No.2005/0196629。

[0158] 在另一个实施方式中,可以形成具有结构ELA的水分散性聚合物,其中“E”是由聚醚聚合物形成的聚合物的聚醚部分,“A”是聚合物的聚合丙烯酸类部分,“L”是将E与A共价连接的聚合物的连接部分。这种聚合物可以例如由以下物质制备:(a)优选具有约两个环氧乙烷基团的聚醚聚合物,(b)不饱和连接化合物,其优选具有(i)碳-碳双键、共轭碳-碳双键或碳-碳三键和(ii)能够与环氧乙烷基团反应的官能团(例如,羧基,羟基,氨基,酰氨基,巯基等)。优选的连接化合物包括12个或较少的碳原子,山梨酸是优选的此类连接化合物的一个例子。丙烯酸类部分优选包括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团)。此类聚合物可以例如使用不含BPA和BADGE的聚醚聚合物形成,如上文提到的美国专利No.9,409,219B2,美国专利申请公开No.US2015/0021323 A1、US2015/0151878 A1、US2016/0272576 A1、US 2017/0051177A1、US2017/0096521 A1和US2017/0096579 A1,以及公开的国际申请No.WO 2018/125895 A1中所述,任选地与美国专利No.5,830,952或美国专利申请公开No.US2010/0068433A1中公开的材料和技术组合。

[0159] 在上述利用丙烯酸类组分使聚合物可水分散的方法中,丙烯酸类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,但也可以使用任何合适的酸-或酸酐-官能单体。一种或多种α,β-不饱和羧酸优选在用碱中和后使聚合物可水分散。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。虽然可以将多级胶乳聚合物和水分散性聚合物共混在一起,但在目前优选的实施方式中,至少一些(在一些实施方式中,所有)烯属不饱和单体组分在至少包含某种水分散性聚合物的水性分散体中乳液聚合。

[0160] 虽然不希望受理论束缚,但是可以实现食品或饮料罐涂料领域内的某些最终用途所期望的涂料性能,而不使用任何聚醚聚合物,或者就此而言,任何水分散性聚合物,与本发明的多级胶乳结合。尽管如此,目前优选的实施方式包括水分散性聚合物,其中聚醚聚合物(例如,聚醚-丙烯酸酯共聚物)是优选的水分散性聚合物。

[0161] 虽然可以使用BPA或苯乙烯,但在目前优选的实施方式中,本发明的涂料组合物基本上不含或不含下列之中的一种或多种:(i)苯乙烯和(ii)双酚A(“BPA”))、双酚F(“BPF”)和双酚S(“BPS”)。例如,基本上不含BPA、BPF和BPS中的每一种的涂料组合物还必须基本上不含BPA的二缩水甘油醚(“BADGE”)、BPF的二缩水甘油醚和BPS的二缩水甘油醚中的每一种。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展示出平衡的涂料性质,其与使用大量BPA和苯乙烯的常规环氧-丙烯酸酯涂料体系时相当。在一些实施方式中,涂料组合物还基本上不含或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或不含乙烯基芳族化合物。

[0162] 一种或多种(甲基)丙烯酸酯的任何组合可包含在两个或更多个乳液聚合级中。合适的(甲基)丙烯酸酯包括本文提及的那些之中的任何,以及具有上述式(II)的结构的那些:

[0163] $CH_2=C(R^3)-CO-OR^4$ (II)

[0164] 其中:

[0165] R^3是氢或甲基,且

[0166] R^4是优选含有1-16个碳原子的烷基、脂环族基团、芳基、硅烷基团或其组合。

[0167] 如果期望的话,R^4可任选地被一个或多个(例如,一至三个)片段(例如羟基、卤素、苯基和烷氧基)取代。合适的(甲基)丙烯酸酯(包括例如合适的(甲基)丙烯酸烷基酯)的实例包括(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸丙酯,(甲基)丙烯酸异丙酯,(甲基)丙烯酸丁酯,(甲基)丙烯酸异丁酯,(甲基)丙烯酸戊酯,(甲基)丙烯酸异戊酯,(甲基)丙烯酸己酯,(甲基)丙烯酸2-乙基己酯,(甲基)丙烯酸环己酯,(甲基)丙烯酸癸酯,(甲基)丙烯酸异癸酯,(甲基)丙烯酸苄酯,(甲基)丙烯酸苯酯,(甲基)丙烯酸月桂酯,(甲基)丙烯酸异冰片酯,(甲基)丙烯酸辛酯,(甲基)丙烯酸壬酯,(甲基)丙烯酸羟乙酯,(甲基)丙烯酸羟丙酯等,其取代变体(例如,(甲基)丙烯酸苄酯或(甲基)丙烯酸苯酯的环取代变体),及其异构体和混合物。

[0168] 在下面的讨论中,提供了与两个或更多个乳液聚合级的组分有关的各种重量百分比。如本领域技术人员所理解的那样,除非特别指出相反,否则这些重量百分比是基于用于形成相关的一个或多个级的反应物(通常是单体)的总重量。

[0169] 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)占两个或更多个级中的每一个的很大部分。在一些实施方式中,(甲基)丙烯酸酯可以占用于形成至少一个乳液聚合级的单体(在一些实施方式中,用于形成两个或更多个级的单体的集合)的至少30重量%、至少50重量%、至少70重量%、至少85重量%、至少95重量%、或甚至100重量%。上述重量百分比包括一个或多个特定级中存在的所有(甲基)丙烯酸酯单体,无论一种或多种单体是否也可以作为如下所述的“单体A”均是如此。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。

[0170] 在一些实施方式中,(甲基)丙烯酸烷基酯可以占用于形成至少一个乳液聚合级的单体(在一些实施方式中,用于形成两个或更多个级的单体的集合)的至少30重量%、至少50重量%、至少70重量%、至少85重量%、至少95重量%、或甚至100重量%。上述重量百分比包括存在的所有(甲基)丙烯酸烷基酯单体,不管所有此类单体也是(甲基)丙烯酸酯的事实,也不管一种或多种单体是否也可以作为“单体A”。

[0171] 在一些实施方式中,用于形成至少一个乳液聚合级的单体(在一些实施方式中,用于形成两个或更多个乳液聚合级的单体的集合)优选包含至少50重量%、至少75重量%或至少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(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)中的一种或多种(例如,一种、两种、三种、四种或五种)。在一些实施方式中,用于形成至少一个乳液聚合级的单体(在一些实施方式中,用于形成相应的两个或更多个乳液聚合级中的每一个的单体)包括甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯或两者。在一些实施方式中,用于形成至少一个乳液聚合级的单体(在一些实施方式中,用于形成相应的两个或更多个乳液聚合级中的每一个的单体)包括(i)甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸甲酯之一或二者和甲基丙烯酸正丁酯二者以及(ii)任选地丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或丙烯酸正丁酯中的一种或多种。

[0172] 在一些实施方式中,用于形成一个或多个级(例如,较高Tg级)的单体中存在的(甲基)丙烯酸酯的大多数(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)。另外,可以使用二(甲基)

丙烯酸酯和三(甲基)丙烯酸酯,优选的实例包括乙二醇二甲基丙烯酸酯,丙二醇二甲基丙烯酸酯和丁二醇二甲基丙烯酸酯(例如,1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯和1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯)。

[0173] 因此,在一些实施方式中,用于形成一个或多个级的单体(例如,较高Tg级,在一些实施方式中,用于形成两个或更多个乳液聚合级的单体的集合)包含至少30重量%、至少50重量%、至少70重量%、至少85重量%或至少95重量%的一种或多种甲基丙烯酸烷基酯。

[0174] 在一些实施方式(例如,某些不含苯乙烯的实施方式)中,用于形成至少一个乳液聚合级的单体包括一种或多种烯属不饱和单体,所述烯属不饱和单体包含脂环族基团或包含至少四个碳原子的烃基(下文统称为"单体组分A"或简称"单体A"),或两者的混合物。虽然可以使用任何一种或多种合适的烯属不饱和单体A,但此类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(甲基)丙烯酸芳基酯,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或更大的烃基中。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或更大的烃基中。C4或更大的烃基可具有任何合适的结构,但在一些实施方式中线性链或支化线性链是优选的,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线性基团是特别优选的。具有特定基团的(甲基)丙烯酸烷基酯是优选的此类单体A的实例,但是可以使用一种或多种任何合适类型的具有此类基团的烯属不饱和单体。

[0175] 虽然不希望受任何理论的束缚,但可以认为包含一个或多个包含脂环族基团或具有至少四个碳原子的烃基的烯属不饱和单体可以帮助赋予适当高水平的疏水性等。可以认为,出于多种原因,例如,为了增强耐水性或耐蒸煮性和帮助减少某些水性包装产品(例如,某些可乐)中存在的低浓度香料分配("剥离")到涂层中,这可能是期望的。对于内部罐涂料,特别是对于可用于包装产品(例如可能含有相对低的香料浓度的某些可乐,其中香料显著分配到涂层中可导致产品风味的可感知变化)的内部饮料罐涂料,通常期望对不适当水平的风味剥离的耐受性。

[0176] 用于包含在单体A中的合适的C4或更大的烃基的实例包括具有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烃基,优选的此类烃基是丁基、戊基、己基及其异构体(例如,正丁基、仲丁基、叔丁基等)。此类单体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,3,5,5-三甲基己基(甲基)丙烯酸酯,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4-6个碳原子的C4或更大的烃基。虽然不希望受任何理论的束缚,但可以认为包含过量的具有长线性碳链(例如,C7或更大,在某些情况下为C5或C6)的单体A可导致胶乳具有对于某些内部罐涂层应用而言不合适的低玻璃化转变温度。单体A中可以使用任何合适的脂环族基团,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。脂环族基团还可以是单环的或多环的(例如,双环的、三环的、四环的等)。可以使用任何合适的多环基团,包括例如桥联多环体系(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,其变体及异构体,及其混合物。

[0177] 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括丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯。在一些这样的实施方式中,可能优选使用相对于丙烯酸丁酯的量过量的甲基丙烯酸丁酯。

[0178] 如上所述,在一些实施方式中,使用至少一种下式(I)的单体A来制备一个或多个乳液聚合级:

[0179] $CH_2=C(R^1)-X_n-C(CH_3)_t(R^2)_{3-t}$ (I)

[0180] 其中:

[0181] R^1是氢或烷基,更典型地是氢或甲基;

[0182] n为0或1,更典型地为1;

[0183] X,如果存在的话,是二价连接基团;更典型地是酰胺、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-C(O)-O-或-O-C(O)-);

[0184] t为0到3;

[0185] 每个R^2,如果存在的话,独立地为可任选地自身支化的有机基团,更典型地是可任选地包含一个或多个杂原子(例如,N、O、P、Si等)的烷基;且

[0186] 两个或更多个R^2可任选地彼此形成环状基团。

[0187] 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的总数为6、7或8。此类单体A的实例包括可从Hexion商购获得的VEOVA 9(Tg为70℃)、VEOVA 10(Tg为-3℃)和VEOVA 11(Tg为-40℃)单体。

[0188] 在一些实施方式中,t为0、1或2,并且至少一个R^2为支化的有机基团,更典型地为支化的烷基。因此,例如,在一些实施方式中,存在至少一个包含叔碳原子或季碳原子的R^2。VEOVA 9单体是此类支化单体的一个例子。

[0189] 在一些实施方式中,至少一个乳液聚合级(在一些实施方式中,用于形成两个或更多个级的单体的集合)包含至少30重量%(“wt%”)、至少35重量%、至少40重量%、至少45重量%、或甚至80重量%或更多的的一种或多种单体A。虽然一种或多种单体A的上限量不受限制,但使用时,其通常以100重量%、更典型地小于80重量%、甚至更典型地小于75重量%、甚至更典型地小于65重量%的量存在(在特定级或用于形成两个或更多个级的单体的集合中)。

[0190] 在一些实施方式中,用于形成至少一个乳液聚合级的单体(在一些实施方式中,用于形成两个或更多个乳液聚合级的单体的集合)包括至少20重量%、至少30重量%、至少35重量%、至少40重量%、或甚至80重量%或更多的一种或多种具有线性或支化烃基的烯属不饱和单体,所述烃基包含至少4个碳原子并且具有至少3个碳原子的最长链长。

[0191] 在一些实施方式中,用于形成至少一个乳液聚合级的单体包括一种或多种具有C1-C3烃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烃基。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。优选的此类烃基包括甲基、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R^4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烃基的此类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括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％的单体。通常，一种或多种具有C1-C3烃基的烯属不饱和单体占少于70重量％、更典型地少于60重量％、甚至更典型地少于50重量％。

[0192] 可以使用多官能单体，其中多烯属不饱和单体是优选的多官能单体的实例。合适的多烯属不饱和(甲基)丙烯酸酯的实例包括丙烯酸或甲基丙烯酸的多羟基醇酯，例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯，丙二醇二(甲基)丙烯酸酯，丁二醇二(甲基)丙烯酸酯(例如1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯和1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯)，庚二醇二(甲基)丙烯酸酯，己二醇二(甲基)丙烯酸酯，三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯，三羟甲基丁烷三(甲基)丙烯酸酯，三羟甲基庚烷三(甲基)丙烯酸酯，三羟甲基己烷三(甲基)丙烯酸酯，四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯，二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯，三羟甲基己烷三(甲基)丙烯酸酯，季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯，异山梨醇二(甲基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸烯丙酯，二甲基丙烯酸甘油酯，以及它们的混合物。不同于(甲基)丙烯酸酯的多烯属不饱和单体的实例包括邻苯二甲酸二烯丙酯，二乙烯基苯，二乙烯基甲苯，二乙烯基萘，以及它们的混合物。

[0193] 在一些实施方式中，用于形成至少一个级的单体(在一些实施方式中，用于形成两个或更多个乳液聚合级的单体的集合)可包括少量(例如，少于5重量％、少于2重量％或少于1重量％)的酸-或酸酐-官能的烯属不饱和单体。合适的此类酸-或酸酐-官能单体的实例可包括关于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而公开的那些中的任何。

[0194] 烯属不饱和单体组分还可包括任何其他合适的单体。例如，合适的其他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。

[0195] 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环氧乙烷基团的单体。

[0196] 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，更优选整个树脂体系，不包含且不源自于任何丙烯酰胺型单体(例如丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺)。如果使用任何此类单体，则它们的总量优选不超过用于制备树脂体系的可聚合单体的总重量的0.5重量％、更优选不超过0.1重量％。

[0197] 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不同于苯乙烯的乙烯基芳族化合物。此类乙烯基芳族化合物可以是取代的苯乙烯化合物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，用于形成至少一个级的单体(在一些实施方式中，用于形成两个或更多个乳液聚合级的单体的集合)包括，如果有的话，少于20重量％、少于10重量％、少于5重量％或少于1重量％乙烯基芳族化合物。在一些实施方式中，用于形成胶乳的单体基本上不含或不含此类化合物。

[0198] 关于本文所述的乳液聚合反应的条件，多级胶乳的两个或更多个级(例如，较高Tg级和较低Tg级)优选在一种或多种本文所述的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。虽然不是目前优选的，但也可以考虑将两个或更多个级的乳液聚

合的烯属不饱和组分中的一些(或甚至全部)分别乳液聚合,然后与一种或多种水分散性聚合物混合。

[0199] 聚合温度通常为0℃至100℃,优选为50℃至90℃,更优选为70℃至90℃,甚至更优选为80℃至85℃。水性介质的pH通常保持在5至12的pH。

[0200] 自由基引发剂可以选自,例如,一种或多种已知充当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氢过氧化物。也可以使用本领域熟知的氧化还原引发剂体系(例如,叔丁基氢过氧化物、异抗坏血酸和亚铁络合物)。在一些实施方式中,使用苯偶姻和过氧化氢的混合物。

[0201] 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从而产生自由基的聚合引发剂。实例包括水溶性物质和水不溶性物质。可以使用的自由基引发剂的其他实例包括过硫酸盐,例如过硫酸铵或碱金属(钾、钠或锂)盐;偶氮化合物如2,2'-偶氮-双(异丁腈),2,2'-偶氮-双(2,4-二甲基戊腈)和1-叔丁基-偶氮氰基环己烷;氢过氧化物如叔戊基氢过氧化物,甲基氢过氧化物和氢过氧化枯烯;过氧化物,例如过氧化苯甲酰、过氧化辛酰、二叔丁基过氧化物、3,3'-二(叔丁基过氧基)丁酸乙酯、3,3'-二(叔戊基过氧基)丁酸乙酯、叔戊基过氧基-2-乙基己酸酯和叔丁基过氧基特戊酸酯;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;以及过碳酸盐,如二(1-氰基-1-甲基乙基)过氧二碳酸酯;过磷酸酯等;及其组合。

[0202] 聚合引发剂可以单独使用或作为氧化还原体系的氧化组分使用,氧化还原体系优选还包含还原组分,例如抗坏血酸、苹果酸、乙醇酸、草酸、乳酸、硫代乙醇酸或碱金属亚硫酸盐,更具体地是连二亚硫酸盐(hydrosulfite)、硫代硫酸盐(hyposulfite)或偏亚硫酸氢盐(metabisulfite),例如连二亚硫酸钠、硫代硫酸钾和偏亚硫酸氢钾,或甲醛次硫酸钠及其组合。还原组分通常被称为促进剂或催化剂活化剂。

[0203] 基于待共聚的单体的重量,引发剂和促进剂(如果有的话)各自优选以约0.001%至5%的比例使用。如果期望的话,可以使用少量促进剂例如钴、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氢过氧化物/甲醛次硫酸钠/Fe(II)和过硫酸铵/亚硫酸氢钠/连二亚硫酸钠/Fe(II)。

[0204] 如果期望的话,可使用链转移剂来控制聚合物分子量。示例性的链转移剂包括硫醇和本领域普通技术人员熟悉的其他材料。

[0205] 在水分散性聚合物的水性分散体存在的情况下,烯属不饱和单体的聚合反应可以以分批、间歇或连续操作进行。

[0206] 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,之后加入第一级(例如,较高Tg级或较低Tg级的)的烯属不饱和单体。还可以存在某种与水混溶的溶剂。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,递增地添加(如果有的话,第一级的)剩余的烯属不饱和单体组分,添加速率根据聚合温度、所用的特定引发剂以及被聚合的单体的类型和数量而变化。在完成第一级聚合之后或之前,将第二级(例如,较高Tg级或较低Tg级中的另一个)的烯属不饱和单体加入反应器中,通常与另外的自由基引发剂一起加入。在加入所有单体后,进行最后的加热以完成聚合。然后冷却反应器并回收胶乳。如前所述,该方法还可包括在任何合适的时间使一个或多个另外的任选级(例如,除了较高Tg级和较低Tg级之外)乳液聚合。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。

[0207] 如果期望的话,可以使用非聚合物表面活性剂(或乳化剂)来促进胶乳的一个或多个级的乳液聚合。此类表面活性剂可以任选地是可聚合的,并且可以代替水分散性聚合物使用或者补充水分散性聚合物。例如公开的国际申请No.WO 2016/105504 A1和WO 2017/112837 A1中提供了合适的此类非聚合物表面活性剂的实例。

[0208] 如前所述,在优选的实施方式中,水分散性聚合物和两个或更多个乳液聚合级均存在于胶乳中(例如,均存在于相同的胶乳颗粒或胶乳共聚物中),胶乳优选是通过在水分散性聚合物存在下使两个或更多个级乳液聚合形成的。水分散性聚合物和一个或多个乳液聚合级可任选地彼此共价连接。类似地,两个或更多个乳液聚合级(例如,较高Tg级和较低Tg级)可以彼此共价连接。

[0209] 本发明的涂料组合物优选包括至少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两个或更多个乳液聚合级。相对于涂料组合物的总树脂固体重量,基于水分散性聚合物和两个或更多个乳液聚合级的固体重量,涂料组合物通常包含至少10重量%;更典型地至少20重量%;甚至更典型地至少50重量%;甚至更典型地至少75重量%,至少90重量%,或至少95重量%的树脂体系。相对于涂料组合物的总树脂固体重量,基于水分散性聚合物和两个或更多个乳液聚合级的固体重量,涂料组合物包含100重量%或更少,更典型地少于99重量%,甚至更典型地少于95重量%的树脂体系(优选胶乳树脂体系)。

[0210] 通常,树脂固体构成涂料固体的至少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,多于90重量%或95重量%或甚至100重量%)。

[0211] 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或通过流变改性用于不同涂料应用的(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,添加剂优选地不会对胶乳乳液、或由涂料组合物形成的固化涂层产生负面影响。例如,在涂料组合物中可以包含这样的任选的添加剂,以增强组合物美学,以便于组合物的制造、加工、处理和涂覆,并且进一步改善涂料组合物或由其所形成的固化涂层的具体功能性质。

[0212] 这样的任选的添加剂包含例如,催化剂、染料、颜料、调色剂、增量剂、填料、润滑剂、防腐剂、流动控制剂、触变剂、分散剂、抗氧化剂、粘附促进剂、光稳定剂、固化剂、共树脂(co-resins)和它们的混合物。优选地以足够的量包含每种任选的添加剂,以满足其预期的目的,但该量不对涂料组合物和由其得到的固化涂层产生负面影响。

[0213] 一种优选的任选添加剂是用于提高固化速率的催化剂。催化剂的实例包括但不限于强酸(例如十二烷基苯磺酸(DDBSA,市售为来自Cytec的CYCAT 600)、甲磺酸(MSA)、对甲苯磺酸(pTSA)、二壬基萘二磺酸(DNNDSA)和三氟甲磺酸)、季铵化合物、磷化合物和锡、钛和锌化合物。具体的例子包括但不限于四烷基卤化铵、四烷基或四芳基鏻碘化物或乙酸盐/酯、辛酸亚锡、辛酸锌、三苯基膦和本领域技术人员已知的类似催化剂。

[0214] 如果使用的话,基于涂料组合物的总固体重量,催化剂优选地以至少约0.01重量%和更优选地至少约0.1重量%的量存在。此外,如果使用的话,基于涂料组合物的总固体重量,催化剂还优选以不超过约3重量%,更优选不超过约1重量%的非挥发性量存在。

[0215] 另一种有用的任选成分为润滑剂,例如蜡,其通过将润滑性质赋予到经涂布的金属基材片来促进金属密封部位的制造和其他润滑的涂布制品的制造。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,润滑剂优选地以至少约0.1重量%且优选地不超过约2重量%、更优选地不超过约1重量%的量存在于涂料组合物。

[0216] 另一有用的任选成分是有机硅材料,例如硅氧烷基材料或聚硅酮基材料。公开的国际申请WO/2014/089410A1和WO/2014/186285A1中公开了合适的这种材料的代表性实例。

[0217] 另一种有用的任选成分为颜料,例如二氧化钛。如果使用的话,基于涂料组合物的总固体重量,颜料以不超过约70重量%、更优选地不超过50重量%且甚至更优选地不超过40重量%的量存在于涂料组合物中。

[0218] 涂料组合物还可以包含一种或多种任选的固化剂(例如交联树脂,有时被称为"交联剂")。具体交联剂的选择典型地取决于所要配制的具体产品。例如,一些涂料是高度着色的(例如金色涂料)。这些涂料典型地可使用本身为黄色的交联剂来配制。相反,白色涂料一般使用非黄色交联剂或仅使用少量黄色交联剂来配制。优选的固化剂基本上不含或不含BPA、BPF、BPS和环氧线形酚醛树脂中的每一种。

[0219] 可以使用任何已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。另外或者替代性地,可以使用羧基反应性固化树脂。

[0220] 酚醛塑料树脂包含醛与酚的缩合产物。甲醛和乙醛是优选的醛。可以使用各种酚例如苯酚、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。

[0221] 氨基塑料树脂为醛(例如甲醛、乙醛、巴豆醛和苯甲醛)与包含氨基或酰氨基的物质(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但不限于:苯并胍胺-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、酯化三聚氰胺甲醛和脲-甲醛树脂。合适的氨基塑料交联剂的一个具体实例为以商标CYMEL303从Cytec Industries,Inc.商购获得的完全烷基化的三聚氰胺-甲醛树脂。

[0222] 其他通常合适的固化剂的实例为封闭或非封闭的脂族、脂环族或芳族二价、三价或多价异氰酸酯,例如六亚甲基二异氰酸酯("HMDI")、环己基-1,4-二异氰酸酯等。通常合适的封闭的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的异构体及其混合物。在一些实施方式中,使用的封闭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的数均分子量。

[0223] 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。美国专利申请公开No.US2016/0297994 A1中提供了基于苯并恶嗪的固化剂的实例。

[0224] 也可使用烷醇酰胺型固化剂。优选的这种固化剂包括β-羟烷基-酰胺交联剂,例如,由EMS-CHEMIE AG以商标PRIMID出售的那些(例如,PRIMID XL-552和QM-1260产品)。

[0225] 涂料组合物中固化剂(例如交联剂)的浓度可以取决于固化剂的类型、烘烤的时间和温度以及共聚物颗粒的分子量。如果使用的话,交联剂典型地以至多约50重量%、优选地至多约30重量%且更优选地至多约15重量%的量存在。如果使用的话,交联剂典型地以至少约0.1重量%、更优选地至少约1重量%且甚至更优选地至少约1.5重量%的量存在。这些

重量百分数是基于涂料组合物的总树脂固体重量。

[0226] 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,不使用酚醛交联剂)的情况下被固化。此外,涂料组合物可以基本上不含甲醛和含甲醛的材料,更优选地实质上不含这些化合物,甚至更优选地实质上完全不含这些合物,最优选地完全不含或不含这些化合物。

[0227] 如上所述,在优选的实施方式中,所公开的涂料组合物基本上不含或不含下列之中的一种或多种:(i)苯乙烯以及(ii)BPA、BPF和BPS中的每一种。此外,涂料组合物优选基本上不含、完全不含或不含衍生自二元酚或其它多元酚的任何结构单元,其中所述多元酚的雌激素激动活性高于或等于4,4'-(丙烷-2,2-二基)双酚的雌激素激动活性。更优选地,涂料组合物基本上不含、完全不含或不含衍生自二元酚或其它多元酚的任何结构单元,其中所述多元酚的雌激素激动活性高于或等于BPS的雌激素激动活性。在一些实施方式中,涂料组合物基本上不含、完全不含或不含衍生自双酚的任何结构单元。例如,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。

[0228] 甚至更优选地,涂料组合物基本上不含、完全不含或不含衍生自二元酚或其它多元酚的任何结构单元,其中所述多元酚的雌激素激动活性高于4,4'-(丙烷-2,2-二基)双(2,6-二溴苯酚)的雌激素激动活性。最佳地,涂料组合物基本上不含、完全不含或不含衍生自二元酚或其它多元酚的任何结构单元,其中所述多元酚的雌激素激动活性高于2,2-双(4-羟苯基)丙酸的雌激素激动活性。可以使用合适的体外人体雌激素受体测试(例如MCF-7细胞增殖测试("MCF-7测试"))或可用于代替MCF-7或与MCF-7相关的其他测试通过分析常用参照化合物来评估雌激素激动活性。对于这种结构单元和可应用的测试方法的讨论,参见例如美国专利申请公开No.2013/0316109A1。

[0229] 在优选的实施方式中,不使用卤化单体(无论是游离的还是聚合的)例如氯化乙烯基单体制备涂料组合物。在进一步优选的实施方式中,涂料组合物基本上不含、完全不含或不含卤化单体。

[0230] 涂料组合物还可以任选地被流变地改性,以用于不同的涂料应用。例如,涂料组合物可以用额外量的水性载体稀释,来降低涂料组合物中总固体含量。或者,可以去除(例如蒸发)部分水性载体,以提高涂料组合物中总固体含量。涂料组合物中的最终总固体含量可以根据如下而改变:所使用的具体涂料应用(例如喷涂)、具体涂层用途(例如用于内部罐表面)、涂层厚度等等。

[0231] 如果期望的话,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,及其共聚物和混合物。

[0232] 在一些实施方式中,例如用于某些喷涂应用(例如用于食品或饮料罐包括例如铝制饮料罐的内部喷涂),基于涂料组合物的总重量,涂料组合物可以具有超过约5重量%、更优选地超过约10重量%且甚至更优选地超过约15重量%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,涂料组合物还可以具有小于约40重量%、更优选地小于约30重量%且甚至更优选地小于约25重量%的总固体重量。在这些实施方式中的一些中,涂料组合物可以具有范围从约18重量%到约22重量%的总固体重量。水性载体可以构成涂料组合物重量的剩余部分。

[0233] 涂料组合物的水性载体包含水并且还可以包含一种或多种任选的有机溶剂。在一些实施方式中,水构成超过约20重量%、更优选地超过约35重量%且甚至更优选地超过约50重量%的水性载体总重量。在一些实施方式中,水构成100重量%或更少、更优选地小于约95重量%且甚至更优选地小于约90重量%的水性载体总重量。

[0234] 虽然不希望受理论限制,但包含合适量的有机溶剂可能是有利的,在一些实施方式(例如用于某些卷涂应用,来改善涂料组合物的流动性和流平性、控制起泡或者使卷涂机的线速度最大)。因此,在某些实施方式中,基于水性载体的总重量,有机溶剂可以构成超过0重量%、更优选地超过约5重量%且甚至更优选地超过约10重量%的水性载体。在这些实施方式中,基于水性载体的总重量,有机溶剂还可以构成小于约80重量%、更优选地小于约65重量%且甚至更优选地小于约50重量%的水性载体。在一些实施方式中,有机溶剂构成水性载体的小于40重量%。

[0235] 涂料组合物优选地具有适用于给定涂料应用的粘度。在一些实施方式中,基于下文所描述的"粘度测试"(Ford粘度杯#2,在25℃下),涂料组合物可以具有超过约20秒、更优选地超过25秒且甚至更优选地超过约30秒的平均粘度。在一些实施方式中,基于下文所描述的"粘度测试"(Ford粘度杯#2,在25℃下),涂料组合物还可以具有小于约80秒、更优选地小于60秒且甚至更优选地小于约50秒的平均粘度。

[0236] 可以使用各种不同的涂布技术(例如喷涂、辊涂、洗涂、浸涂等),将本发明的涂料组合物涂覆在各种不同的基材上。在优选的实施方式中,将涂料组合物作为内部喷涂涂层涂覆到容器或其部分或组件上,或涂覆到将成为该容器内部的一部分或全部的基材表面上。如上文简要描述的,由涂料组合物形成的固化涂层尤其适合用于金属制食品和饮料罐(例如两件式罐、三件式罐等)上。两件式罐(例如两件式啤酒罐或苏打水罐和某些食品罐)典型地是通过拉伸和压延("D&I")工艺制造的,并且在食品和饮料行业中变得越来越普遍。固化涂层还适合用于食品或饮料接触情形(在本文中统称为"食品接触"),并且可以用于这种罐的内部或外部上。

[0237] 优选的本发明涂料组合物特别适用于在铝或钢制两件式拉伸和压延的饮料或食品罐上形成喷涂的内涂层。

[0238] 所公开的涂料组合物可作为单层涂层体系的层或者多层涂层体系的一层或多层存在。涂料组合物可被用作底部涂层、中间涂层、顶部涂层或它们的组合。特定层和整个涂层体系的涂层厚度将根据所用的涂布材料、基材、涂层涂覆方法和经涂布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层体系可具有任何合适的整体涂层厚度,但典型地具有约0.6g/m^2("gsm")至约13gsm、更典型地约1.0gsm至约6.5gsm的整体平均干涂层重量,所选择的涂层重量通常取决于期望的最终用途。最小平均干膜重量对于确保足够的覆盖率同时仍保持合适的涂层性能也是重要的。例如,对于饮料罐,啤酒饮料罐的典型最小干膜重量为约1.6g/m^2(gsm)(对于典型的固化涂层密度,相当于约1.4微米或约0.055密耳的涂层厚度);苏打水罐的典型最小干膜重量为约2.3gsm(相当于约2微米或约0.079密耳);旨在用于包装"难以保持"的产品(例如运动饮料和能量饮料、葡萄酒、混合饮料(mixers)和鸡尾酒饮料)的罐的典型最小干膜重量为约3.4gsm(相当于约3微米或约0.117密耳)。用在食品或饮料容器的封闭物(例如,拧开金属封闭物)上的涂层体系可具有至多约5.2gsm(对应于约4.6微米或约0.18密耳)的平均总涂层重量。对于喷涂的

马口铁食品罐,典型的最小干膜重量为约5.4gsm(对应于约4.8微米或约0.19密耳)。其他应用的最小干膜重量可为约7.9gsm(对应于约6.9微米或约0.27密耳),约9.5gsm(对应于约8.4微米或约0.33密耳),和约11.7gsm(对应于约10.4微米或约0.41密耳)。在某些实施方式中,其中涂料组合物被用作鼓状容器(drum)(例如,用于食品或饮料产品的鼓状容器)上的内涂层,典型的最小干膜重量可为约13gsm(对应于约11.7微米或约0.46密耳)。然而,由于包括经济、固化速度和效率在内的原因,上面列出的各种应用的最大干涂层重量也可小于约15gsm(对应于约13.5微米或约0.53密耳)。

[0239] 用于形成刚性食品或饮料罐或其部分的金属基材的平均厚度通常在约125μm至约635μm的范围内。电镀锡钢、冷轧钢和铝通常被用作食品或饮料罐或其部分的金属基材。在利用金属箔基材形成例如包装制品的实施方式中,金属箔基材的厚度可甚至薄于上述厚度。

[0240] 可在基材形成制品(例如食品或饮料容器或其部分)之前或之后,将所公开的涂料组合物涂覆在基材上。在一种实施方式中,提供了形成食品或饮料罐或其部分的方法,该方法包括:将本文所述的涂料组合物涂覆在金属基材上(例如将组合物涂覆在平面卷材或片形式的金属基材上),硬化组合物,以及使基材形成(例如通过冲压)包装容器或其部分(例如食品或饮料罐或其部分)。例如,可在这种方法中形成表面具有所公开涂料组合物的固化涂层的两件式罐或三件式罐或其部分,例如铆接饮料罐端部(例如,苏打水罐或啤酒罐)。在另一种实施方式中,提供了形成食品或饮料罐的方法,该方法包括:提供包装容器或其部分(例如食品或饮料罐或其部分),将本文所述的涂料组合物涂覆在此类包装容器或者其部分的内侧、外侧或者内侧和外侧两个部分(例如通过喷涂、浸涂等),以及使组合物硬化。

[0241] 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,或者提供适合固化涂层的高温的任意其他方法。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,可以在环境温度下干燥基材以使涂料组合物保留大部分未交联的状态。然后,可加热被涂基材以使组合物完全固化。在某些情况下,可以在一个步骤中干燥并固化所公开的涂料组合物。

[0242] 固化条件将因涂覆方法和预期的最终用途而异。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℃、更典型地约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(例如用于形成饮料罐端部的金属卷材),那么被涂涂料组合物的固化可以例如通过如下进行:经合适的时间加热被涂金属基材至优选地高于约177℃的峰值金属温度(“PMT”)。更优选地,经合适的时间(例如,约5-900秒)加热被涂金属卷材至至少约218℃的PMT。固化的(即,硬化的)涂层优选是连续的固化涂层(即,展示出适当低的初始金属暴露值的涂层,从而指示基材已被有效涂布)。

[0243] 在一些实施方式中,涂料组合物是内部喷涂组合物,其能够被喷涂在食品或饮料罐(例如,2件式食品或饮料罐)的内部,以有效且均匀地涂布基材并形成连续的固化涂层。

[0244] 固化涂层的优选Tg值包括大于约50℃、更优选大于约60℃、甚至更优选大于约70℃,在一些实施方式中,大于约80℃的那些。固化涂层的优选Tg值包括小于约120℃、更优选小于约115℃、甚至更优选小于约110℃,在一些实施方式中,小于约100℃的那些。

[0245] 为了进一步防止或以其他方式减少由预期的食品或饮料产品的涂层渗透,固化涂层优选适当地疏水。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。在一些实施方式中,固化涂层可具有不同于上述水平的接触角。

[0246] 在一些实施方式中,固化的涂层优选展示出用作食品和饮料容器的内部食品接触涂层(例如,内部喷雾涂层)所期望的性质。因此,由于诸如味道或毒性问题或可能无法满足政府法规要求等因素,期望避免使用不适合食品接触应用的材料。此外,对于这样的涂层,有必要选择能够在制造食品和饮料包装容器和容器组件时使用的相对短的烘箱固化时间期间(例如,对于卷材涂层,少于约1分钟;对于内部喷涂饮料罐涂层,少于约2分钟或少于约1分钟;对于食品容器,不大于10分钟)赋予足够硬度和其它相关固化膜性质的固化化学品。这些时间比通常用于许多其他涂料最终用途的时间短得多。而且,这种涂层需要在用于食品和饮料涂层的非常薄的膜重量和厚度的情况下提供适当的性能。这些膜重量和厚度通常是用于许多其它涂料最终用途的膜重量和厚度的1/10或更小。

[0247] 作为最小化潜在的味道和毒性问题的一般指导,根据下面的总提取测试,由所公开的多级胶乳制成的固化食品接触涂层优选展示出小于约50ppm、更优选小于约25ppm、甚至更优选小于约10ppm,最优选小于约1ppm的总提取值。这些总提取值足够严格,以至于排除了用于建筑漆料和其他住宅或工业涂料应用的典型多级胶乳涂料组合物。通过限制固化涂层中活动的或可能活动的物质的量可以获得降低的总提取值。因此,通常可能期望使用纯的反应物而非不纯的反应物;避免产生过低产率或导致不期望的副反应的反应方案;选择适当的化学计量以限制未反应或未消耗物质(包括单体、低聚物、引发剂、交联剂和催化剂)的量;避免易水解物质或键的存在;使用所公开的水分散性聚合物来乳液聚合多级胶乳而不是使用常规的低分子量乳液聚合表面活性剂;限制或避免使用其他低分子量佐剂(例如,低分子量抗氧化剂、杀生物剂、缓冲剂、聚结剂、颜料或着色剂的分散助剂、消泡剂、pH调节剂、非水溶剂和助溶剂以及有时伴随各种涂料助剂的其他活动成分);确保在计划的固化周期内发生彻底固化。

[0248] 另外,根据下面的初始金属暴露测试,固化涂层优选展示出小于约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。可以通过形成更柔韧的涂层来获得降低的金属暴露值。对于采用单级胶乳的常规胶乳基涂料而言,通常在柔韧性和耐风味剥离性之间存在折衷。也就是说,倾向于具有可接受的柔韧性的丙烯酸类往往倾向于将香料剥离至不适当高的程度,而倾向于耐受将香料剥离至不适当程度的丙烯酸类往往倾向于具有不合适的柔韧性。对于不使用苯乙烯制成的丙烯酸类,涂层性质的这种折衷尤其明显。不希望受理论束缚,看起来在本发明中使用多级胶乳而不是单级胶乳可以降低这种折衷的程度,从而允许获得令人满意的柔韧性以及适当的耐风味剥离性,即使对于不使用苯乙烯制成的丙烯酸类也是如此。

[0249] 柔韧性对于内部喷涂涂层以及许多其他食品或饮料罐涂层特别重要,以使得在后固化制造步骤(颈缩和圆顶改型)期间以及如果罐在运输或使用期间从合理的高度落下,涂层能够与金属基材一起弯曲。在一些优选的实施方式中,根据下文的下落损伤后的金属暴露测试,固化涂层优选展示出小于约10mA、更优选小于约3.5mA、甚至更优选小于约2.5mA、最佳地小于约1.5mA的金属暴露。

[0250] 本发明的涂料组合物还可以应用于其他涂布应用中。这些额外的应用包括但不限于洗涂、片涂和侧缝涂(例如食品罐侧缝涂)。其他商业涂布应用和固化方法也是预想的,例

如电涂、挤涂、层压、粉末涂布等。涂料组合物还可以被用于医学或化妆品包装涂覆,包括例如涂覆在计量吸入器("MDIs")的表面上,包括药物接触表面上。

[0251] 可以使用各种测试来评估聚合物和涂料组合物,例如以下实施例中描述的那些,所述测试包括:

[0252] 1.粘度测试

[0253] 该测试测量胶乳乳液或涂料组合物的粘度用于流变目的,例如用于喷涂性和其它涂布应用性质。根据ASTM D1200-88,在25℃下使用Ford粘度杯#2进行测试。以秒为单位测量结果。

[0254] 2.固化条件

[0255] 对于饮料内部喷涂烘烤来说,固化条件包括将在圆顶处测量的温度保持在188℃至199℃(在罐圆顶处测量)55秒。对于食品罐内部喷涂烘烤来说,固化条件包括将罐圆顶温度保持在208℃至218℃的范围内2分钟。对于饮料端卷材烘烤来说,固化条件包括使用足够的温度以在特定时间内提供峰金属温度(例如在204℃下10秒,指的是在例如烘箱中10秒,并且峰金属温度达到204℃)。

[0256] 3.饮料罐内部喷涂测试

[0257] 为了便于将所公开的涂料组合物喷涂到市售的预成型铝制D&I罐的内部,降低每种涂料的粘度,使得每种涂料通过Ford粘度杯(#2孔口)的流速在20-80秒的范围内。该粘度测量是利用干净的、过滤的涂料组合物样品在25℃的温度下进行的。所测试的罐是常规的355mL(12美国流体盎司)“211”号直径罐。使用可从Reynolds DG-250商购的实验室规模D&I喷涂装置,以每罐115毫克(干重)涂料重量喷涂组合物。该实验室装置被认为是商业D&I饮料罐喷涂装置的有效复制品。使用可从Ross Co.商购的实验室规模D&I罐烘箱,将涂覆的涂层在188℃至199℃(在罐圆顶处测量)下固化55秒。

[0258] 4.食品罐内部喷涂测试

[0259] 为了便于将所公开的涂料组合物喷涂到市售的预成型马口铁D&I罐的内部,降低每种涂料的粘度,使得每种涂料通过Ford粘度杯(#2孔口)的流速在20-80秒的范围内。该粘度测量是利用干净的、过滤的涂料组合物样品在25℃的温度下进行的。测试罐具有“300×407”商业外形尺寸,对应于高度为0.113m,直径为0.076m,内部面积为0.032m^2。所测试的罐包括传统的侧壁卷边,其赋予罐改善的抗压溃性能。此外,每个罐都是带凸缘的,这允许罐的有效接缝和封闭,具有适当的300直径的市售食品罐端。使用可从H.L.Sisher Co.商购的实验室规模D&I喷涂装置,以每罐250-375毫克(干重)涂料重量喷涂组合物。该实验室装置被认为是商业D&I食品罐喷涂装置的有效复制品。使用可从Ross Co.商购的实验室规模D&I罐烘箱,将涂覆的涂层在208℃至218℃(在罐上测量)下固化2分钟。

[0260] 5.初始金属暴露

[0261] 该测试方法(有时被称为“Enamel Rater测试”)通过测量穿过罐和电解质的电流来评估罐内部干涂层的覆盖率和完整性。用电解质填充罐,并将电极下降到溶液中。施加恒定电压并测量所产生的电流(以毫安为单位)。电压水平、暴露时间和电解质溶液都可以根据需要变化,并且可以因包括包装设备或包装最终用途在内的因素而异。在代表性程序中,使用高压无气喷涂涂覆内部“内部喷涂”涂层,对于啤酒罐,最小干膜重量为1.6g/m^2(gsm);对于苏打水罐,最小干膜重量为2.3gsm;对于旨在用于包装“难以保持”的饮料产品(例如运

动饮料、能量饮料、葡萄酒、混合饮料或鸡尾酒)的罐,最小干膜重量为3.4gsm;对于内部喷涂马口铁食品罐,最小干膜重量为5.4gsm。

[0262] 用含有在去离子水中的1重量%氯化钠的室温电解质溶液填充经涂布的罐,并将电极连接到罐外侧的未涂布的导电部分上。将第二电极浸入罐内电解质溶液的中间。连续施加6.3VDC的恒定电压4秒,并使用由Wilkens-Anderson Company提供的WACO Enamel Rater II或类似测试仪测量平均电流(以毫安为单位)。如果罐内部存在任何未涂布的金属,则电流在这两个电极之间通过并由测试仪显示。观察到的电流与未被有效地用涂料覆盖的金属的量成正比例。目标是获得罐内部100%涂料覆盖,这将导致0mA的金属暴露值。优选的涂层提供小于3mA的金属暴露值、更优选的小于2mA的值且甚至更优选的小于1mA的值。典型地,商业上可接受的金属暴露值小于平均2mA。

[0263] 6.下落损伤后的金属暴露

[0264] 下落损伤抗性衡量了经涂布的容器经受模拟填充罐下落的条件后抗裂的能力,并且可用于饮料容器和食品容器二者。如先前在初始金属暴露部分中所述,通过使电流通过电解质溶液来测量裂缝的存在。用电解质溶液(去离子水中1重量%的NaCl)填充经涂布的罐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“内部喷涂”饮料罐或食品罐,可以使用在初始金属暴露测试中所述的膜重量。

[0265] 使不含“顶部”罐端的用水填充的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。使用水填充的罐从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)通过管下落到斜面上,从而在边缘区域造成凹痕。然后,使罐旋转180°并重复上述过程。

[0266] 然后移除罐中的水并如上文所述再次测量金属暴露。如果没有损伤,则会观察到电流(mA)相对于初始金属暴露值没有变化。通常,记录6或12个容器样本的平均值。报告下落前的金属暴露结果和下落后的金属暴露结果二者。毫安值越低,则涂层对下落损伤的抗性越好。下落损伤测试后,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,最佳地小于1.5mA的金属暴露值。

[0267] 下落损伤通常被报告为“Δ”mA值,其是下落损伤测试之后测量的电流通过(“金属暴露”)相对于下落损伤之前初始测量的电流通过(使用上面的初始金属暴露测试测量)的差异。测量的电流通过的变化很小(例如,<1mA)至没有变化指示:对于最终用途,涂层具有良好的柔韧性。在下面的实施例部分中,表3和表4中报告的下落损伤Δ值是使用标准的12盎司(355mL)211-直径铝制饮料罐,采用4.0gsm(相当于115mg/罐)的内部喷涂涂层干膜重量进行的。

[0268] 7.颈缩测试

[0269] 该测试在商业颈缩过程之后测量膜的柔韧性和粘附性。进行颈缩以便于允许密封容器的容器端部的应用,颈缩通常在饮料罐上进行。该测试包括:以推荐的膜厚度将涂料涂覆到容器上并使容器经受推荐的烘烤(参见上文的罐、涂层和烘烤规格条目2-4)。在颈缩过程之前,当使用如上所述的电解质溶液评估时,样品罐通常具有<1.0mA(12个罐的平均值)的金属暴露值。颈缩过程后,与12个非颈缩罐的平均值相比,罐的金属暴露应该不增加。提高的mA值指示膜破裂,其构成膜失效。

[0270] 8.粘附性

[0271] 进行粘附性测试来评估涂层是否粘附于经涂布的基材。根据ASTM D 3359-Test Method B使用SCOTCH 610带(可从3M Company of Saint Paul,Minn获得),来进行粘附性测试。粘附性通常被分为0-10的等级,其中“10”级表示没有粘附失效(最好),“9”级表示90％的涂层保持粘附,“8”级表示80％的涂层保持粘附,以此类推。典型地,10级的粘附性对于商业上可行的涂层来说是期望的。

[0272] 9.抗发白性

[0273] 抗发白性测量涂层耐各种溶液侵袭的能力。典型地,发白通过吸收到被涂膜中的水的量来测量。当膜吸收水时,它通常变得浑浊或看起来发白。发白通过是使用0-10的等级视觉测量的。“10”级表示没有发白(最好),并且“0”级表示膜完全变白(最差)。典型地,对于商业上可行的涂层来说,7或更高的发白等级是期望的,并且最佳的是9-10。

[0274] 10.耐腐蚀性

[0275] 这些测试测量涂层耐受不同侵蚀性水平的溶液侵袭的能力。简单地说,使给定的涂层经受具体的溶液,如下文所述,然后测量粘附性和抗发白性,二者也如下文所述。对于每个测试来说,基于抗粘附性、抗发白性或抗发白粘附性,使用0-10的等级来给出结果,其中“10”级最好,“0”级最差。

[0276] A.去离子水

[0277] 将去离子水加热到82℃。使经涂布的板浸于热溶液中30分钟,然后将其取出、漂洗并干燥。然后,如前文所述,评价样品的粘附性和发白性。

[0278] B.乙酸溶液

[0279] 制备乙酸($C_2H_4O_2$)在去离子水中的3％溶液,并加热到100℃。将经涂布的板浸于热溶液中30分钟,然后将其取出、漂洗并干燥。然后,如前文所述,评价样品的粘附性和发白性。

[0280] C.柠檬酸溶液

[0281] 制备柠檬酸($C_6H_8O_7$)在去离子水中的2％溶液并加热,同时经受足以达到121℃的溶液温度的压强。将经涂布的板浸于热溶液中30分钟,然后将其取出、漂洗并干燥。然后,如前文所述,评价样品的粘附性和发白性。

[0282] 11.巴氏灭菌

[0283] 巴氏灭菌测试确定涂层如何承受包装在容器中的不同类型的食品的加工条件。通常,将经涂布的基材浸入水浴中并在65℃至100℃的温度下加热5-60分钟。对于本评价,将经涂布的基材在85℃下浸在去离子水浴中45分钟,或在100℃下浸在去离子水中的3％乙酸($C_2H_4O_2$)溶液中30分钟。然后将经涂布的基材从浴中取出并如上所述测试涂层的粘附性和发白性。商业上可行的涂层优选提供适当的耐巴氏灭菌性,具有完美的粘附性(等级为10)以及为5或更高、最佳9-10的发白性等级。

[0284] 12.玻璃化转变温度(“Tg”)

[0285] 可以通过以下方法来制备用于DSC测试的样品:首先将液体树脂组合物涂覆到铝板上。然后将板在Fisher ISOTEMP电烤箱中在300°F(149℃)下烘烤20分钟以除去挥发性物质。冷却至室温后,将样品从板上刮下,在标准样品盘中称重,并使用标准的加热-冷却-加热方法通过DSC进行分析。将样品在-60℃下平衡,然后以20℃/分加热至200℃,冷却至-60

℃,然后再次以20℃/分加热至200℃。由最后一个热循环的热谱图计算玻璃化转变。在转变的拐点处测量玻璃化转变。

[0286] 13.味道剥离

[0287] 可以如题名为“具有降低的风味剥离性质的胶乳涂料组合物”的公开的国际申请No.WO 2018/013766 A1中所述评估风味剥离。测量储存期间由测试溶液损失的每种醛的量,并将其计算为原始浓度的百分比。风味剥离被报告为相对于目前行业标准涂料配制物的醛损失%,高的报告百分比值优于低的百分比值。

[0288] 14.总提取

[0289] 设计总提取测试来估计可能从涂层中迁移出来并迁移到经涂布的罐内装的食品中的游离材料的总量。通常在各种条件下将经涂布的基材接触水或溶剂混合物以模拟给定的最终用途。可接受的提取条件和介质可见于21CFR第175.300部分,第(d)和(e)段。如FDA条例所定义的可允许的总提取极限是百万分之50份(ppm)。本发明中使用的提取方法描述于21CFR第175.300部分,第(e)段(4)(xv),采用以下改进以确保最坏情况下的性能:(1)将醇(乙醇)含量提高至10重量%和2)在37.8℃(100°F)下使充填的容器静置10天的平衡期。这些条件是根据为了制定Food Contact Notifications的FDA公告“Guidelines for Industry”的。

[0290] 经涂布的饮料罐填充有10重量%含水乙醇并经受巴氏灭菌条件(65.6℃,150°F)2小时,随后是在37.8℃(100°F)下10天的平衡期。提取物的量的测定如21CFR第175.300部分,第(e)段(5)中所述测定,ppm值基于容积为355毫升(ml)的表面积为44平方英寸的罐(无罐底)计算。优选的涂料产生的总提取结果少于50ppm,较优选的结果少于10ppm,甚至更优选的结果少于1 ppm。最优选地,总提取结果最佳地是不可测得的。

[0291] 对于之前未被用作食品或饮料容器上的包装涂料的材料(例如,对于建筑或工业涂料材料),可能难以使用上述程序来测量总提取,因为此类涂料材料可能之前没有以食品和饮料包装涂料通常所需的低涂料重量和低粘度涂覆。此外,涂料材料可能之前未使用通常用于食品和饮料涂层的烘箱固化程序进行热固化。在这种情况下,可以通过用下述方法代替来评估材料:如上所述将材料涂覆到饮料罐上,但是使用关于其现有用途(例如,其建筑或工业用途)所公开或推荐的涂料重量和粘度,然后如关于其现有用途所公开或推荐的那样干燥或以其他方式硬化涂层,之后在材料达到无粘性状态后一小时内,使干燥涂层经受具有上述最坏情况方案修改的上文提及的21CFR第175.300部分,第(e)段(4)(xv)提取程序。例如,对于含有多级胶乳的胶乳墙漆,可能需要通过下述方法来确定总提取:使用漆料制造商推荐的喷涂程序和粘度涂覆漆料,风干涂覆的涂层,然后在涂层达到无粘性状态后一小时内进行提取程序。由于诸如不完全固化和可提取物质(如助溶剂、低分子量表面活性剂、聚结剂和其他涂料材料佐剂)的存在等因素,如此涂覆、干燥和评价的墙漆以及其他工业涂料可以超过所述的50ppm总提取极限。

[0292] 实施例

[0293] 在如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,因为在本发明范围内大量修改方式和变形方式对本领域技术人员来说是明显的。除非另有说明,否则所有份数和百分比均以重量计。除非另有说明,否则使用上述测试方法来产生包括在下表中的数据。

[0294] 实施例1

[0295] 预制的丙烯酸A

[0296] 在单独的容器中制备197.35份冰甲基丙烯酸(MAA)、59.28份甲基丙烯酸正丁酯(BMA)、88.88份甲基丙烯酸乙酯(EMA)、44.45份丙烯酸乙酯(EA)、113.36份丁醇和12.63份去离子(“DI”)水的单体预混物。在单独的容器中制备18.54份LUPEROX 26引发剂和41.63份正丁醇(“丁醇”)的引发剂预混物。反应器配备有搅拌器、回流冷凝器和热电偶,能够被加热和冷却以及用惰性气体或氮气覆盖或喷射。向反应器中加入141.39份丁醇和6.94份去离子水。在搅拌并用惰性气体覆盖容器的条件下,将内容物加热至97℃。一旦达到温度,便加入1.03份LUPEROX 26引发剂并将批料保持5分钟。5分钟后,将单体预混物和剩余的引发剂预混物经2小时加入容器中,同时将反应物保持在97℃-100℃。当添加完成时,使用18.06份丁醇冲洗单体预混物容器,到反应器中,并使用6.03份丁醇冲洗引发剂预混物容器,到反应器中。将批料在98℃至99℃下保持30分钟,然后加入1.85份LUPEROX 26引发剂并用1.86份丁醇冲洗。将批料在98℃下保持60分钟,然后第二次加入1.85份LUPEROX 26并用1.86份丁醇冲洗。将批料在98℃至100℃下保持2小时。保持2小时后,加入235.78份丁基溶纤剂和7.26份去离子水,冷却反应器内容物,然后从反应器中取出。所得丙烯酸类预聚物导致聚合物的甲基丙烯酸/甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸乙酯/丙烯酸乙酯的单体比(重量份)为50.6/15.2/22.8/11.4且Fox方程计算Tg为90℃。丁醇与丁基溶纤剂的比例为~58/42(以重量计)。固体含量为~40.3%,酸值为~312mg KOH/g树脂,粘度为7700厘泊。

[0297] 实施例2

[0298] 预制的丙烯酸B

[0299] 使用上文关于实施例1所述的方法,采用甲基丙烯酸/甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯(MMA)/丙烯酸乙酯为60/15/10/15的单体重量比和100℃的Fox方程计算Tg来制备第二预制丙烯酸。将丁醇与丁基溶纤剂的比例调节至~76/24(以重量计)。固体含量为~38.6%,酸值为~384mg KOH/g树脂,粘度为28000厘泊。

[0300] 实施例3

[0301] 水基聚醚-丙烯酸酯共聚物基础分散体

[0302] 向配备有搅拌器、回流冷凝器和热电偶,能够被加热和冷却以及用惰性气体或氮气覆盖或喷射并能够应用真空的反应器中加入以下物质:1204.12份四甲基双酚F的二缩水甘油醚、295.1份氢醌、0.71份乙基三苯基碘化鏻、35.23份卡必醇和131.36份丁基溶纤剂。(四甲基双酚F的二缩水甘油醚的合适制备描述于例如WO2017079437A1中。)在搅拌并用惰性气体覆盖容器的条件下,将内容物加热至155℃。当应用真空时,允许体系放热至181℃,以产生回流,从而将峰值温度控制到最高~194℃。一旦达到峰值温度,便开始保持30分钟,然后允许温度下降,压力恢复到大气压。保持30分钟后,加入0.08份乙基三苯基碘化鏻。距离峰值温度一小时后,每30分钟取样一次,直至达到每100克固体树脂0.039当量的环氧值。在期望的环氧值时,加入144.15份丁基溶纤剂和64.15份己基溶纤剂,并允许温度下降。然后加入1617.58份实施例1的预制丙烯酸A。一旦进入,便用92.98份丁基溶纤剂冲洗该材料。将内容物混合30分钟,同时将温度调节至99℃。30分钟后,加入194.43份去离子水并将温度调节至93℃。在该温度下,经5分钟加入142.87份二甲基乙醇胺(“DMEOA”)。然后将批料在96℃至101℃下保持1小时。在一小时结束时,移除任何外热,增加搅拌,并经50分钟均匀加入

1982.62份去离子水。在水进入后,经30分钟加入另外2768.62份去离子水。一旦所有的水进入,便使批料保持30分钟以确保均匀性。这产生了聚醚-丙烯酸酯共聚物的水基分散体,其具有23.9%固体,88.7mg KOH/g树脂的酸值,6.52的pH,0.17微米的粒度和35秒#4Ford粘度。

[0303] 实施例4

[0304] 替代性的水基聚醚-丙烯酸酯共聚物基础分散体

[0305] 向配备有搅拌器、回流冷凝器和热电偶,能够被加热和冷却以及用惰性气体或氮气覆盖或喷射并能够应用真空的反应器中加入以下物质:1202.92份四甲基双酚F的二缩水甘油醚、289.64份氢醌、0.71份乙基三苯基碘化鏻和165.84份丁基溶纤剂。在搅拌并用惰性气体覆盖容器的条件下,将内容物加热至145℃。允许体系放热至184℃。一旦达到峰值温度,便开始保持30分钟,然后允许温度下降。保持30分钟后,加入0.08份乙基三苯基碘化鏻。距离峰值温度一小时后,每30分钟取样一次,直至达到每100克固体树脂0.039当量的环氧值。在期望的环氧值时,加入236.04份丁基溶纤剂和63.9份已基溶纤剂,并允许温度下降。然后加入1964.03份实施例2的预制丙烯酸B。将内容物混合15分钟,然后加入121.25份去离子水。将批料混合另外5分钟,然后经5分钟加入174.25份二甲基乙醇胺。然后将批料在98℃至101℃下保持90分钟。在90分钟结束时,移除任何外热,增加搅拌,并经50分钟均匀加入1973.91份去离子水。在水进入后,经约40分钟加入另外3807.40份去离子水。一旦所有的水进入,便使批料保持30分钟以确保均匀性。这产生了水基分散体,其具有23.1%固体,113.6mg KOH/g树脂的酸值,6.52的pH和~9100厘泊的粘度。

[0306] 对比例5

[0307] 利用单级乳液聚合扩链的水基聚醚-丙烯酸酯共聚物分散体

[0308] 将实施例3中反应器的内容物加热至85℃。在该温度下,经~60分钟加入373.9份甲基丙烯酸丁酯、467.79份甲基丙烯酸乙酯和93.34份丙烯酸丁酯。使用的单体是重量比为40/50/10的甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸乙酯/丙烯酸丁酯,其Fox方程计算Tg为30℃。当单体添加完成时,使用345.56份去离子水将残留的单体混合物冲洗到反应器中。当反应器的内容物在82℃时,加入7.33份苯偶姻和7.33份34%过氧化氢,并用7.59份去离子水冲洗到反应器中。将批料保持2小时,并使温度升至88℃。两小时后,加入2.0份苯偶姻和2.0份34%过氧化氢,并用7.59份去离子水冲洗到反应器中。将批料保持1小时,然后加入2.0份苯偶姻和2.0份34%过氧化氢,并用7.59份去离子水冲洗到反应器中。将批料在温度下保持1小时,然后冷却。这产生了水基分散体,其具有30.8%固体,63.0的酸值,6.42的pH,0.21微米的平均粒度和73秒#4Ford粘度。

[0309] 实施例6

[0310] 利用多级乳液聚合扩链的水基聚醚-丙烯酸酯共聚物分散体以具有降低的聚醚含量

[0311] 向配备有搅拌器、回流冷凝器和热电偶,能够被加热和冷却以及用惰性气体或氮气覆盖或喷射的反应器中加入714.34份实施例5和189.04份去离子水。在搅拌并用惰性气体覆盖容器的条件下,将材料加热至75℃至82℃。在该温度下,加入8.78份甲基丙烯酸丁酯、74.43份甲基丙烯酸乙酯和4.35份丙烯酸丁酯。这是重量比为10/85/5的甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸乙酯/丙烯酸丁酯的单体共混物,其Fox方程计算Tg为51℃。当单体添加完成

时,使用4.52份去离子水将残留的单体混合物冲洗到反应器中。当反应器的内容物在82℃时,加入0.73份苯偶姻和0.73份34%过氧化氢,并用0.76份去离子水冲洗到反应器中。将批料保持2小时,并使温度升至85℃。两小时后,加入0.20份苯偶姻和0.20份34%过氧化氢,并用0.76份去离子水冲洗到反应器中。将批料保持1小时,然后加入0.20份苯偶姻和0.20份34%过氧化氢,并用0.76份去离子水冲洗到反应器中。将批料在温度下保持1小时,然后冷却。这产生了水基分散体,其具有30.7%固体,43.2的酸值,6.48的pH,0.22微米的平均粒度和21秒#4Ford粘度。

[0312] 实施例7-9

[0313] 另外的含有多级胶乳的树脂体系

[0314] 使用实施例6中描述的方法制备三个另外的树脂体系实施例(即,实施例7-9)。类似于实施例6,实施例7-9的树脂体系通过如下来制备:在对比例5的单级胶乳存在下使较高Tg级(“级2”)乳液聚合以产生包含多级胶乳的树脂体系。下表1将这些体系和实施例6与对比例5进行了比较,对比例5仅包含单一乳液聚合级和较高聚醚水平。除非另有说明,否则表1中的量均为重量份。用于制备特定胶乳的水基聚醚-丙烯酸酯共聚物分散体中存在的聚醚聚合物部分和丙烯酸类聚合物部分的权重贡献分别表示为“总聚醚%”和“预制丙烯酸%”。第一乳液聚合级和第二乳液聚合级各自的权重贡献分别被称为“级1%”和“级2%”。聚合的烯属不饱和单体的总百分比(即,预制丙烯酸和单级或多级胶乳的贡献)被报告为“总丙烯酸%”。在实施例6-9中,级1对应于较低Tg乳液聚合级,级2对应于较高Tg的乳液聚合级,较低Tg级在较高Tg级之前乳液聚合。

[0315] 表1

[0316]

	对比例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
总聚醚%	49	35	35	35	35
预制丙烯酸%	21	15	15	15	15
级 1%	30	21.4	21.4	21.4	21.4
级 2%	0	28.6	28.6	28.6	28.6
级 1:级 2 的重量比	100:0	43:57	43:57	43:57	43:57
级 1 单体重量比	EMA 50 BMA 40 BA 10	EMA 50 BMA 40 BA 10	EMA 50 BMA 40 BA 10	EMA 50 BMA 40 BA 10	EMA 50 BMA 40 BA 10
级 1 Tg	30 ℃	30 ℃	30 ℃	30 ℃	30 ℃
级 2 单体重量比	NA	EMA 85 BMA 10 BA 5 MMA 0	EMA 25 BMA 35 BA 5 MMA 35	EMA 10 BMA 30 BA 5 MMA 55	EMA 0 BMA 20 BA 5 MMA 75
级 2 Tg	NA	51 ℃	51 ℃	60 ℃	72 ℃
ΔTg	NA	21 ℃	21 ℃	30 ℃	42 ℃
总丙烯酸%	51	65	65	65	65
固体	30.8%	30.7%	30.5%	30.6%	30.4%
酸值(mg KOH/g 树脂)	63	43.2	43.8	43.3	44.7
pH	6.4	6.5	6.5	6.5	6.5
平均粒度(微米)	0.21	0.22	0.22	0.23	0.23
粘度(#4 Ford)	73″	21″	20″	19″	19″

[0317] 树脂体系实施例10-19

[0318] 另外的含有多级胶乳的树脂体系

[0319] 使用以下方法制备实施例10-19中每一个的树脂体系。所示量是用于制备实施例13的量。剩下的实施例10-12和14-19中使用的每种成分的量与实施例13的量一起示于下表2中。如表2所示,对各个实施例进行了调整,以提供不同的单体比例、不同的聚合物Tg和不同的级2与级1的比例。

[0320] 向配备有搅拌器、回流冷凝器和热电偶,能够被加热和冷却以及用惰性气体或氮气覆盖或喷射的反应器中加入399.5份实施例4的共聚物和114.0份去离子水。在搅拌并用惰性气体覆盖容器的条件下,将混合物加热至81℃。在该温度下,加入16.25份甲基丙烯酸丁酯、16.25份丙烯酸丁酯和9.0份甲基丙烯酸甲酯。这是比例为39/39/22的甲基丙烯酸丁酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯的单体共混物,其Fox方程计算Tg为-2℃。当单体添加完成时,使用31.25份去离子水将残留的单体混合物冲洗到反应器中。当反应器的内容物在82℃时,用35.0份去离子水将0.75份苯偶姻冲洗到反应器中。将批料加热至82℃并加入0.75份34%过氧化氢。将批料保持1小时,并使温度升至88℃。保持1小时后,确定单体向聚合物的转化率为93%。保持另外一小时后,取出样品,向反应器中加入75份去离子水。确定样品具

有95％的单体转化为聚合物。将批料加热至82℃,并加入11.87份甲基丙烯酸丁酯、5.87份丙烯酸丁酯和100.75份甲基丙烯酸甲酯的单体共混物。该共混物具有比例为10/5/85的甲基丙烯酸丁酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯,Fox方程计算Tg为82℃。当单体添加完成时,使用81.25份去离子水将残留的单体混合物冲洗到反应器中。然后加入0.87份苯偶姻和0.87份34％过氧化氢,并用37.0份去离子水冲洗到反应器中。将批料保持1小时后,加入0.12份苯偶姻和0.12份34％过氧化氢,并用7.37份去离子水冲洗到反应器中。将批料在温度下保持90分钟。然后加入0.12份苯偶姻和0.12份34％过氧化氢,并用7.37份去离子水冲洗到反应器中。将批料保持2小时,然后冷却。这产生了含有30.0％固体,酸值为35.8mg KOH/g树脂且平均粒度为0.34微米的材料。

[0321] 下表2比较了实施例10-19的树脂体系的组成构成。除非另有说明,否则表2中的量均为重量份。在表2中,使用与表1中采用的命名法相同的命名法显示聚醚聚合物部分和丙烯酸类聚合物部分的权重贡献。在实施例10-19中,级1对应于较低Tg乳液聚合级,级2对应于较高Tg乳液聚合级,较低Tg级在较高Tg级之前进行乳液聚合。

[0322] 表 2

	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15	Ex. 16	Ex. 17	Ex. 18	Ex. 19
聚醚%	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
预制丙烯酸%	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
级 1%	30	21.4	21.4	30	21.4	25	30	21.4	30	25
级 2%	39.4	48	48	39.4	48	44.4	39.4	48	39.4	44.4
总丙烯酸%	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
级 1:级 2 的重量比	43:57	31:69	31:69	43:57	31:69	36:64	43:57	31:69	43:57	36:64
级 1 单体重量比	BMA 42 MMA 40 BA 18	BMA 72 MMA 10 BA 18	BMA 42 MMA 40 BA 18	BMA 72 MMA 10 BA 18	BMA 72 MMA 10 BA 18	BMA 57 MMA 25 BA 18	BMA 42 MMA 40 BA 18	BMA 42 MMA 40 BA 18	BMA 72 MMA 10 BA 18	BMA 57 MMA 25 BA 18
级 1 Tg	29 °C	9 °C	29 °C	9 °C	9 °C	19 °C	29 °C	29 °C	9 °C	19 °C
级 2 单体重量比	BMA 32 MMA 63 BA 5	BMA 32 MMA 63 BA 5	BMA 10 MMA 85 BA 5	BMA 10 MMA 85 BA 5	BMA 10 MMA 85 BA 5	BMA 20 MMA 75 BA 5	BMA 10 MMA 85 BA 5	BMA 32 MMA 63 BA 5	BMA 32 MMA 63 BA 5	BMA 20 MMA 75 BA 5
级 2 Tg	62 °C	62 °C	82 °C	82 °C	82 °C	72 °C	82 °C	62 °C	62 °C	72 °C
ΔTg	33 °C	53 °C	53 °C	73 °C	73 °C	53 °C	53 °C	33 °C	53 °C	53 °C
固体	39.9%	30.0%	30.2%	30.0%	29.9%	29.7%	29.7%	29.9%	29.9%	29.9%
酸值(mg KOH/ g 树脂)	35.8	35.2	35.0	35.8	35.6	35.0	35.5	35.0	35.0	35.2
平均粒度(微米)	0.32	0.34	0.35	0.34	0.35	0.31	0.32			

[0323] 完成实施例6-9

[0324] 内部喷涂组合物

[0325] 使用对比例5和实施例6-9中的每一个的树脂体系配制内部喷涂饮料罐涂料组合物。所得到的内部喷涂组合物在下表3中表示为“完成(Finish)”实施例6-9,并相较于使用对比例5制备的内部喷涂组合物报告了某些涂层性能特征。特定的完成实施例编号对应于掺入内部喷涂组合物中的所示树脂体系。

[0326] 表3

[0327]

	对比完成例5	完成实施例6	完成实施例7	完成实施例8	完成实施例9
对比例5	63.7	63.8	64.2	64.1	64.5
实施例6	0	63.8	0	0	0
实施例7	0	0	64.2	0	0
实施例8	0	0	0	64.1	0
实施例9	0	0	0	0	64.5
去离子水	30.1	27.4	27.0	27.2	26.8
丁基溶纤剂	2.7	4.1	4.1	4.1	4.1
戊醇	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
丁醇	0	1.1	1.1	1.1	1.1
DMEOA	根据需要	根据需要	根据需要	根据需要	根据需要
配制的非挥发物%	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5
粘度	36”	43”	41”	41”	39”
下落损伤Δ (mA)	0.2	0.4	0.5	0.1	0.1
测量的 Tg(℃)	44/106	45/102	61/103	40/70/102	39/79/103
剥离,%	96	77	87	89	92
柠檬酸发白性SW	10	6	6	6	6

[0328] 对于对比完成例5,观察到了两个Tg值,其中44℃值可归因于单级胶乳,106℃值可归因于聚醚-丙烯酸酯共聚物分散体。

[0329] 如表3所示,还使用实施例10-19中每一个的树脂体系配制了内部喷雾饮料罐涂料组合物。所得的内部喷涂组合物在下表4中表示为“完成”实施例10-19,并报告了某些涂料性能特征。特定的完成实施例编号对应于掺入内部喷涂组合物中的所示树脂体系。

[0330] 表4

[0331]

完成实施例	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
聚合物	65.6	65.4	64.9	65.4	65.6	66.0	66.0	65.6	65.6	65.6
聚醚%	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
丙烯酸%	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
去离子水	23.6	23.8	24.2	23.6	23.6	23.2	23.2	23.6	23.6	23.6
丁基溶纤剂	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
戊醇	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
丁醇	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
DMEOA	根据需要	根据需要	根据需要	根据需要	根据需要	根据需要	根据需要	根据需要	根据需要	根据需要
配制的NV%	18.5	19.0	18.5	18.5	18.5	18.0	18.5	18.5	18.0	19.5
粘度(秒)	62”	55”	52”	37”	38”	39”	41”	41”	41”	57”
下落损伤Δ(mA)	1.5	0.1	68.8	0.2	25	34.6	62.1	24.9	0.4	11.8
测量的Tg(℃)	44/77/101	18/82/102	45/102	13/102	17/101	34/94/103	41/103	46/77/104	17/82/104	30/93/107
剥离%	68	80	97	93	99	91	88	80	74	90
柠檬酸SW发白性	7	6	8	6	8	8	9	9	8	8

[0332] 如表3和表4中包括的涂层性能数据所示,使用多级胶乳使得能够显著降低聚醚聚合物水平,相应地提高丙烯酸类水平,同时保留某些重要的最终用途性能属性。这些属性包括柔韧性(如下落损伤后金属暴露值的变化小所指示),以及与对照(即对比完成例5,与例如完成实施例13进行对比)相当的耐风味剥离性。值得注意的是,虽然对照树脂体系含有49重量%聚醚和51重量%丙烯酸,而完成实施例树脂体系含有20-35重量聚醚%和65-80重量%丙烯酸,但在数个完成实施例中获得了与对照相当的柔韧性。出乎意料地,甚至在许多完成实施例(其树脂体系含有多达80重量%的丙烯酸)中,也获得了良好的柔韧性。该结果是显著的,因为如上所述,在常规丙烯酸体系中在柔韧性和耐风味剥离性之间通常存在折衷,对于不使用苯乙烯制成的丙烯酸类尤为如此。

[0333] 还制备了与实施例10-19的那些类似的另外的多级胶乳体系,但在较高Tg级和较低Tg级中的一个或两个中包含了少量多烯属不饱和单体(例如,1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯)。观察到(数据未示出):包含这种多烯属单体能够改善由树脂体系配制的内部喷涂饮料罐涂料的耐腐蚀性和抗发白性,同时不会对有利的涂层的抗下落损伤性和耐风味剥离性产生负面影响。例如,对于如下树脂体系,观察到这样的有益性质,该树脂体系,相对于用于产生所有乳液聚合级的单体的总重量(例如,用于形成较低Tg级和较高Tg级的单体的总重量),基于多烯属不饱和单体的重量,包含约2.5至约5重量%的多烯属不饱和单体(例如,1,

4-丁二醇二甲基丙烯酸酯)。

[0334] 实施例20

[0335] 利用低分子量表面活性剂制成的梯度Tg胶乳

[0336] 向配备有搅拌器、回流冷凝器和热电偶,能够被加热和冷却以及用惰性气体或氮气覆盖或喷射的反应器中加入318.6份去离子水和9.6份RHODAPON UB(29-30％活性十二烷基硫酸钠,CAS号为68585-47-7,可从Solvay商购)。在搅拌并用惰性气体覆盖容器的条件下,将混合物加热至80℃。在另一容器中,制备52.8份去离子水、4.2份RHODAPONUB、119.4份甲基丙烯酸丁酯、29.9份丙烯酸丁酯、14.9份甲基丙烯酸甲酯和1.7份甲基丙烯酸的混合物。使用的单体是重量比为72/18/9/1的甲基丙烯酸丁酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸,其Fox方程计算Tg为9.6℃。该混合物代表可聚合的单体预乳液1(ME-1)。在第二容器中,制备71.3份去离子水、5.4份RHODAPON UB、21.7份甲基丙烯酸丁酯、10.9份丙烯酸丁酯、171.6份甲基丙烯酸甲酯、19.7份甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)和2.2份甲基丙烯酸的混合物。使用的单体是重量比为10/5/75.2/8.8/1的甲基丙烯酸丁酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯/HEMA/甲基丙烯酸,其Fox方程计算Tg为78.0℃。该混合物代表可聚合的单体预乳液2(ME-2),其HEMA含量利用合适的交联剂(例如酚醛树脂或三聚氰胺树脂)促进膜交联。当反应器温度达到80℃时,加入溶解在50份去离子水中的1.9份过硫酸铵。保持5分钟后,经240分钟将ME-1直接进料到反应器中。同时,经225分钟将ME-2进料到ME-1容器中。240分钟后,使用40份去离子水将ME-1和ME-2容器的剩余内容物冲洗到反应器中。将批料保持另外30分钟,同时冷却至约70℃。一旦批料温度达到约70℃,便加入0.95份叔丁基氢过氧化物在25份去离子水中的溶液,然后立即加入溶解在25份去离子水中的0.43份异抗坏血酸的溶液。将批料在温度下保持30分钟,然后冷却。一旦批料冷却至≤40℃,便加入足量的二甲氨基乙醇以使pH升至约8.0。通过100微米的过滤袋过滤胶乳。所得梯度Tg胶乳应含有约40％固体并具有约8的pH。

[0337] 实施例21

[0338] 利用低分子量表面活性剂制成的梯度Tg胶乳

[0339] 向配备有搅拌器、回流冷凝器和热电偶,能够被加热和冷却以及用惰性气体或氮气覆盖或喷射的反应器中加入318.0份去离子水和10.0份RHODAPON UB。在搅拌并用惰性气体覆盖容器的条件下,将混合物加热至80℃。在另一容器中,制备55.2份去离子水、4.3份RHODAPON UB、125.0份甲基丙烯酸丁酯、31.3份丙烯酸丁酯、11.9份甲基丙烯酸甲酯、3.9份HEMA和1.7份甲基丙烯酸的混合物。使用的单体是重量比为72/18/6.8/2.2/1的甲基丙烯酸丁酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯/HEMA/甲基丙烯酸,其Fox方程计算Tg为8.9℃。该混合物代表可聚合的单体预乳液1(ME-1)。在第二容器中,制备72.2份去离子水、5.7份RHODAPON UB、22.4份甲基丙烯酸丁酯、11.4份丙烯酸丁酯、185.6份甲基丙烯酸甲酯、6.6份HEMA和2.3份甲基丙烯酸的混合物。使用的单体是重量比为10/5/81.2/2.8/1的甲基丙烯酸丁酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯/HEMA/甲基丙烯酸,其Fox方程计算Tg为81.0℃。该混合物代表可聚合的单体预乳液2(ME-2)。当反应器温度达到80℃时,加入溶解在50份去离子水中的2.0份过硫酸铵。保持5分钟后,经240分钟将ME-1直接进料到反应器中。同时,经225分钟将ME-2进料到ME-1容器中。240分钟后,使用40份去离子水将ME-1和ME-2容器的剩余内容物冲洗到反应器中。将批料保持另外30分钟,同时冷却至约70℃。一旦批料温度达到约70℃,便加入

0.97份叔丁基氢过氧化物在25份去离子水中的溶液,然后立即加入溶解在25份去离子水中的0.44份异抗坏血酸的溶液。将批料在温度下保持30分钟,然后冷却。一旦批料冷却至≤40℃,便加入足量的二甲基乙醇胺以使pH升至约8.0。通过100微米的过滤袋过滤胶乳。所得梯度Tg胶乳应含有约40%固体并具有约8的pH。

[0340] 实施例22

[0341] 利用水分散性聚合物表面活性剂制成的梯度Tg胶乳

[0342] 向配备有搅拌器、回流冷凝器和热电偶,能够被加热和冷却以及用惰性气体或氮气覆盖或喷射的反应器中加入399.5份实施例4的共聚物和220.3份去离子水。在搅拌并用惰性气体覆盖容器的条件下,将混合物加热至82℃。在另一容器中,制备65.15份甲基丙烯酸丁酯、16.29份丙烯酸丁酯、9.05份甲基丙烯酸甲酯和0.75份苯偶姻的混合物。使用的单体是重量比为72/18/10的甲基丙烯酸丁酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯,其Fox方程计算Tg为9℃。该混合物代表级1可聚合的单体。在另一个容器中,通过混合1.62份34%过氧化氢和72份去离子水来制备引发剂溶液。在另一个容器中,制备11.87份甲基丙烯酸丁酯、5.87份丙烯酸丁酯、100.75份甲基丙烯酸甲酯和0.87份苯偶姻的混合物。使用的单体是重量比为10/5/85的甲基丙烯酸丁酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯,其Fox方程计算Tg为82℃。该混合物代表级2可聚合的单体。当反应器温度达到81℃时,经240分钟将级1单体混合物和引发剂溶液分别进料到反应器中。同时,经225分钟将级2单体混合物进料到级1单体混合物中。240分钟后,使用81.25份去离子水冲洗级1和级2单体混合物容器,到反应器中。当反应器内容物在82℃时,加入0.12份苯偶姻和0.12份34%过氧化氢,并用7.37份去离子水冲洗到反应器中。将批料保持30分钟并允许其放热。30分钟后,加入0.12份苯偶姻和0.12份34%过氧化氢,并用7.37份去离子水冲洗到反应器中。将批料在温度下保持1小时,然后冷却。得到的梯度Tg胶乳应含有约30%固体,并具有约36mg KOH/g的酸值和0.3微米的平均粒度。

[0343] 在以下实施方式中进一步公开了本发明:

[0344] 1.一种水性涂料组合物,所述组合物包含:

[0345] 具有两个或更多个乳液聚合级的多级聚合物胶乳,其中所述胶乳具有以下

[0346] 之中的一种或两种:(i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃、至少30℃、至少35℃、至少40℃、至少50℃、至少60℃或至少70℃,或(ii)梯度Tg;前提条件是:如果所述胶乳具有(i),则超过50重量%的所述乳液聚合级优选具有至少40℃、至少50℃、至少60℃、至少70℃或至少80℃的

[0347] 计算Tg;和

[0348] 水性载液;

[0349] 其中所述水性涂料组合物是食品或饮料罐涂料组合物。

[0350] 2.一种水性涂料组合物,所述组合物包含:

[0351] 树脂体系,其包括水分散性聚合物和多级聚合物胶乳的两个或更多个乳液

[0352] 聚合级;其中所述水分散性聚合物掺入所述多级聚合物胶乳中,与所述多级聚合物胶乳共混,或两者兼有;并且其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种:(i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃、至少30℃、至少35℃、至少40℃、

[0353] 至少50℃、至少60℃或至少70℃,或(ii)梯度Tg;和

[0354] 水性载液；

[0355] 其中所述水性涂料组合物是食品或饮料罐涂料组合物。

[0356] 3.实施方式2的涂料组合物，其中用于形成所述两个或更多个乳液聚合级的单体在所述水分散性聚合物存在下进行乳液聚合。

[0357] 4.实施方式2或3所述的涂料组合物，其中所述水分散性聚合物包括丙烯酸类聚合物、聚醚聚合物、聚烯烃聚合物、聚酯聚合物、聚氨酯聚合物或其混合物或共聚物。

[0358] 5.一种水性涂料组合物，所述组合物包含：

[0359] 树脂体系，其包括具有两个或更多个乳液聚合级的多级聚合物胶乳，其中

[0360] 所述多级胶乳是通过在水分散性聚合物的水性分散体存在下使烯属不饱和单体乳液聚合而形成的，其中：

[0361] 所述胶乳具有以下之中的一种或两种：(i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg低至少20℃、至少30℃、至少35℃、至少40℃、至少50℃、至少60℃或至少70℃，或(ii)梯度Tg；且

[0362] 所述水分散性聚合物包含聚醚聚合物；和

[0363] 水性载液；

[0364] 其中所述水性涂料组合物是食品或饮料罐涂料组合物。

[0365] 6.实施方式2至5中任一项所述的涂料组合物，前提条件是：如果所述胶乳具有(i)，则超过50重量％的所述乳液聚合级具有至少40℃、至少50℃、至少60℃、至少70℃或至少80℃的计算Tg。

[0366] 7.一种水性涂料组合物，所述组合物包含：

[0367] 包含多级聚合物胶乳的树脂体系，所述多级聚合物胶乳是通过在水分散性

[0368] 聚合物(例如，聚醚聚合物)存在下使在两个或更多个级(例如，较低Tg级和较高Tg级)中的烯属不饱和单体乳液聚合而形成的，其中

[0369] 所述乳液聚合的烯属不饱和单体包含至少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(如丙烯酸正丁酯)

[0370] 和甲基丙烯酸丁酯(如甲基丙烯酸正丁酯)中两种或多种(如两种、

[0371] 三种、四种或五种)；和

[0372] 水性载液；

[0373] 其中所述涂料组合物是食品或饮料罐涂料组合物。

[0374] 8.实施方式2至7中任一项所述的涂料组合物，其中基于用于形成所述乳液聚合级的单体和所述水分散性聚合物的总重量，所述树脂体系包含至少60重量％、至少65重量％、至少70重量％、至少75重量％或至少80重量％的衍生自烯属不饱和单体的单元。

[0375] 9.任一前述实施方式所述的涂料组合物，其中所述较高Tg乳液聚合级具有大于40℃的计算Tg，并且所述较低Tg乳液聚合级具有小于40℃的计算Tg。

[0376] 10.任一前述实施方式所述的涂料组合物，其中所述较高Tg乳液聚合级具有大于45℃的计算Tg，并且所述较低Tg乳液聚合级具有小于35℃的计算Tg。

[0377] 11.任一前述实施方式所述的涂料组合物，其中所述较高Tg乳液聚合级具有大于50℃的计算Tg，并且所述较低Tg乳液聚合级具有小于30℃的计算Tg。

[0378] 12.任一前述实施方式所述的涂料组合物，其中所述较高Tg乳液聚合级具有大于

60℃的计算Tg,并且所述较低Tg乳液聚合级具有小于20℃的计算Tg。

[0379] 13.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述较高Tg乳液聚合级具有大于70℃的计算Tg,并且所述较低Tg乳液聚合级具有小于10℃的计算Tg。

[0380] 14.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述较低Tg乳液聚合级在所述较高Tg乳液聚合级之前进行乳液聚合。

[0381] 15.实施方式1-13中任一项所述的涂料组合物,其中所述较低Tg乳液聚合级在所述较高Tg乳液聚合级之后进行乳液聚合。

[0382] 16.前述实施方式中任一项所述的涂料组合物,其中所述较低Tg乳液聚合级相对于所述较高Tg乳液聚合级的重量比为5:95至95:5、20:80至70:30或25:75至48:52。

[0383] 17.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中用于形成至少一个所述乳液聚合级的单体(在一些实施方式中,用于形成两个或更多个乳液聚合级的单体的集合)包括至少30重量%、至少50重量%、至少70重量%、至少85重量%或至少95重量%(或甚至100重量%)的一种或多种(甲基)丙烯酸酯。

[0384] 18.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中用于形成至少一个所述乳液聚合级的单体(在一些实施方式中,用于形成两个或更多个乳液聚合级的单体的集合)包括至少30重量%、至少50重量%、至少70重量%、至少85重量%或至少95重量%(或甚至100重量%)的一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0385] 19.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中用于形成至少一个所述乳液聚合级的单体(在一些实施方式中,用于形成两个或更多个乳液聚合级的单体的集合)包括至少30重量%、至少50重量%、至少70重量%、至少85重量%或至少95重量%的一种或多种甲基丙烯酸烷基酯。

[0386] 20.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中用于形成至少一个所述乳液聚合级的单体(在一些实施方式中,用于形成两个或更多个乳液聚合级的单体的集合)包括至少30重量%、至少35重量%、至少40重量%、或至少45重量%、或甚至80重量%或更多的一种或多种烯属不饱和单体,所述烯属不饱和单体具有包含至少4个碳原子的线性或支化烃基或脂环族基团。

[0387] 21.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中用于形成至少一个所述乳液聚合级的单体(在一些实施方式中,用于形成两个或更多个乳液聚合级的单体的集合)包括至少20重量%、至少30重量%、至少35重量%、至少40重量%、或甚至80重量%或更多的一种或多种烯属不饱和单体,所述烯属不饱和单体具有包含至少4个碳原子的线性或支化烃基并具有至少3个碳原子的最长链长。

[0388] 22.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中用于形成至少一个所述乳液聚合级的单体(在一些实施方式中,用于形成相应的两个或更多个乳液聚合级中的每一个的单体)包括一种或多种(甲基)丙烯酸C1-C3烷基酯。

[0389] 23.实施方式22所述的涂料组合物,其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸C1-C3烷基酯包括甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯或其组合。

[0390] 24.实施方式20至23中任一项所述的涂料组合物,其中用于形成至少一个所述乳液聚合级的单体(在一些实施方式中,用于形成相应的两个或更多个乳液聚合级中的每一个的单体)包括一种或多种(甲基)丙烯酸C1-C3烷基酯和一种或多种烯属不饱和单体,所述

烯属不饱和单体具有包含至少4个碳原子的线性或支化烃基或脂环族基团。

[0391] 25.实施方式1至6或8至24中任一项所述的涂料组合物,其中用于形成至少一个所述乳液聚合级的单体(在一些实施方式中,用于形成两个或更多个乳液聚合级的单体的集合)包括至少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(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)中的一种或多种(例如,一种、两种、三种、四种或五种)。

[0392] 26.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中用于形成至少一个所述乳液聚合级的单体(在一些实施方式中,用于形成相应的两个或更多个乳液聚合级中的每一个的单体)包括甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯或两者。

[0393] 27.实施方式26所述的涂料组合物,其中用于形成至少一个所述乳液聚合级的单体,在一些实施方式中,用于形成相应的两个或更多个乳液聚合级中的每一个的单体,包括甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸甲酯之一或二者以及甲基丙烯酸正丁酯。

[0394] 28.实施方式27所述的涂料组合物,其中用于形成至少一个所述乳液聚合级的单体,在一些实施方式中,用于形成相应的两个或更多个乳液聚合级中的每一个的单体,还包括丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或丙烯酸正丁酯中的一种或多种。

[0395] 29.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中用于形成至少一个所述乳液聚合级的单体包括多烯属不饱和单体(例如,多烯属不饱和(甲基)丙烯酸酯)。

[0396] 30.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物基本上不含、完全不含或不含双酚A、双酚F和双酚S中的每一种。

[0397] 31.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物不使用卤化单体制备,或基本上不含、完全不含或不含卤化单体。

[0398] 32.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物基本上不含、完全不含或不含苯乙烯,并且任选地还基本上不含、完全不含或不含取代的苯乙烯化合物。

[0399] 33.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述树脂体系(和任选地所述涂料组合物)基本上不含、完全不含或不含乙烯基芳族化合物。

[0400] 34.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中用于形成两个或更多个乳液聚合级的单体的集合的计算Tg为至少0℃、至少20℃、至少30℃、至少40℃或至少50℃。

[0401] 35.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中用于形成所述较低Tg乳液聚合级和所述较高Tg乳液聚合级(和任选的任何另外的任选乳液聚合级)的单体不包括不具有均聚物Tg的任何单体。

[0402] 36.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中基于用于形成所述较低Tg级和所述较高Tg级的单体的总重量,用于形成所述较低Tg乳液聚合级和所述较高Tg乳液聚合级的单体包括少于5重量%,如果有的话,的不具有均聚物Tg的单体。

[0403] 37.实施方式2-36中任一项所述的涂料组合物,其中所述树脂体系实质上由所述水分散性聚合物和两种或更多种乳液聚合的烯属不饱和单体组成。

[0404] 38.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述两个或更多个乳液聚合级实质上由所述较低Tg乳液聚合级和所述较高Tg乳液聚合级组成。

[0405] 39.实施方式2至36中任一项所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物包括一种或多种中和的酸基或碱基。

[0406] 40.实施方式2至39中任一项所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物包括一种或多种衍生自烯属不饱和单体的结构单元,更典型地一种或多种衍生自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的结构单元。

[0407] 41.实施方式40所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物包括一种或多种衍生自酸-或酸酐-官能的烯属不饱和单体的结构单元。

[0408] 42.实施方式39-41中任一项所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物包括一种或多种氨中和的或胺中和的酸或酸酐基团。

[0409] 43.实施方式2-42中任一项所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物与乳液聚合级的重量比小于50:50、小于40:60、小于30:70、小于25:75或者小于20:80。

[0410] 44.实施方式2至43中任一项所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物包含聚醚聚合物,所述聚醚聚合物具有至少60℃、至少70℃、至少80℃或80-110℃的计算Tg。

[0411] 45.实施方式2至44中任一项所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物包含芳族聚醚聚合物。

[0412] 46.实施方式2-45中任一项所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物的数均分子量为至少2000、至少3000或至少4000。

[0413] 47.实施方式2-46中任一项所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物包含有机溶液聚合的聚合物。

[0414] 48.实施方式2-47中任一项所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物包含由包括扩链剂和二环氧化物的反应物形成的聚醚聚合物。

[0415] 49.实施方式48所述的涂料组合物,其中所述二环氧化物包含二元酚的二环氧化物。

[0416] 50.实施方式49所述的涂料组合物,其中所述二元酚包括邻位取代的二元酚。

[0417] 51.实施方式50所述的涂料组合物,其中所述邻位取代的二元酚的二环氧化物包含四甲基双酚F的二环氧化物(例如,四甲基双酚F的二缩水甘油醚)。

[0418] 52.实施方式50所述的涂料组合物,其中所述邻位取代的二元酚的二环氧化物包含2,2'-联苯二酚或具有位于苯酚氧原子邻位的环-环桥联键的其他桥联二元酚的二环氧化物。

[0419] 53.实施方式48所述的涂料组合物,其中所述二环氧化物包含芳族二醇的二环氧化物(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-环丁二醇),脂环族二酸(例如,环丁烷二酸,例如2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二羧酸),或其组合。

[0420] 54.实施方式48至53中任一项所述的涂料组合物,其中所述扩链剂包含二元酚。

[0421] 55.实施方式54所述的涂料组合物,其中所述扩链剂包含二元单酚。

[0422] 56.实施方式55所述的涂料组合物,其中所述二元单酚包括氢醌。

[0423] 57.实施方式54所述的涂料组合物,其中所述扩链剂包含2,2'-联苯二酚或具有位于苯酚氧原子邻位的环-环桥联键的其他桥联二元酚。

[0424] 58.实施方式2至50和53至56中任一项所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物(和任选地所述涂料组合物)基本上不含、完全不含或不含衍生自双酚的任何结构单元。。

[0425] 59.实施方式2-58中任一项所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物包含共聚物,所述共聚物包括聚醚聚合物和乙烯基加成组分二者。

[0426] 60.实施方式59所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物包含聚醚-丙烯酸酯共聚物。

[0427] 61.实施方式59或60所述的涂料组合物,其中所述乙烯基加成组分由包含(i)(甲基)丙烯酸和(ii)(甲基)丙烯酸酯的单体混合物形成。

[0428] 62.实施方式60或61所述的涂料组合物,其中所述聚醚-丙烯酸酯共聚物包含在叔胺存在下与酸-或酸酐-官能丙烯酸酯聚合物反应的环氧乙烷官能的聚醚聚合物的反应产物。

[0429] 63.实施方式60至62中任一项所述的涂料组合物,其中用于形成所述聚醚-丙烯酸酯共聚物的聚醚聚合物占所述聚醚-丙烯酸酯共聚物的30-95重量%。

[0430] 64.实施方式2-63中任一项所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物的酸值为40-200mg KOH/g。

[0431] 65.实施方式2-64中任一项所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物包括仲羟基。

[0432] 66.实施方式2-65中任一项所述的涂料组合物,其中所述水分散性聚合物包括-$CH_2CH(OH)CH_2$-链段。

[0433] 67.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物基本上不含、完全不含或不含双酚A、双酚F和双酚S中的每一种。

[0434] 68.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物具有20-80秒的粘度(Ford杯#2,在25℃下),并且是用于食品或饮料罐的内部喷涂组合物。

[0435] 69.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物当以每罐115mg的干膜重量喷涂在355mL 211号拉伸和压延的铝制饮料罐的内部并在188℃至199℃(在罐圆顶处测量)下固化55秒,在于2%柠檬酸中在压力和121℃下蒸煮之后并使用可得自明尼苏达州圣保罗的3MCompany的SCOTCH 610胶带根据ASTM D 3359-测试方法B测试时,展示出为9或10的较低侧壁粘附性等级值。

[0436] 70.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物当以每罐115mg的干膜重量喷涂在355mL 211号拉伸和压延的铝制饮料罐的内部并在188℃至199℃(在罐圆顶处测量)下固化55秒时,展示出与去离子水的接触角大于约80、更优选大于约85、甚至更优选大于约90。

[0437] 71.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中相对于所述涂料组合物中所述树脂固体的总重量,基于所述水分散性聚合物和所述两个或更多个乳液聚合级的总重量,所述树脂体系占所述涂料组合物的至少10重量%、至少20重量%、至少50重量%、至少75重量%、至少90重量%或至少99重量%。

[0438] 72.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物包含交联剂。

[0439] 73.实施方式72所述的涂料组合物,其中所述交联剂包含酚醛塑料。

[0440] 74.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述水性载液包含至少50重量%的水。

[0441] 75.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物包含5重量%至40

重量%的固体,更典型地10重量%至30重量%的固体,15重量%至25重量%的固体。

[0442] 76.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中基于总树脂固体,所述涂料组合物包含至少50重量%的所述两个或更多个乳液聚合级。

[0443] 77.实施方式2-76中任一项所述的涂料组合物,其中基于所述水分散性聚合物和所述两个或更多个乳液聚合级的总重量,基于总树脂固体,所述涂料组合物包含至少50重量%、至少75重量%、至少90重量%或至少95重量%的所述水分散性聚合物和所述两个或更多个乳液聚合级。

[0444] 78.实施方式2-77中任一项所述的涂料组合物,其中聚合的烯属不饱和单体的总量占所述涂料组合物的总树脂固体的多于50重量%、优选多于60重量%、甚至更优选多于70重量%、最佳地80重量%或更多。

[0445] 79.实施方式78所述的涂料组合物,其中所述较高Tg和较低Tg的乳液聚合单体占所述涂料组合物中存在的聚合的烯属不饱和单体的总量的至少50重量%、至少60重量%、至少75重量%或至少85重量%或更多。

[0446] 80.实施方式2-79中任一项所述的涂料组合物,其中聚合的烯属不饱和单体占水分散性聚合物和聚合的烯属不饱和单体的总重量的至少60重量%、至少65重量%、至少70重量%、至少75重量%或至少80重量%。

[0447] 81.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物当以每罐115mg的涂料重量喷涂在355mL 211号两件式拉伸和压延的铝制饮料罐的内部并在188℃至199℃(在罐圆顶处测量)下固化55秒,按照本文中公开的下落损伤后的金属暴露测试进行测试时,产生小于3.5mA的金属暴露。

[0448] 82.任一前述实施方式所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物当以每罐115mg的涂料重量喷涂在355mL 211号两件式拉伸和压延的铝制饮料罐的内部并在188℃至199℃(在罐圆顶处测量)下固化55秒时,能够通过颈缩和卷边测试,这是通过颈缩后金属暴露的变化小于1.0mA、更优选小于0.1mA、甚至更优选不可测量来指示的。

[0449] 83.一种食品或饮料罐或其部分,其中金属基材的至少一部分上布置有由任一前述实施方式所述的涂料组合物形成的固化涂层。

[0450] 84.实施方式83所述的食品或饮料罐或其部分,其中总平均干涂膜重量为1.0-6.5g/m^2。

[0451] 85.实施方式83或84所述的食品或饮料罐或其部分,其中所述金属基材的平均厚度为125-635微米。

[0452] 86.实施方式82至84中任一项所述的食品或饮料罐或其部分,其中所述涂层是铝制饮料罐的内部食品接触涂层。

[0453] 87.实施方式83-86中任一项所述的食品或饮料罐,其中所述固化涂层展示出与去离子水的接触角大于约80、更优选大于约85、甚至更优选大于约90。

[0454] 88.实施方式83至87中任一项所述的食品或饮料罐,其包含包装的食品或饮料产品。

[0455] 89.一种涂布食品或饮料罐的方法,所述方法包括:在使金属基材形成食品或饮料罐或其部分之前或之后,将实施方式1-82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。

[0456] 90.实施方式89所述的方法,其中将所述涂料组合物喷涂到包括侧壁主体部分和端部部分的罐的内表面上。

[0457] 91.实施方式89或90所述的方法,其中所述罐是铝制饮料罐。

[0458] 92.实施方式1所述的多级聚合物胶乳或实施方式2-81中任一项所述的树脂体系。

[0459] 93.一种制备胶乳分散体的方法,所述胶乳分散体基本上不含、完全不含或不含双酚A、双酚F和双酚S中的每一种,并且还任选地基本上不含、完全不含或不含苯乙烯,所述方法包括:

[0460] 提供水分散性聚合物(例如,任一前述实施方式所述的水分散性聚合物)的水性分散体;和

[0461] 在所述水性分散体存在下使两个或更多个级乳液聚合以形成多级聚合物胶乳,其中所述胶乳具有以下之中的一种或两种:(i)较低Tg乳液聚合级的计算Tg比较高Tg乳液聚合级的计算Tg优选低至少20℃、至少30℃、至少35℃、至少40℃、至少50℃、至少60℃或至少70℃,或(ii)梯度Tg。

[0462] 94.实施方式93所述的方法,其中所述水分散性聚合物包含聚醚聚合物。

[0463] 95.实施方式93所述的方法,其中所述聚醚聚合物包含具有碱中和的酸基、酸中和的碱基或其组合的芳族聚醚聚合物。

[0464] 96.实施方式93至95中任一项所述的方法,其中所述水分散性聚合物与乳液聚合级的重量比小于50:50、小于40:60、小于30:70、小于25:75或小于20:80。

[0465] 97.实施方式93至95中任一项所述的方法,其中聚合的烯属不饱和单体占水分散性聚合物和聚合的烯属不饱和单体的总重量的至少60重量%、至少65重量%、至少70重量%、至少75重量%或至少80重量%。

[0466] 98.实施方式93-97中任一项所述的方法,其中所述较低Tg乳液聚合级在所述较高Tg乳液聚合级之前进行乳液聚合。

[0467] 99.实施方式93-97中任一项所述的方法,其中所述较低Tg乳液聚合级在所述较高Tg乳液聚合级之后进行乳液聚合。

[0468] 100.由实施方式93至99中任一项得到的胶乳分散体。

[0469] 101.任一前述实施方式所述的涂料组合物、罐、方法、聚合物胶乳或胶乳分散体,其中基于用于制备所述胶乳的可聚合单体和烯属不饱和单体组分的总重量,所述乳液聚合的烯属不饱和单体组分、更优选地整个胶乳包含或源自于不超过0.5重量%、更优选不超过0.1重量%的低分子量表面活性剂。

[0470] 102.实施方式1至100中任一项所述的涂料组合物、罐、方法、聚合物胶乳或胶乳分散体,其中所述乳液聚合的烯属不饱和单体组分、更优选地整个胶乳是主要使用或仅使用低分子量表面活性剂获得的。

[0471] 103.任一前述实施方式所述的涂料组合物、罐、方法、聚合物胶乳或胶乳分散体,其中所述乳液聚合的烯属不饱和单体组分、更优选地整个胶乳另外或替代性地在一种或多种可聚合表面活性剂存在下乳液聚合。

[0472] 104.前述权利要求中任一项所述的涂料组合物、罐、方法、聚合物胶乳或胶乳分散体,其中基于用于制备所述胶乳的可聚合单体和烯属不饱和单体组分的总重量,所述乳液聚合的烯属不饱和单体组分、更优选地整个胶乳包含或源自于不超过0.5重量%、更优选不

超过0.1重量%的丙烯酰胺型单体。

[0473] 本文引用的所有专利、专利申请和出版物(包括实施例中使用的原料和成分的材料安全数据表、技术数据表和产品手册)以及电子可用材料的完整公开内容如同单独并入一样以引用方式并入本文中。给出前面的详细描述和实施例仅仅是为了清楚理解。不应从中理解不必要的限制。本发明不限于所示和所述的确切细节,对于本领域技术人员而言明显的变化包括在由实施方式限定的发明内。在一些实施方式中,本文中说明性地公开的发明可以适当地在不存在本文未具体公开的任何要素的情况下实施。