



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103347963 B

(45)授权公告日 2017.05.10

(21)申请号 201280008102.7

(22)申请日 2012.02.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103347963 A

(43)申请公布日 2013.10.09

(30)优先权数据

61/440,085 2011.02.07 US

61/579,072 2011.12.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.08.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/024193 2012.02.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/109278 EN 2012.08.16

(73)专利权人 威士伯采购公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 杰弗里·涅德斯特

理查德·H·伊梵斯

罗伯特·M·奥'布赖恩

凯文·罗马尼奥利

T·霍华德·基利勒

马克·S·范·梅尔

(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 李剑

(51)Int.Cl.

C09D 5/03(2006.01)

C09D 129/10(2006.01)

B05D 1/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 101316706 A,2008.12.03,

审查员 王蔚

权利要求书5页 说明书49页

(54)发明名称

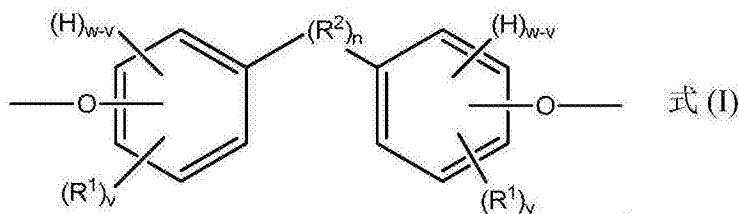
容器和其它制品用涂料组合物和涂布方法

(57)摘要

本发明提供了一种用于涂料组合物的聚合物,优选聚醚聚合物。还提供了包含该聚合物的容器以及用于制备所述容器的方法。本发明进一步提供了包含该聚合物的粉末涂料组合物,其在多种涂层终端应用中具有实用性,包括例如阀门和管道的涂料。

1. 一种粉末涂料组合物,其包含:

基体粉末,所述基体粉末包含含有一个或多个下面式(I)的链段的聚醚聚合物:



其中:

式(I)中所描绘的每对氧原子存在于醚键中;

各个 R^1 独立地为具有至少15道尔顿的原子量的原子或基团;

v 独立地为1到4;

w 为4;式(I)中所描绘的各个亚苯基包含至少一个在相对于所绘氧原子的邻位连接到环上的 R^1 ;

如果存在的话, R^2 为二价基团;

n 为0或1,附加条件是,如果 n 为0,式(I)中所绘的亚苯基可以任选地结合从而形成稠环体系,在这种情况下, w 为3;并且

两个或更多个 R^1 和/或 R^2 基团可以结合以形成一个或多个环状基团,其中所述粉末涂料组合物基本上不含BPA和BADGE,适用于形成粘附性涂层。

2. 权利要求1的粉末涂料组合物,其中,式(I)所绘的各个亚苯基包含在相对于所述醚氧原子的两个邻位连接到环上的 R^1 。

3. 权利要求1或2的粉末涂料组合物,其中,式(I)所绘的各个亚苯基的一个或多个邻位 R^1 各为有机基团。

4. 权利要求3的粉末涂料组合物,其中,所述一个或多个邻位 R^1 独立地包含甲基或乙基基团。

5. 权利要求1的粉末涂料组合物,其中,各个 R^1 均不含卤原子。

6. 权利要求1的粉末涂料组合物,其中,所述聚醚聚合物包含一个或多个衍生自4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)的二缩水甘油醚或其衍生物的式(I)的链段。

7. 权利要求1的粉末涂料组合物,其中, n 为1且所述式(I)的链段具有小于600道尔顿的原子量。

8. 权利要求1的粉末涂料组合物,其中:

n 为1;

R^2 为具有1到10个碳原子的有机基团;并且

式(I)所绘的各个亚苯基的醚氧原子位于相对于 R^2 的对位。

9. 权利要求1的粉末涂料组合物,其中,所述聚醚聚合物包含含有下列成分的反应产物:

含有式(I)链段的多环氧化物,和
多元酚。

10. 权利要求1的粉末涂料组合物,其中,在所述粉末涂料组合物固化之前,所述聚醚聚合物的玻璃化转变温度为至少40℃。

11. 权利要求1的粉末涂料组合物,其中,以总的树脂固体计,所述粉末涂料组合物是包含至少50重量%的所述聚醚聚合物的热固性组合物。

12. 权利要求1的粉末涂料组合物,其中,所述基体粉末的中值粒径为20微米到150微米。

13. 权利要求1的粉末涂料组合物,其中,所述聚醚聚合物的数均分子量为1000到6000。

14. 权利要求1的粉末涂料组合物,其进一步包含交联剂。

15. 权利要求14的粉末涂料组合物,其中,所述交联剂包括酚醛交联剂、取代或未被取代的双氰胺、或其组合。

16. 权利要求1的粉末涂料组合物,其进一步包含固化加速剂。

17. 权利要求1的粉末涂料组合物,其进一步包含流化剂粉末。

18. 一种制品,其包含:

用于输送或储存液体的制品的金属基材;和

设置在所述金属基材的至少一部分上的固化的热固性涂层,其中所述涂层由前面任意一项权利要求的粉末涂料组合物形成。

19. 权利要求18的制品,其中,所述制品是用于输送或储存饮用水的制品。

20. 权利要求19的制品,其中,所述制品是水阀或水接头。

21. 权利要求19或20的制品,其中,所述固化涂层位于意欲与饮用水接触的表面。

22. 一种方法,其包括:

提供金属基材;

用权利要求1-17中任意一项所述的粉末涂料组合物涂覆所述金属基材;并且

在涂覆所述粉末涂料组合物之前、期间或之后,加热所述金属基材,从而由所述粉末涂料组合物形成固化的涂层。

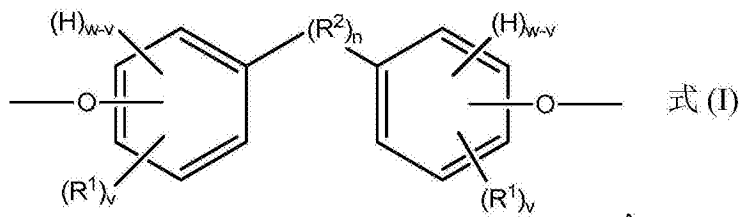
23. 一种制品,所述制品包含:

包装容器,或其一部分,其具有:

金属基材;

涂覆在所述金属基材的至少一部分上的基本上不含双酚A或双酚A的二缩水甘油醚的涂料组合物,所述涂料组合物包含:

含有一个或多个下面式(I)的链段的聚醚聚合物:



其中:

式(I)中所描绘的各个氧原子存在于醚键中;

各个R¹独立地为具有至少15道尔顿的原子量的原子或基团;

v独立地为1到4;

w为4;

式(I)所绘的各个亚苯基包含至少一个在相对于所绘氧原子的邻位连接到环上的R¹

如果存在的话, R^2 优选为二价基团;

n 为 0 或 1, 附加条件是, 如果 n 为 0, 式 (I) 中所绘的亚苯基可以任选地结合从而形成稠环体系, 在这种情况下 w 为 3; 并且

两个或更多个 R^1 和/或 R^2 基团可以结合以形成一个或多个环状基团。

24. 权利要求 23 的制品, 其中, 式 (I) 所绘的各个亚苯基包含在相对于醚氧原子的两个邻位连接到环上的 R^1 。

25. 权利要求 23 或 24 的制品, 其中:

各个在邻位连接到所绘亚苯基的环上的至少一个 R^1 独立地选自有机基团或含硫的基团; 并且

各个 R^1 都不含卤原子。

26. 权利要求 25 的制品, 其中, 各个在邻位连接到所绘亚苯基的环上的至少一个 R^1 独立地为选自甲基、乙基、丙基、丁基或其异构体的基团。

27. 权利要求 23 的制品, 其中, 各个连接到所绘亚苯基的环上的至少一个 R^1 为含有 1 个或 2 个碳原子的有机基团。

28. 权利要求 23 的制品, 其中, 式 (I) 所绘的各个亚苯基的所述醚氧原子位于相对于下列的对位: (i) R^2 或 (ii) 如果 n 为 0 并且 R^2 不存在的话, 环-环共价键。

29. 权利要求 23 的制品, 其中, n 为 1 且式 (I) 的链段具有小于 600 道尔顿的原子量。

30. 权利要求 23 的制品, 其中, n 为 1 且 R^2 为具有 1 到 10 个碳原子的有机基团。

31. 权利要求 23 的制品, 其中, n 为 1 且 R^2 具有结构 $-C(R^7R^8)-$, 其中 R^7 和 R^8 各自独立地为氢原子、卤原子、有机基团、含硫基团或含氮基团, 并且其中 R^7 和 R^8 可以任选地结合以形成环状基团。

32. 权利要求 23 的制品, 其中, 所述聚醚聚合物包含一个或多个衍生自 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)的二缩水甘油醚或其衍生物的式 (I) 的链段。

33. 权利要求 23 的制品, 其中:

$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 链段连接到式 (I) 的所绘的各醚氧原子上;

在所述涂料组合物固化之前, 所述聚醚聚合物的玻璃化转变温度为至少 70°C 。

34. 权利要求 23 的制品, 其中, 所述聚醚聚合物包含多个下面的链段:

$-\text{O}-\text{Ar}-(Y_u-\text{Ar})_t-\text{O}-$

其中:

t 和 u 各为 1;

Y 是分子量小于 500 且包含一个或多个酯键的二价有机基团。

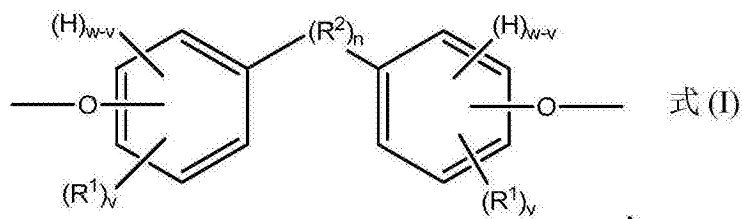
35. 权利要求 23 的制品, 其中, 所述聚醚聚合物包含含有多环氧化物和多元酚的反应物的反应产物。

36. 权利要求 35 的制品, 其中所述多环氧化物包含含有式 (I) 链段的二缩水甘油醚。

37. 权利要求 23 的制品, 其中, 所述包装容器或其一部分是食品或饮料容器或其一部分。

38. 一种涂料组合物, 其包含:

基于所述涂料组合物的总的树脂固体, 至少 10 重量%的数据分子量为至少 2000 的聚醚聚合物, 其中所述聚醚聚合物包含一个或多个下面式 (I) 的链段:



其中：

式 (I) 中所描绘的各个氧原子存在于醚键中；

各个 R^1 独立地为具有至少15道尔顿的原子量除卤素之外的原子或基团；

v 独立地为1到4；

w 为4；

式 (I) 所绘的各个亚苯基包含至少一个这样的 R^1 ，所述 R^1 (i) 选自有机基团或含硫的基团，并且 (ii) 在相对于所绘氧原子的邻位连接到环上；

如果存在的话， R^2 优选为二价基团；

n 为0或1，附加条件是，如果 n 为0，式 (I) 中所绘的亚苯基可以任选地结合从而形成稠环体系，在这种情况下 w 为3；并且

两个或更多个 R^1 和/或 R^2 基团可以结合以形成一个或多个环状基团；和

$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 链段；

液体载剂；

其中所述涂料组合物基本上不含双酚A或双酚A的二缩水甘油醚，并且适用于形成食品或饮料容器或其一部分的食品接触涂层。

39. 权利要求38的涂料组合物，其中，所述聚醚聚合物包含含有下列成分的反应产物：

含有式 (I) 链段的二缩水甘油醚化合物，和

多元酚。

40. 权利要求39的涂料组合物，其中，所述二缩水甘油醚化合物不是遗传毒性的并且衍生自在MCF-7细胞增殖试验中表现出小于-2.0的相对增殖效应对数值的二元酚。

41. 权利要求39的涂料组合物，其中，所述二缩水甘油醚化合物包括：4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)的二缩水甘油醚或其衍生物。

42. 权利要求38-41任意一项的涂料组合物，其中，所述涂料组合物是溶剂基涂料组合物。

43. 权利要求38的涂料组合物，其中，所述涂料组合物是水基涂料组合物。

44. 权利要求38的涂料组合物，其中，所述式 (I) 的链段占所述聚醚聚合物的至少30重量%，这是基于所述聚醚聚合物的重量并且不考虑可以任选连接到所述聚醚聚合物的任何其他低聚物或聚合物。

45. 一种方法，其包括

提供金属基材；

在所述基材的至少一部分涂覆权利要求38-44中任意一项的所述涂料组合物。

46. 权利要求45的方法，其进一步包括：使所述金属基材形成食品或饮料容器或其一部分。

47. 权利要求1的粉末涂料组合物，其中，所述聚醚聚合物包含一个或多个衍生自2,2'-

亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)的二缩水甘油醚或其衍生物的式(I)的链段。

48. 权利要求1的粉末涂料组合物,其中,所述聚醚聚合物包含一个或多个衍生自4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)的二缩水甘油醚或其衍生物的式(I)的链段。

49. 权利要求1的粉末涂料组合物,其中,所述聚醚聚合物包含一个或多个衍生自4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)的二缩水甘油醚或其衍生物的式(I)的链段。

50. 权利要求23的制品,其中,所述聚醚聚合物包含一个或多个衍生自2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)的二缩水甘油醚或其衍生物的式(I)的链段。

51. 权利要求1的制品,其中,所述聚醚聚合物包含一个或多个衍生自4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)的二缩水甘油醚或其衍生物的式(I)的链段。

52. 权利要求1的制品,其中,所述聚醚聚合物包含一个或多个衍生自4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)的二缩水甘油醚或其衍生物的式(I)的链段。

53. 权利要求39的涂料组合物,其中,所述二缩水甘油醚化合物包括:2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)的二缩水甘油醚或其衍生物。

54. 权利要求39的涂料组合物,其中,所述二缩水甘油醚化合物包括:4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)的二缩水甘油醚或其衍生物。

55. 权利要求39的涂料组合物,其中,所述二缩水甘油醚化合物包括:4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)的二缩水甘油醚或其衍生物。

56. 权利要求9的粉末涂料组合物,其中所述多元酚包括氢醌、儿茶酚、对叔丁基儿茶酚、间苯二酚、二羟基萘、二酚及其混合物。

57. 权利要求36的制品,其中所述多元酚包括氢醌、儿茶酚、对叔丁基儿茶酚、间苯二酚、二羟基萘、二酚及其混合物。

58. 权利要求39的涂料组合物,其中所述多元酚包括氢醌、儿茶酚、对叔丁基儿茶酚、间苯二酚、二羟基萘、二酚及其混合物。

59. 权利要求9的粉末涂料组合物,其中所述多元酚包括在相对于酚羟基的环邻位不具有取代基的二元酚。

60. 权利要求36的制品,其中所述多元酚包括在相对于酚羟基的环邻位不具有取代基的二元酚。

61. 权利要求39的涂料组合物,其中所述多元酚包括在相对于酚羟基的环邻位不具有取代基的二元酚。

容器和其它制品用涂料组合物和涂布方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2011年2月7日递交的题名为“COATING COMPOSITIONS FOR CONTAINERS AND OTHER ARTICLES AND METHODS OF COATING”的美国临时申请第61/440,085号和于2011年12月22日递交的题名为“COATING COMPOSITIONS FOR CONTAINERS AND OTHER ARTICLES AND METHODS OF COATING”的美国临时申请第61/579,072号的权益,上述专利申请中的每一篇通过引用全文插入本文。

背景技术

[0003] 众所周知,将涂层涂覆到金属上以延缓或抑制腐蚀。在诸如金属食品和饮料罐的包装容器领域中确实这样。涂层通常涂覆在这样的容器的内部,以防其中的内容物与容器的金属接触。金属和被包装的产品之间的接触可能导致对金属容器的腐蚀,这可能污染被包装的产品。当容器的内容物在化学上具有侵略性质的情况下确实这样。还将保护涂层涂覆到食品和饮料容器的内部,以防在食品的填充线和容器盖之间的容器上部空间中的腐蚀。

[0004] 包装涂层优选应当能够高速涂覆到基材上,并且当被硬化以在这种苛刻的终端应用中以起作用时能够提供各种必要性质。例如,涂层应当对食品接触安全、不会不利地影响被包装食品或饮料产品的味道、对基材具有优异的粘附性、耐染色和其他涂层缺陷(诸如凸出、发白和/或起泡)并且长期耐降解,即使暴露于苛刻条件下也具有上述性质。此外,涂层通常应当能够在容器制造期间保持适当的膜完整性,并且能够耐受产品包装期间容器可能遭受的处理条件。

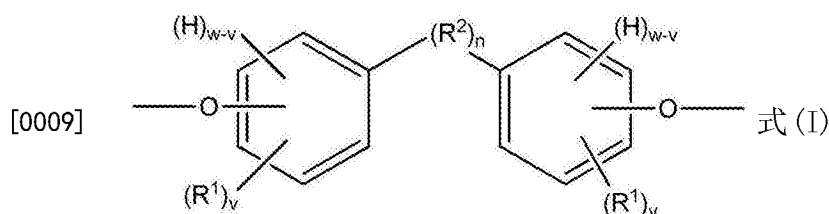
[0005] 各种涂层已被用作内部保护性罐涂层,包括聚氯乙烯基涂层和掺有双酚A(BPA)的环氧基涂层。然而,这些涂层类型中的每种都具有潜在的缺陷。例如,含有聚氯乙烯或相关含卤乙烯基聚合物的材料的回收可能成为问题。人们还希望减少或消除常用于配制与食品接触的环氧涂层中的某些BPA基化合物。

[0006] 市场需要改进的用于涂层诸如包装涂层的粘结剂体系。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种适用于多种应用的聚合物(例如作为涂料组合物的粘结剂聚合物)。该聚合物优选地包含一个或多个具有两个或更多个芳基或杂芳基的链段,其中各个芳基或杂芳基包含连接到环上的氧原子和连接到环上(优选在相对于氧原子的邻位或间位)的取代基(优选“体积大的”取代基)。这种链段的实例为: $-O-Ar-(R^2)_n-Ar-O-$,其中“Ar”表示芳基或杂芳基,优选具有至少一个在相对于所述氧原子的邻位或间位处连接到环上的 R^1 基团,优选属于醚键,并且其中 R^1 、 R^2 和 n 与本文中式(I)中的定义一样。在优选的实施方式中,所述聚合物是聚醚聚合物。

[0008] 在优选的实施方式中,聚合物包含一个或多个链段,甚至更优选包含多个如下面的式(I)的链段:



[0010] 其中：

[0011] • 式 (I) 中所描绘的每对氧原子优选地存在于醚或酯键中，更优选存在于醚键中；

[0012] • 如果存在的话，“H”表示氢原子；

[0013] • 各个 R^1 独立地为优选具有至少15道尔顿的原子量的原子或基团，其中式 (I) 中所描绘的各个亚苯基优选包含至少一个在相对于氧原子的邻位或间位连接到环上的 R^1 ；

[0014] • v 独立地为1到4；

[0015] • w 为4；

[0016] • 如果存在的话， R^2 优选为二价基团；

[0017] • n 为0或1，附加条件是，如果 n 为0，式 (I) 中所绘的亚苯基可以任选地彼此结合从而形成稠环体系（例如取代的萘基），在这种情况下 w 为3，而不是4；并且

[0018] • 两个或更多个 R^1 和/或 R^2 基团可以结合以形成一个或多个环状基团。

[0019] 优选地，式 (I) 的片段包含至少一个能为酚羟基提供立体位阻的 R^1 。更优选地，式 (I) 中所描绘的每个亚苯基都包含至少一个这样的 R^1 基团。优选的 R^1 基团的体积足够大，从而位于相对于酚羟基的邻位或间位（更常见是邻位）时， R^1 基团提供足够的立体位阻，从而减少所述酚羟基的可及性和/或反应性。

[0020] 在优选的实施方式中，以下的一个或两个是真的：(i) 至少一个 R^1 在相对于所绘氧原子的邻位处连接到式 (I) 中所描绘的每个亚苯基，和 (ii) 在相对于所绘氧原子的邻位或间位处连接到环的至少一个 R^1 包含一个或多个碳原子。 R^1 基团的非限制性实例包括具有至少一个碳原子的基团、卤原子、含硫的基团、或优选原子量为至少15道尔顿且优选基本上不与环氧基团反应的任意其他合适的基团。有机基团是目前优选的，不含卤原子的有机基团是特别优选的。

[0021] 尽管本发明的聚合物可以具有任意合适的主链组成，在优选的实施方式中，所述聚合物是聚醚聚合物。

[0022] 优选的，聚合物不含任何由双酚A（“BPA”）或BPA的二缩水甘油醚（“BADGE”）衍生得到的结构单元。

[0023] 在优选的实施方式中，聚合物还包含侧羟基（即，仲羟基），并且更优选地包含一个或多个 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 链段，其优选地衍生自氧杂环丙烷 (oxirane) 并且位于聚合物的主链。

[0024] 本发明还提供了包含本文所述的聚合物（更优选本文所述的聚醚聚合物）的涂料组合物。优选地，涂料组合物包含至少成膜量的聚合物，并且可以任选包含一种或多种额外的聚合物。涂料组合物可用于涂布各种各样的基材，包括作为金属包装容器或其一部分的内表面或外表面涂层。在优选的实施方式中，该涂料组合物可用作食品或饮料容器上的与食品接触的涂料。在优选的实施方式中，所述涂料组合物至少基本上不含活动的BPA和BADGE，更优选地，所述涂料组合物完全不含BPA和BADGE。所述涂料组合物还可以在各种各

样的涂层终端应用中具有实用性,包括例如用于阀门和管件(特别是用于饮用水的阀门和管件)的涂料;用于输送液体的管道(特别是饮用水管道)的涂料;以及用于储液池(特别是饮用水箱,例如螺栓连接的钢制水箱)的涂料。

[0025] 在一个实施方式中,本发明的涂料组合物是优选包含基体粉末的粉末涂料组合物,所述基体粉末至少部分由本发明的聚合物形成。在基体粉末的颗粒中和/或在单独的颗粒中,该涂料组合物可以包含一种或更多种任选的成分。所述任选的成分可以包括例如交联剂、固化加速剂、着色的颜料、填充剂、流动添加剂等。

[0026] 本发明还提供了包装制品,所述包装制品具有在所述制品的一个表面涂覆的本发明的涂料组合物。在一个实施方式中,包装制品是诸如食品或饮料容器的容器,或者是容器的一部分(例如拧下的盖子、饮料罐端部、食品罐端部等),其中所述容器的内表面的至少一部分被本文所述的涂料组合物涂布,该涂料组合物适用于与食品或饮料产品或其他包装产品长时接触。

[0027] 在一个实施方式中,提供了制备容器的方法,所述容器包括本发明的内部与食品接触的涂层。所述方法包括:提供本文所述的涂料组合物,其包含粘结剂聚合物并可选包含液体载剂;并且在将基材形成为容器或容器的一部分之前或之后,将所述涂料组合物涂覆到所述基材的表面的至少一部分上,从而使所述涂料组合物设置在内表面。通常,所述基材是金属基材,然而如果需要的话,所述涂料组合物也可以用于涂布其他基底材料。

[0028] 在一个实施方式中,提供了形成食品或饮料罐或其一部分的方法,该方法包括:将本文所述的涂料组合物涂覆到金属基材上(例如将涂料组合物涂覆到平坦卷材或片材形式的金属基材上),使所述涂料组合物硬化,并且将所述基材形成为食品或饮料罐或其一部分。

[0029] 在某些实施方式中,将基材形成为制品包括,将基材形成罐端或罐身。在某些实施方案中,该制品是两件式拉制食品罐、三件式食品罐、食品罐端、变薄拉深(drawn and ironed)食品或饮料罐、饮料罐端、拧下的盖子等。合适的金属基材包括例如钢或铝。

[0030] 在某些实施方式中,提供了一种包装容器,其具有(a)设置在容器的内表面或外表面的至少一部分上的本发明的涂料组合物和(b)其中所包装的产品,例如食品、饮料、化妆品或药品。

[0031] 本发明的上述发明内容并不意欲描述本发明中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地以例子形式表示说明性实施方式。在整篇申请中的多处,通过一系列实施例提供了指导,这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实例中,所述列举仅作为代表性组,不应解释为穷举。除非另有说明,本文所包含的结构示意并非旨在指示任何特定的立体化学构型,并意在包含所有的立体异构体。

[0032] 定义

[0033] 本文使用的术语“有机基团”是指,被烃基(具有除碳和氢之外的任选元素,诸如氧、氮、硫和硅),其被分类为脂族基团、环状基团或脂族基团和环状基团的组合(例如烷基和芳基基团)。术语“环状基团”是指,闭环有机基团,其被分类为脂环族基团或芳族基团,这二者都可以包含杂原子。术语“脂环族基团”是指,性质与脂族基团的那些性质类似的环状烃基团。

[0034] 术语“芳基基团”(例如亚芳基基团)是指封闭的芳族环或环系,例如亚苯基、亚萘

基、亚联苯基、亚苐基和茛基,以及亚杂芳基基团(即,环中的一个或多个原子是除碳以外的元素(例如氮、氧、硫等)的封闭的芳族或类芳族环烃或环系)。适合的杂芳基基团包括呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、吡咯基、异吡咯基、三唑基、吡咯基、四唑基、咪唑基、吡唑基、噁唑基、噻唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、呋喃基、苯并噁唑基、噻吩基、苯并咪唑基、喹啉基、苯并噻唑基、茶啉基、异噁唑基、异噻唑基、嘌呤基、喹啉基、吡啶基、1-氧桥吡啶基、哒嗪基、三嗪基、四嗪基、噁二唑基、噻二唑基等。当这些基团是二价时,通常将它们称为“亚芳基”或“亚杂芳基”基团(例如,亚呋喃基、亚吡啶基等)。

[0035] 可以相同或不同的基团被称作“独立地”为某物。

[0036] 预期在本发明化合物的有机基团上会有取代。为了简化本申请通篇中使用的某些术语的讨论和陈述,术语“基团”和“片段”被用于区分允许取代或可以被取代的化学实体与不允许取代或不可被取代的化学实体。因此,使用术语“基团”描述化学取代基时,所描述的化学材料包括未经取代的基团和下述基团,所述基团例如在链中具有O、N、Si或S原子(如在烷氧基中)以及具有羰基或其他常规取代。使用术语“片段”描述化合物或取代基时,仅旨在包括未经取代的化学材料。例如,短语“烷基基团”旨在不仅包括纯开链饱和烃烷基取代基(例如甲基、乙基、丙基、叔丁基等等),而且包括还带有本领域已知的其他取代基(例如羟基、烷氧基、烷基磺酰基、卤素原子、氰基、硝基、氨基、羧基等等)的烷基取代基。因此,“烷基基团”包括醚基、卤代烷基、硝基烷基、羧基烷基、羟基烷基、磺基烷基等等。另一方面,短语“烷基片段”仅限于包括纯开链饱和烃烷基取代基,例如甲基、乙基、丙基、叔丁基等等。本文中使用的术语“基团”意欲记载具体的片段以及记载更广种类的包含该片段的被取代的和未被取代的结构。

[0037] 本文中使用的术语“多元酚”广义指,这样的化合物,该化合物一个或多个芳基或杂芳基基团(更常见一个或多个亚苯基基团)和至少两个连接到同一或不同芳基或杂芳基环上的羟基。因此,例如氢醌和4,4'-联苯酚被认为是多元酚。本文中使用的多元酚通常具有6个在芳基环中的碳原子,但是预期可以使用具有其他大小的环的芳基或杂芳基。

[0038] 本文中使用的术语“亚苯基”是指,可以具有任意取代基团(包括例如氢原子、卤素、烃基团、氧原子、羟基基团等)的六碳原子芳基环(例如苯基团)。因此,例如如下芳基基团是亚苯基环: $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}-$ 。此外,例如亚萘基基团中的每个芳基环都是亚苯基环。

[0039] 术语“基本上不含”某种活动化合物(mobile compound)是指,本发明的聚合物和/或组合物包含小于100份每百万(ppm)的所述活动化合物。术语“本质上不含”某种活动化合物是指,本发明的聚合物和/或组合物包含小于5份每百万(ppm)所述活动化合物。术语“完全不含”某种活动化合物是指,本发明的聚合物和/或组合物包含小于20份每十亿(ppb)所述活动化合物。

[0040] 术语“活动”是指,当涂层(通常 $\sim 1\text{mg}/\text{cm}^2$)在某一组限定的条件(取决于终端应用)下暴露于测试介质时,化合物可被从固化的涂层中提取出来。这样的测试条件的实例是将固化的涂层在25℃下暴露于HPLC-级乙腈长达24小时。如果上述短语不是针对术语“活动”使用的(例如“基本上不含BPA”),那么本发明的聚合物和/或组合物包含小于上述量的化合物,无论该化合物在涂层中是活动的还是被结合到涂层的组成部分上。

[0041] 术语“雌激素活性(estrogenic activity)”是指,化合物通过与内源性雌激素受

体(通常是内源性人雌激素受体)的相互作用模仿类激素活性的能力。

[0042] 术语“食品接触表面”是指,与食品或饮料产品接触或意欲与食品或饮料产品接触的容器的基材表面(通常是食品或饮料容器的内表面)。作为实例,食品或饮料容器或其一部分的金属基材的内表面是与食品接触的表面,即便该内部金属表面被聚合物涂料组合物涂布了。

[0043] 术语“交联剂”是指,能够在多个聚合物之间或相同聚合物的不同区域之间形成共价链接键的分子。

[0044] 当在“涂层涂覆在表面或基材上”这样的上下文中使用时,术语“在……上”包括涂层直接地或间接地涂覆到表面或基材上。因此,例如涂层涂覆到基材上的底漆层上相当于涂层涂覆在基材上。

[0045] 除非另有声明,术语“聚合物”包括均聚物和共聚物(即两种或更多种不同单体的聚合物)。类似地,除非另有声明,使用指明聚合物种类的术语(例如聚醚)意欲包括均聚物和共聚物(例如醚-酯共聚物)。

[0046] 在说明书和权利要求中出现术语“包括”及其变体时,这些术语不具有限定含义。

[0047] 术语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些益处的本发明实施方式。然而,在相同或其他情况下,其他实施方式也可能是优选的。另外,一个或多个优选的实施方式的叙述不意味着其他实施方式是不可用的,也不旨在将其他实施方式排除在本发明范围外。

[0048] 在本文中使用时,“一种(a,an)”、“该(the)”、“至少一种”和“一种或多种”可互换使用。因此,例如包含“一种”聚醚的涂料组合物可以被解释为表示该涂料组合物包含“一种或多种”聚醚。

[0049] 在本文中,通过端点对数值范围的陈述包括该范围内包含的所有数字(例如1到5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等等)。另外,一个区间的公开包括较宽区间内包括的所有子区间的公开(例如1到5公开了1到4、1.5到4.5、4到5等等)。

具体实施方式

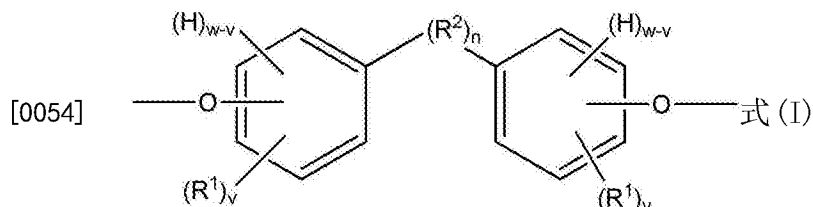
[0050] 一方面,本发明提供了一种包含聚合物(更优选粘结剂聚合物,甚至更优选聚醚粘结剂聚合物)的涂料组合物。虽然随后的讨论主要集中于涂层的终端应用,可以预期的是本发明的聚合物及其中间体,在多种其他最终应用中可以具有实用性,例如,在粘合剂或复合材料中。

[0051] 优选地,本发明的涂料组合物包含至少成膜量的本文所述的聚合物。除了聚合物之外,该涂料组合物还可以包含一种或多种任选的成分,例如交联剂、液体载剂、及任意其他合适的任选的添加剂。虽然可以使用任何合适的固化机理,但热固性涂料组合物是优选的。此外,虽然目前优选包含液体载剂的涂料组合物,但预期本发明的聚合物在固体涂料应用技术中具有实用性,例如粉末涂料。

[0052] 本发明的涂料组合物可以在多种涂层终端应用中具有实用性,特别是在包装涂层终端应用。本发明优选的涂料组合物表现出了卓越的涂层属性的优异组合,如良好的柔韧性、良好的基材粘附性、良好的耐化学性和腐蚀防护、良好的加工性能、以及光滑和规则的涂层外观(没有气泡和其他涂覆相关的缺陷)。在优选的实施方式中,涂料组合物适合用于

作为粘附性包装涂层,更优选作为食品或饮料容器的内表面和/或外表面上的粘结涂层。因此,在优选的实施方式中,涂料组合物适合作为食品接触涂层。还预期,该涂料组合物可以在化妆品包装或医用包装涂层终端应用中具有实用性,特别是作为药物接触的涂层(例如,计量剂量吸入器(通常被称为“MDI”容器)的内涂层)。还预期,该涂料组合物在其中经涂布的基材与体液接触的涂层应用中具有实用性,例如作为血瓶的内涂层。

[0053] 在优选的实施方式中,本发明的聚合物,优选聚醚聚合物,包含一个或多个下面的式(I)的链段:



[0055] 其中:

[0056] • 式(I)中所描绘的每对氧原子优选地存在于醚或酯键中,更优选存在于醚键中;

[0057] • 如果存在的话,“H”表示氢原子;

[0058] • 各个R¹独立地为优选具有至少15道尔顿的原子量的原子或基团,其优选地基本上不与环氧基反应;

[0059] • v独立地为1到4;

[0060] • w为4;

[0061] • 式(I)中所描绘的各个亚苯基包含至少一个优选在相对于氧原子的邻位或间位连接到环上的R¹;

[0062] • 如果存在的话,R²优选为二价基团;

[0063] • n为0或1,附加条件是,如果n为0,式(I)中所绘的亚苯基可以任选地彼此结合从而形成稠环体系(例如取代的萘基),在这种情况下w为3,而不是4;并且

[0064] • 两个或更多个R¹和/或R²基团可以结合以形成一个或多个环状基团。

[0065] 在优选的实施方式中,如果存在的话,各个R¹和R²都优选在小于约200℃的温度下不与氧杂环丙烷基团反应。

[0066] 在上述的式(I)中,链段包含一对亚苯基(并且可以任选地包含一个或多个额外的亚苯基或其他芳基或杂芳基)。虽然具有6碳芳族环的芳基是目前优选的,但预期,任何其他合适的芳基或杂芳基可以用来替代式(I)所述的亚苯基。如上面的式(I)所描述,各个亚苯基的取代基(即,-O-,H-,R¹和R²)可以位于与另一个环相对的环的任意位置,尽管在优选的实施方式中,至少一个R¹位于与氧原子紧邻的环上。在其他实施方式(其中其他芳基或杂亚芳基被用来替代式(I)所述的亚苯基),预期这同样适用于所述其他芳基或杂亚芳基的取代基。

[0067] 在优选的实施方式中,R¹在与所述氧原子连接到其上的碳原子紧邻的碳原子处连接到亚苯基环上。换句话说,R¹优选位于环上相对于氧原子的邻位。在一些实施方式中,R¹位于紧邻氧的各侧。即,在一些实施方式中,R¹位于环上相对于氧原子的各个邻位。尽管不希望受任何理论的束缚,但我们认为一个或多个R¹位于相对于式(I)中所绘的氧原子的邻位可能是有利的,例如在用于制备式(I)所绘的链段的单体没有完全反应进入聚合物的情况

下。该未反应的单体可能会潜在地从包含所述聚合物的固化的涂料组合中迁移出来。下面更详细讨论了在某些潜在的迁移中 R^1 没有明显的雌激素活性的好处。

[0068] 尽管不想束缚于任何理论,但我们认为,与在各邻位具有氢原子的类似的多元酚化合物相比,如果各芳环上存在的一个或多个羟基基团(典型地,酚羟基基团)受到芳环上一个或多个其他取代基的空间位阻,那么该多元酚化合物是不太可能表现出明显的雌激素活性。我们认为,可能优选的是:取代基位于相对于上述羟基的各邻位,以提供最佳的空间效应来减少羟基的可及性和/或反应性。优选取代基位于一个或两个邻位,与此同时,位于一个或两个间位的体积足够大的取代基也可以提供预期效应。

[0069] 优选的 R^1 基团是体积足够大的,从而为上述羟基提供合适的空间位阻水平以实现预期效应。为了避免任何含糊, R^1 基团中所用的术语“基团”是指两个单原子(例如,卤原子)或分子(即,两个或更多个原子)。一个或多个 R^1 基团的最佳的化学组成、大小、和/或结构(例如,线性、支化等等)可取决于多种因素,包括例如 R^1 基团在芳基上的位置。

[0070] 优选的式(I)的链段包含一个或多个原子量为至少15道尔顿的 R^1 基团。在一些实施方式中,式(I)的链段包含一个或多个原子量优选为至少25、至少40、或至少50的 R^1 基团。 R^1 的最大合适尺寸没有特别限制,常见地小于500道尔顿,更常见小于100道尔顿,甚至更常见小于60道尔顿。 R^1 基团的非限制性实例包括具有至少一个碳原子的基团(例如有机基团)、卤原子、含硫的基团、或优选基本上不与环氧基反应的任何其他合适的基团。

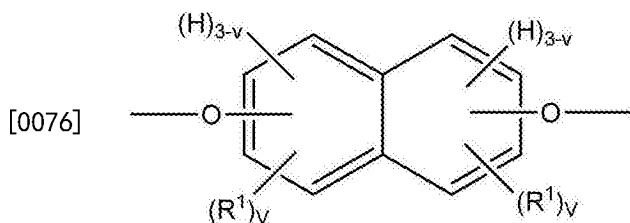
[0071] 在目前优选的实施方式中,各亚苯基的一个或多个 R^1 基团包含至少一个碳原子、更优选1-10个碳原子、甚至更优选1-4个碳原子。 R^1 常见为饱和或不饱和的烃基,更常见为饱和的,其除了碳和氢原子之外可以任选包含一个或多个杂原子(例如N、O、S、Si、卤原子等)。合适的烃基的实例可以包括取代或未被取代的:烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基等,包括其异构体)、烯基、炔基、脂环基、芳基或其组合。

[0072] 在某些优选的实施方式中,式(I)所绘的各亚苯基包括至少一个烷基 R^1 基团。如上所述,可以使用任何合适的异构体。因此,例如可以使用线性丁基或支化的异构体,例如异丁基或叔丁基。在一个实施方式中,叔丁基基团(更优选叔丁基片段)是优选的 R^1 基团。

[0073] 如之前所述,预期 R^1 可以包含一个或多个环状基团。此外, R^1 可以与一个或多个其他 R^1 基团和/或 R^2 形成环状或多环基团。

[0074] 在一些实施方式中,式(I)中所绘的一个或两个亚苯基包含位于氧的邻位的 R^1 是卤原子,更优选较高分子量的卤,例如溴或碘。然而,在优选的实施方式中,式(I)的链段不含任何卤原子。此外,在目前优选的实施方式中,包含一个或多个式(I)的链段的聚合物优选不含卤原子。

[0075] R^2 存在或不存在于式(I)的链段之中,取决于 n 为0或1。当 R^2 不存在时,(i)一个亚苯基环的碳原子共价连接到另一个亚苯基环的碳原子(当 w 为4时出现这种情况),或者(ii)式(I)所绘的多个亚苯基结合形成稠环(当 w 为3并且两个亚苯基如此稠合时出现这种情况)。在一些实施方式中, R^2 (或如果 R^2 不存在时,环-环共价键)优选连接到至少一个、更优选至少两个相对于式(I)所绘氧原子的对位(即,1,4位置)的亚苯基。下面描绘了式(I)的链段的实施方式,其中 n 为0并且 $w=3$,使得两个亚苯基结合形成萘基:



[0077] R^2 可以是任意合适的二价基团,包括例如含碳的基团(可以任选地包含杂原子,例如N、O、S、Si、卤原子等)、含硫的基团(包括例如硫原子)、含氧的基团(包括例如氧原子、酮基等)、含氮的基团、及其组合。在优选的实施方式中, R^2 存在并常见为含有小于15个碳原子、更常见含有1-10碳原子的有机基团。常见地, R^2 为饱和或不饱和的烃基,更常见为饱和的烷基。在一些实施方式中, R^2 可以包含一个或多个环状基团(可以是芳族或脂环族的,并且可以任选地包含杂原子)。可以存在一个或多个任选的 R^2 的环状基团,例如(i)在连接式(I)所绘的两个亚苯基的链中和/或(ii)在连接两个亚苯基的链所连的侧基上。

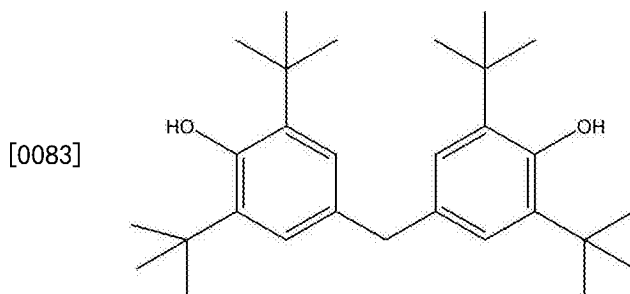
[0078] 如果存在的话,式(I)的 R^2 基团的原子量可以为任何合适的原子量,然而在优选的实施方式中, R^2 具有小于约500道尔顿、更优选约小于200道尔顿、甚至更优选小于约150道尔顿、最佳小于约100道尔顿的原子量。

[0079] 在一些实施方式中, R^2 包含连接到式(I)所绘的各亚苯基的碳原子的碳原子。例如 R^2 可以具有结构式 $-C(R^7R^8)-$,其中 R^7 和 R^8 各自独立地为氢原子、卤原子、有机基团、含硫基团、含氮基团、及优选基本上不与环氧基反应的任何其他合适的基团,并且其中 R^7 和 R^8 可以任选地结合以形成环状基团。在一个实施方式中, R^2 是二价的亚甲基(即, $-\text{CH}_2-$)。

[0080] 式(I)所绘的亚苯基环的氧原子可以位于环上相对于 R^2 (或如果 R^2 不存在的话,相对于其他亚苯基环)的任何位置。在一些实施方式中,氧原子(优选醚氧)和 R^2 位于相互的对基位置。

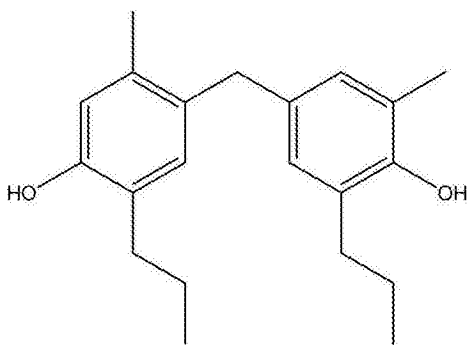
[0081] 式(I)的链段可以是任何合适的尺寸。常见地,式(I)的链段的原子量小于1000、优选小于600、更优选小于400道尔顿。更常见地,式(I)的链段的原子量为约250到约400道尔顿。

[0082] 在优选的实施方式中,式(I)的取代亚苯基是相互对称的。除非另有说明,取代的亚苯基优选由相同的苯酚化合物形成,从而在各环相同的环位置上形成相同的取代基。下面提供了具有对称的亚苯基化合物的实例。



[0084] 下面提供了具有不对称的亚苯基的化合物的实例,其中甲基在一个环的间位,在另一个环的邻位。

[0085]



[0086] 在优选的实施方式中,本发明的聚合物包含多个式(I)的链段,其优选地分散在整个聚合物骨架,更优选分散在整个聚醚骨架。在优选的实施方式中,式(I)的链段构成聚合物整个质量的基本部分。常见地,式(I)的链段占聚合物的至少10重量% (“wt-%”)、优选至少30wt-%、更优选至少40wt-%、甚至更优选至少50wt-%、最优至少55wt-%。

[0087] 式(I)的链段在本发明聚合物中的重量百分比在某些情况下可以低于上述量,甚至可以大大低于。作为例子,式(I)的链段的浓度在本发明的聚合物(优选聚醚聚合物)包含大分子量的附加组分的情况下可以在上述范围以外,例如,在聚合物是诸如含丙烯酸共聚物(例如通过将丙烯酸接枝到本发明的聚醚聚合物上形成的丙烯酸-聚醚共聚物)等的共聚物的情况下可以出现这种情况。在这样的实施方式中,存在于聚合物中的式(I)的链段的重量百分比如上所述(即, $\geq 10\text{wt}\%$, $\geq 30\text{wt}\%$, $\geq 40\text{wt}\%$, $\geq 50\text{wt}\%$, $\geq 55\text{wt}\%$),其是基于式(I)的链段相对于聚合物的总聚醚分数(同时并不考虑非聚醚部分如丙烯酸部分的总重量)的重量百分比。一般而言,聚合物的总聚醚分数可以基于掺入聚合物中的多环氧化物和多元酚反应物(例如多元单酚和/或二酚)的总重量来计算。

[0088] 根据特定的实施方式,本发明的聚合物可以是无定形的或半结品的。

[0089] 如果希望,聚合物可以包含分支。然而,在优选的实施方式中,本发明的聚合物是线性或基本上线性的聚合物。

[0090] 如果希望,聚合物的骨架除了醚键(linkage)以外(即在该醚键之外或替代该醚键)还可以包含逐步增长的键(例如缩合键),例如酰胺键、碳酸酯键、酯键、脲键、氨基甲酸酯键等等。因此,例如在一些实施方式中,骨架可以包含酯键和醚键。

[0091] 本发明的聚合物优选包含羟基。在优选的实施方式中,聚合物包含多个连接到骨架的羟基。在优选的实施方式中,聚合物骨架的聚醚部分包含遍布于其中的仲羟基。优选的仲羟基存在于 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 链段中,该链段优选由氧杂环丙烷基团衍生得到。例如,这样的链段可以经由氧杂环丙烷基团和羟基基团(更优选多元酚的羟基基团)的反应形成。在一些实施方式中, $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 链段连接到优选的式(I)的链段的各醚氧原子上。

[0092] 本发明的聚合物可以包含任意适当的末端基团,所述末端基团包括例如环氧基团和/或羟基基团(例如与末端芳基或杂芳基环连接的羟基基团)

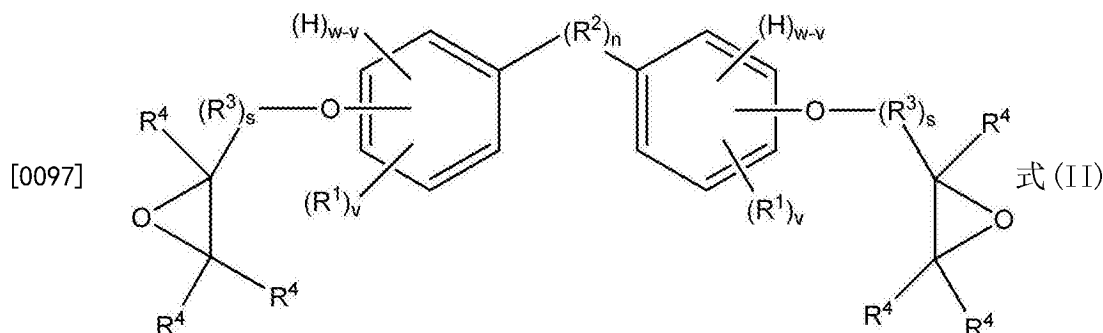
[0093] 在优选的实施方式中,使用包含至少一种多环氧化物(更常见至少一种二环氧化物)的反应物形成本发明的聚合物。尽管任意合适的成分可用于形成该聚合物,但在目前优选的实施方式中,聚合物是通过包含下列成分的反应形成:(a)一种或多种多环氧化物,更优选一种或多种二环氧化物,和(b)一种或多种多羟基化合物,更优选一种或多种多元酚,甚至更优选一种或多种二元酚。优选地,该聚合物由包含带有一个或多个“阻碍的”芳基或杂芳基、更优选一个或多个“阻碍的”如本文所述的(例如如式(I)所描绘的)亚苯基的二

环氧化物的成分衍生得到。

[0094] 尽管预期式 (I) 的链段可以使用除多环氧化物之外的成分引入聚合物中,但在优选的实施方式中,一些或所有式 (I) 的链段都使用多环氧化物、更优选二环氧化物引入聚合物中。使用任意合适的扩链剂或扩链剂的组合,可以使多环氧化物升级 (upgrade) 形成合适分子量的粘结剂聚合物,更优选聚醚粘结剂聚合物。如上面所讨论,多元酚,特别是二元酚是优选的扩链剂。其他合适的扩链剂的实例可以包括多元酸 (特别是二元酸) 或既有酚羟基又有羧基的酚化合物 (例如对羟基苯甲酸和/或对羟基苯乙酸)。所述反应的条件通常是使用本领域技术人员已知的或实施例部分所列举的标准条件实施。

[0095] 多环氧化合物的环氧基 (通常也被称为“氧杂环丙烷”基团) 可以通过任意合适的键 (例如含醚的键或含酯的键) 连接到该化合物上。多元酚的缩水甘油基醚和多元酚的缩水甘油酯是优选的多环氧化物,二缩水甘油醚是特别优选的。

[0096] 用于将式 (I) 的链段引入本发明的聚合物中的优选的多环氧化物是下面的式 (II) 所描绘的:



[0098] 其中:

[0099] • R^1 、 R^2 、 n 、 v 和 w 如上面的式 (I) 所述;

[0100] • 式 (II) 所描绘的各个亚苯基都包含至少一个 R^1 , R^1 优选在与氧原子紧邻位置处 (即, 邻位) 连接到环上;

[0101] • s 为 0 到 1, 更优选为 1;

[0102] • 如果存在的话, R^3 是二价基团, 更优选二价有机基团; 并且

[0103] • 优选地, 各个 R^4 独立地为氢原子、卤原子或可以包含一个或多个杂原子的烃基, 更优选各个 R^4 为氢原子。

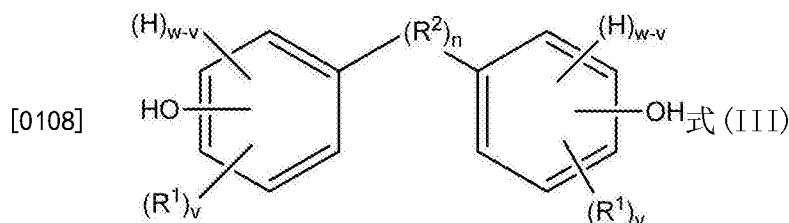
[0104] 常见地, R^3 为烃基, 其可以任选地包含一个或多个杂原子。优选的烃基包括具有 1 到 4 个碳原子的基团, 其中亚甲基是特别优选的。在一些实施方式中, R^3 包括羰基。在一个这样实施方式中, R^3 包括连接在式 (II) 所绘氧原子的羰基 (即, 在酯键中)。

[0105] 在目前优选的实施方式中, R^4 是氢原子。

[0106] 优选的式 (II) 的多环氧化物是非诱变的。一种用于评估诱变性的有用的测试是哺乳动物体内试验, 其被称为体内碱性单细胞凝胶电泳试验 (亦被称为“彗星”试验)。该方法如下所示: Tice, R.R. “The single cell gel/comet assay: a microgel electrophoretic technique for the detection of DNA damage and repair in individual cells.” *Environmental Mutagenesis*. Eds. Phillips, D.H and Venitt, S. Bios Scientific, Oxford, UD, 1995, pp. 315-339。彗星试验的阴性测试结果表明了, 化合物是无诱变性的。

[0107] 在一些实施方式中, 式 (II) 的多环氧化物是通过二酚化合物的环氧化反应 (例如

使用表氯醇或任意其他合适的材料通过缩合反应)形成的。所示二酚化合物是下面式(III)所绘的,其中 R^1 、 R^2 、 n 、 v 和 w 如式I所述:



[0109] 优选的式(III)的化合物没有显示出明显的雌激素活性。在能胜任的人体外雌激素受体试验中,优选的明显非雌激素性化合物表现出一定程度的雌激素激动剂活性,小于染料木黄酮在该试验中所表现出的活性,更优选小于4,4'-(丙烷-2,2-二基)二酚在该试验中所表现出的活性。业已发现,诸如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'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)和4,4'-(乙烷-1,2-二基)双(2,6-二甲基苯酚)的化合物在合适的体外试验中没有表现出明显的雌激素活性,已知该结果与MCF-7细胞增殖试验("MCF-7试验")的结果直接相关(通过共同的参考化合物的分析)。MCF-7试验是用于评估多元酚化合物是否是明显非雌激素性的有用的测试。MCF-7试验使用MCF-7WS8细胞来衡量物质是否以及在何种程度上通过雌激素受体(ER)介导的途径诱导细胞增殖。在NICEATM Pre-Screen Evaluation of the In Vitro Endocrine Disruptor Assay, National Toxicology Program Interagency Center for the Evaluation of Alternative Toxicological Methods (NICEATM)中一般性地描述了该方法。明显非雌激素性的多元酚的实例包括使用MCF-7试验表现出如下对数值(基底为10)的相对增殖效应("RPE"):小于约-2.0、更优选小于约-3.0、甚至更优选小于约-4.0。在上述MCF-7参考文献中明确规定的RPE是在MCF-7试验中通过所测试的化合物得到的最高细胞产率与在MCF-7试验中通过17-β雌二醇得到的细胞产率之比乘以100。下面提供的表格包括各种式(III)的多羟基化合物及其在MCF-7试验中预期的对数RPE值。

[0110]

式(III)的多羟基化合物	参考化合物	Log RPE
	17β-雌二醇	2.00
	染料木黄酮	-1.85
4,4'-(丙烷-2,2-二基)双(2,6-二甲基苯酚)		-2.2
4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)		约-4
4,4'-(乙烷-1,2-二基)双(2,6-二甲基苯酚)		在-2到-3的范围内
4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)		在-3到-5的范围内
4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)		在-3.5到-5的范围内
2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)		在-4到-5的范围内
4,4'-(乙烷-1,2-二基)双(2,6-二甲基苯酚)		在-4到-5的范围内
四溴双酚-A*		小于-5

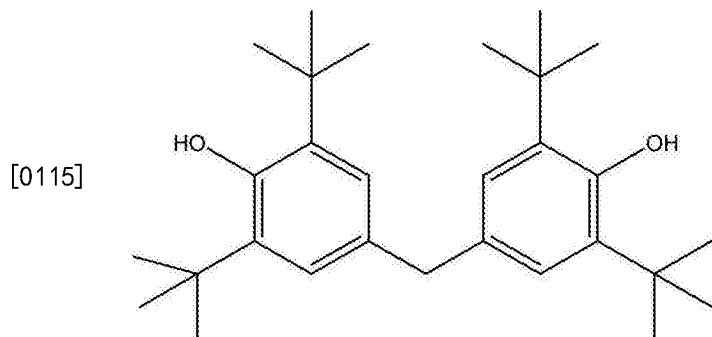
[0111] *溴在各个邻位。

[0112] 如果固化的涂料组合物中可能存一些未反应的残留二元酚,那么不具有明显的雌

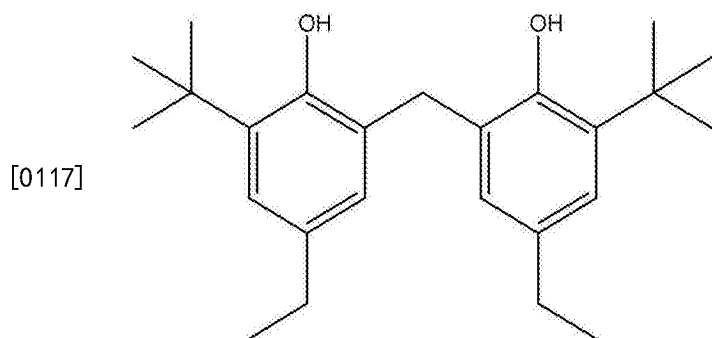
激素活性的二元酚可能是有益的。尽管科学数据的平衡并不表示固化的涂层中存在极少量的在体外重组细胞实验中具有雌激素活性的残留二元酚构成人类健康问题,但从公众认知的观点来看,使用在所述试验中没有明显的雌激素活性的二元酚却是可取的。因此,在优选的实施方式中,本发明的聚合物优选使用在MCF-7测试中不表现出明显的雌激素活性的多元酚化合物来形成。

[0113] 尽管不希望受任何理论的约束,如前面所讨论的,我们认为,在式(III)化合物的各个亚苯基环的一个或更多相对于各环的酚羟基的邻位和/间位存在取代基(即,除氢原子以外的基团)可以减少或有效地消除任何雌激素活性。我们认为,抑制/消除雌激素活性,可能归功于一个或两个如下原因:(a) 酚羟基的空间位阻和/或(b) 由于一个或多个取代基的存在,化合物具有更高的分子量。在各个亚苯基环的一个或两个邻位的取代是目前优选的,因为我们认为邻位取代可以提供为羟基基团提供最大的空间位阻。

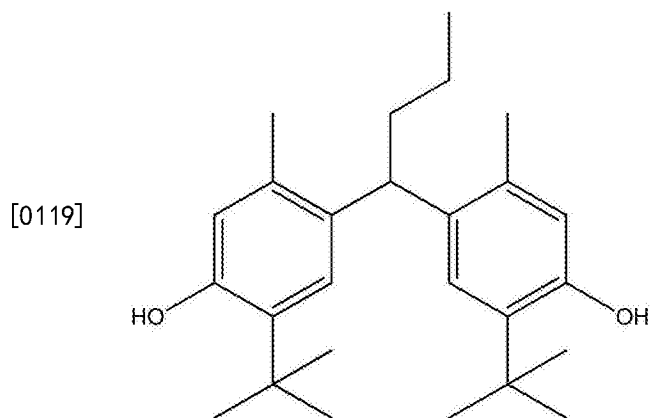
[0114] 优选的式(III)的化合物包括下面所列的二酚化合物(化学名称如各个结构下面所示)。



[0116] 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚);

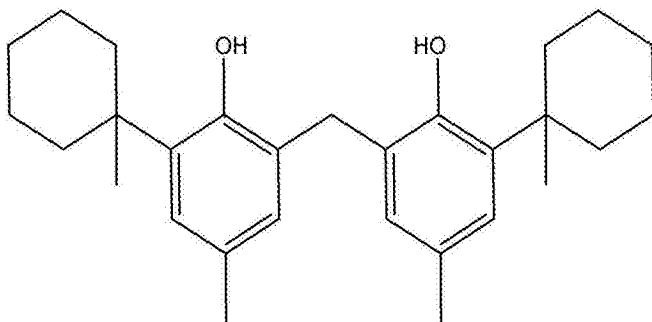


[0118] 2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)



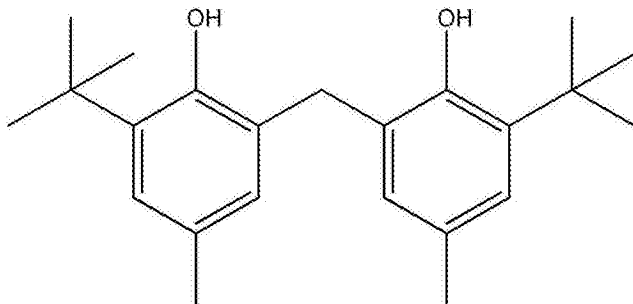
[0120] 4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)

[0121]



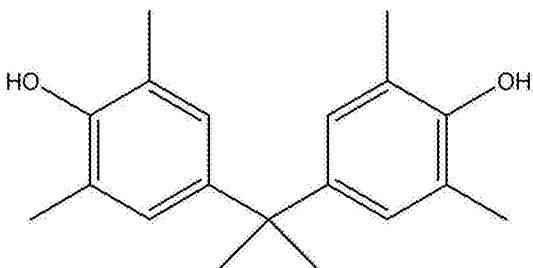
[0122] 2,2'-亚甲基双(6-(1-甲基环己基)-4-甲基苯酚)

[0123]



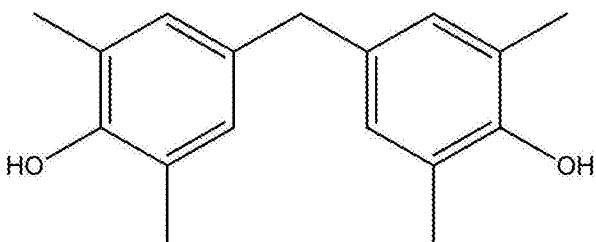
[0124] 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)

[0125]



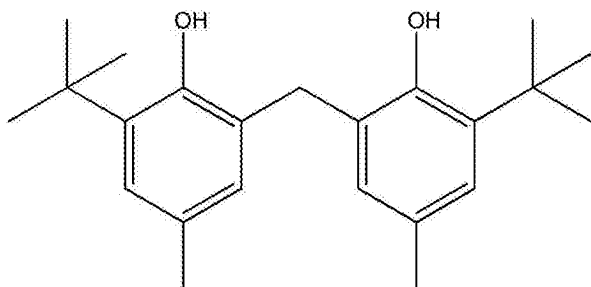
[0126] 4,4'-异亚丙基双(2,6-二甲基苯酚)

[0127]



[0128] 4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)

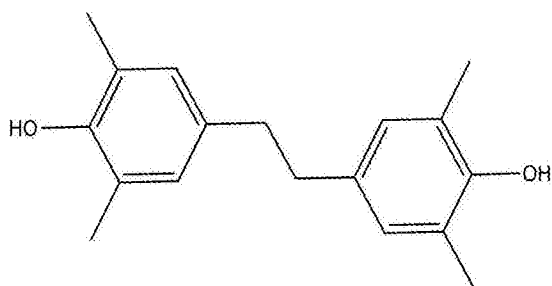
[0129]



[0130] 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)

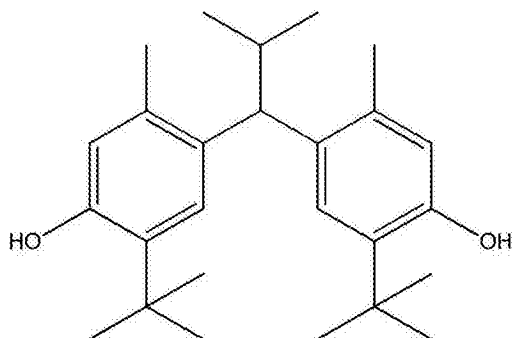
[0131] 如果希望,下面的式(III)化合物也可以用于某些实施方式。

[0132]



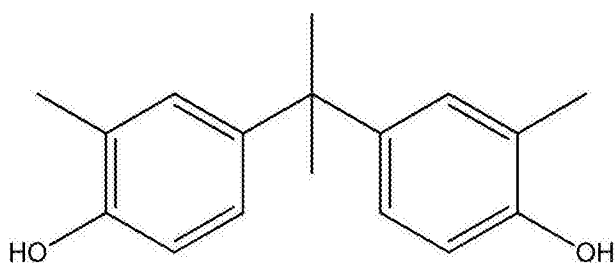
[0133] 4,4'-(乙烷-1,2-二基)双(2,6-二甲基苯酚)

[0134]



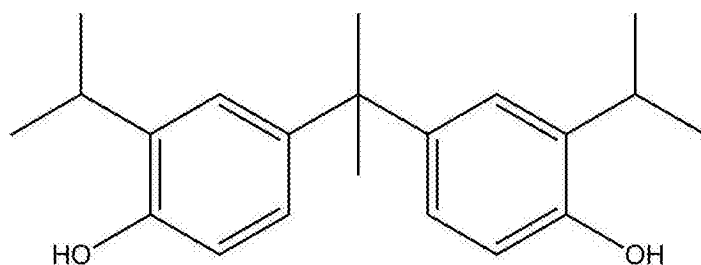
[0135] 4,4'-异亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)

[0136]



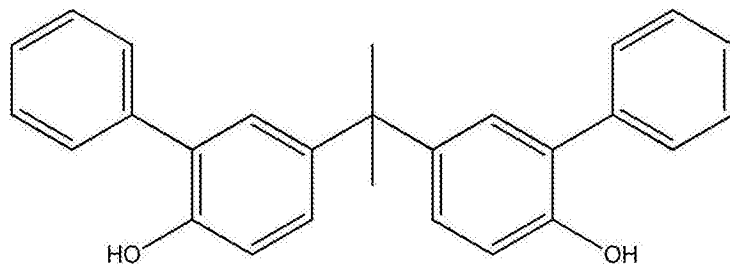
[0137] 4,4'-异亚丙基双(2-甲基苯酚)

[0138]



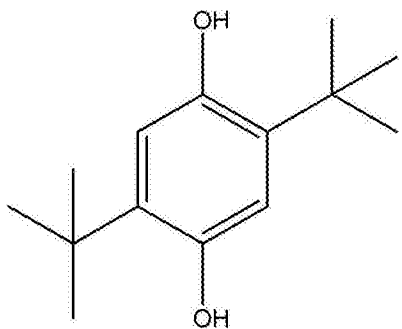
[0139] 4,4'-异亚丙基双(2-异丙基苯酚)

[0140]



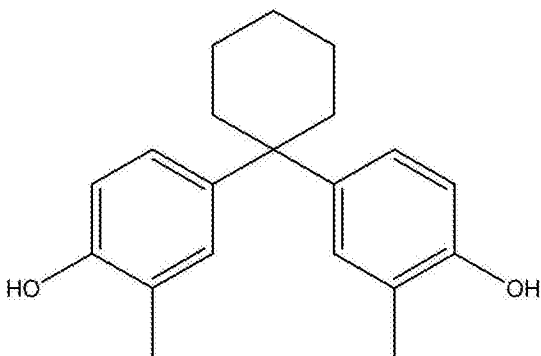
[0141] 4,4'-异亚丙基双(2-苯基苯酚)

[0142]



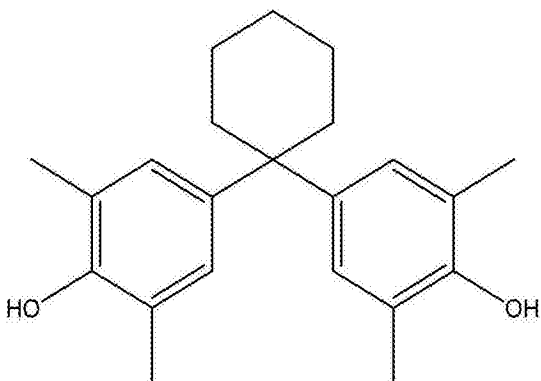
[0143] 2,5-二叔丁基氧醌

[0144]



[0145] 4,4'-亚环己基双(2-甲基苯酚)

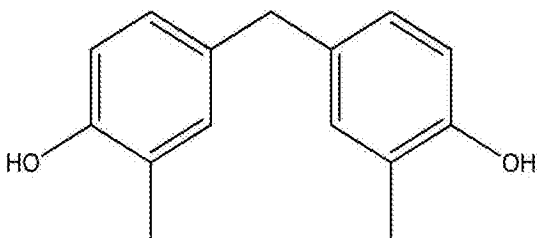
[0146]



[0147] 4,4'-亚环己基双(2,6-二甲基苯酚)

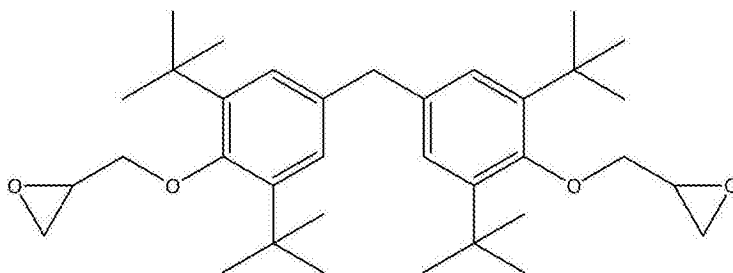
[0148] 如果希望,在某些实施方式中,可以使用双(4-羟基-3-甲基苯基)甲烷,其如下所示:

[0149]



[0150] 可以使用任意合适的方法和材料将式(III)的二酚化合物转化为二环氧化物。在环氧化方法中使用表氯醇是目前优选的。通过举例的方式,下面是通过表氯醇环氧化4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)而形成的二环氧化物。

[0151]



[0152] 通过使用各种式(III)的二酚化合物已成功地产生了多种二环氧化物,并且已成功地由其生产了聚醚聚合物。在一般情况下,使用在环的邻位取代的式(III)化合物作为二酚化合物,更加难以成功地形成聚醚聚合物(使用合理的工艺时间和条件)。例如,本发明人业已发现难以使用传统的工业方法使4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)与二环氧化物单体有效地反应以形成聚醚聚合物。(然而有点令人惊讶的是,诸如4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)的二酚化合物可以与表氯醇进行缩合反应,以形成二环氧化合物,该二环氧化物可与邻位或间位未被取代的传统的二元酚反应)。虽然不希望被理论所束缚,但我们认为,这样的二酚化合物的羟基通常不是充分可接近的,从而不能有效地与二环氧化物单体的氧杂丙烷基团反应并形成醚键。然而,我们预期,可以选择式(III)的“受阻的”的二酚化合物以使羟基基团受到足够的空间位阻,结果该化合物不表现出明显的雌激素活性,与此同时该羟基基团仍是充分可接近的,结果该化合物可以与二环氧化合物反应并在合理的工艺时间和条件下(例如,反应时间少于24小时,反应温度低于约240℃)构建分子量。

[0153] 在某些优选的实施方式中,式(III)的二酚化合物在所绘的各个亚苯基的一个或两个邻环位被 R^1 基团取代,所述 R^1 基团包含1到4个碳原子,更优选1到3个碳原子,甚至更优选1到2个碳原子。在一些实施方式中,取代或未被取代的甲基是优选的邻位 R^1 基团,其中甲基片段(即, $-\text{CH}^3$)是特别优选的。尽管不想受任何理论的约束,但业已观察到,大的邻位取代基团的存在有时可以影响使用表氯醇将某些式(III)的二酚化合物转化为二环氧化物的效率,以及所产生的二环氧化物可以升级为具有式(I)的链段的聚醚聚合物的效率。

[0154] 可以使用任意合适的多元酚使式(II)的多环氧化物的分子量升级,以形成聚醚聚合物。然而,不优选使用双酚A。优选的多元酚是不含双酚A并且优选不表现出明显的雌激素活性的二元酚。在某些优选的实施方式中,使用分子量大于双酚A(即,大于约228克/摩尔)的多元酚。

[0155] 用于形成聚醚聚合物的合适的二元酚的实例包括下面的式(IV)的化合物:

[0156] $\text{HO}-\text{Ar}-(\text{Y}_u-\text{Ar})_t-\text{OH}$

[0157] 其中,

[0158] • 各个Ar独立地是芳基或杂芳基,更优选亚苯基(并且常见为未被取代的亚苯基,即, $-\text{C}_6\text{H}_4-$);

[0159] • Y如果存在是二价有机基团;

[0160] • u独立地是0或1;并且

[0161] • t独立地是0或1。

[0162] 在一些实施方式中,Y包含一个或多个环状基团(例如脂环和/或芳族基团),其可以是单环或多环基团(例如,二价的:降冰片烷,降冰片烯,三环癸烷,双环[4.4.0]癸烷或异山梨醇或其组合)。

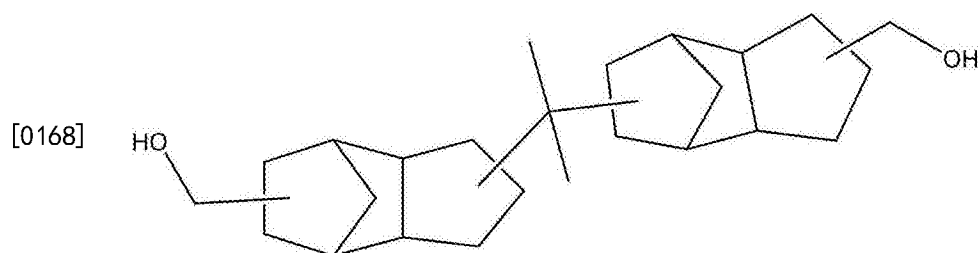
[0163] 在一些实施方式中, Y包含一个或多个酯键。例如, 在一些实施方式中, Y为 $R^6_w-Z-R^5-Z-R^6_w$ -链段, 其中 R^5 是二价有机基团; 如果存在的话, 各个 R^6 独立地为二价有机基团; 并且各个Z独立地为酯键, 可以为任何方向 (即, $-C(O)-O-$ 或 $-O-C(O)-$); 并且各个w独立地为0或1。在一个这样的实施方式中, R^5 包含至少一个二价环状基团, 例如二基多环基团、二价芳基或亚杂芳基 (例如, 取代或未被取代的亚苯基) 或二价脂环基 (例如取代或未被取代的环己烷基或环己烯基), 例如本文所述那些的任意一个。在一个实施方式中, Y为 $R^6_w-C(O)-O-R^5-O-C(O)-R^6_w$ 。在美国公布的专利申请2007/0087146 (Evans等人) 和公布的国际专利申请W0/2011/130671 (Niederst等人) 中提供了合适的含有酯键的链段和用于将所述链段引入本发明聚合物的材料的进一步讨论。

[0164] 如果存在的话, 常见地Y的分子量小于约500, 更常见地小于约300。

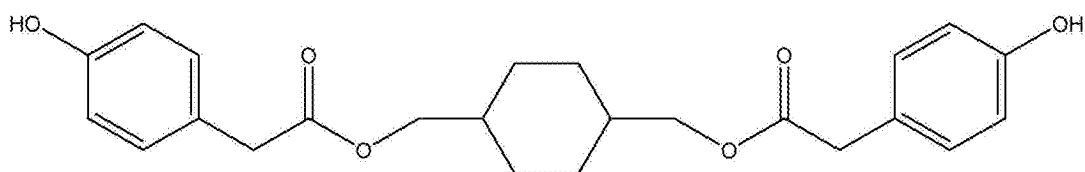
[0165] 合适的二元酚的实例包括氢醌、儿茶酚、对叔丁基儿茶酚、间苯二酚、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷、1,1-二(4-羟基苯基)-环己烷、二羟基萘、二酚、或其混合物。

[0166] 作为实例, 式(IV)的含环状基团的化合物可以通过如下形成: 使(a)适当量 (例如约2摩尔) 的具有酚羟基基团和羧酸基团或其他活泼氢基团的化合物A与(b)适当量 (例如约1摩尔) 的具有一个或多个环状基团并且具有两个或更多个能够与化合物A的活泼氢基团反应的活泼氢基团的双官能或更高官能化合物B进行反应。优选化合物A的实例包括4-羟基苯基乙酸、3-羟基苯甲酸、4-羟基苯甲酸、及其衍生物或混合物。优选化合物B的实例包括含有环的二醇, 诸如环己烷二甲醇 (CHDM); 三环癸烷二甲醇 (TCDM); 纳迪克酸或酸酐; 多环脱水糖, 诸如异山梨醇、异甘露醇或异艾杜醇; 及其衍生物或混合物。在一些实施方式中, 环状基团可以在化合物A和B的反应之后形成。例如, 可以利用Diels-Alder反应 (利用例如环戊二烯作为反应物) 将不饱和双环基团例如降冰片烯基团引入化合物B中, 在该情况下, 未反应形式的化合物B为了参与Diels-Alder反应将需要包含至少一个非芳族碳碳双键。对于与这种Diels-Alder反应相关的适当原料和技术的进一步讨论, 参见例如公布的国际申请W0/2010/118356 (Skillman等) 和W0/2010/118349 (Hayes等)。

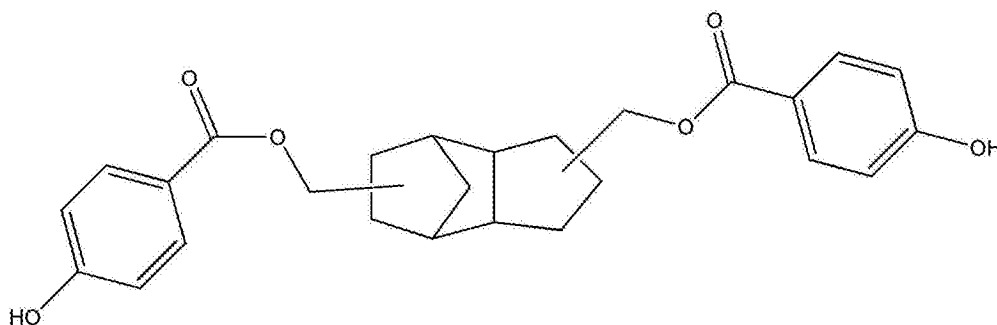
[0167] 下面提供了合适的化合物B的其他实例:



[0169] 下面提供了含有环状基团的二元酚化合物的一些实例。在前面参考的已公布的国际申请W0/2011/130671 (Niederst等) 中进一步详细讨论了这些化合物。



[0170]



[0171] 如果需要,一种或多种共聚单体和/或共聚低聚物可以包含在反应物中来形成本发明的聚合物。这种原料的非限制性实例包括己二酸、壬二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、及其组合。共聚单体和/或共聚低聚物可以包含在多环氧化物和多元酚的初始反应混合物中,并且/或者可以与所得到的聚醚低聚物/聚合物进行后反应。在目前优选的实施方式中,并未利用共聚单体和/或共聚低聚物来生产本发明的聚醚聚合物。

[0172] 本发明优选的聚合物可以被制成多种分子量。本发明的优选聚醚聚合物具有至少2000、更优选至少3000、甚至更优选至少4000的数均分子量(Mn)。聚醚聚合物的分子量高达期望应用所需的。然而,通常,适用于液体涂料组合物的聚醚聚合物的Mn将不超过约10000。在其中本发明的聚合物是共聚物(例如聚醚-丙烯酸共聚物)的实施方式中,尽管聚醚聚合物的分子量通常在上面所列的范围内,但全部聚合物的分子量可以高于上面所列的。然而,通常,所述共聚物的Mn小于约20000。

[0173] 该聚合物的分子量的提高可以通过如下增强:在二环氧化物与升级共聚单体(例如如式(IV)的多元酚)的反应中使用催化剂。可用于提高本发明的环氧材料的分子量的典型催化剂包括胺类、氢氧化物类(例如氢氧化钾)、磷盐类等等。目前优选的催化剂是磷催化剂。可用在本发明中的磷催化剂优选以足以促进所需缩合反应的量存在。

[0174] 或者,本发明的环氧封端聚合物可以与脂肪酸发生反应从而形成具有不饱和的(例如可空气氧化的)反应性基团的聚合物,或者可以与丙烯酸或甲基丙烯酸反应从而形成可自由基固化的聚合物。

[0175] 聚合物的分子量的提高还可以通过如下增强:使本发明的羟基或环氧封端的聚合物与适当的二酸(诸如己二酸)进行反应。

[0176] 如上面讨论的,在某些优选的实施方式中,本发明的涂料组合物适用于形成食物接触包装涂层。为了表现出用作食品接触涂层的涂层性质的适当平衡(包括当长期与具有腐蚀性的被包装的食品或饮料产品接触时),本发明的聚合物优选具有至少60℃、更优选至少70℃、甚至更优选至少80℃的玻璃化转变温度("Tg")。在优选的实施方式中,Tg小于150℃,更优选小于130℃,甚至更优选小于110℃。可以使用试验方法部分公开的方法通过差示

扫描量热法(“DSC”)测量T_g。在优选的实施方式中,聚合物是表现出的T_g是根据上述T_g值的聚醚聚合物。

[0177] 尽管并不希望受缚于任何理论,但是我们相信该聚合物在涂料组合物,在高温(例如在约100℃或更高的温度下,有时伴随着超过大气压力的压力)蒸煮加工期间、特别在蒸煮性质上具有更强化学侵略性的产品时,在与食品或饮料产品接触的应用中具有上述T_g是特别重要的。预期到,在一些实施方式中,例如在涂料组合物意欲用作食品或饮料容器的外部上光漆(vernish)的实施方式中,聚合物的T_g可以小于上述数值(例如低至约30℃),而该涂料组合物在终端应用中仍具有适当平衡的性质。

[0178] 尽管并不希望受缚于任何理论,但是我们相信,本发明的粘结剂聚合物中包含足够数量的芳基和/或杂芳基基团(常见是亚苯基)对于使与食品接触的涂层实现适当的涂层性能(尤其在要包装的产品是所谓的“难保存(hard-to-hold)”食品或饮料产品时)是一个重要因素。德国泡菜(sauerkraut)是难保存产品的一个例子。在优选的实施方式中,芳基和/或杂芳基基团占聚醚聚合物的至少20wt%,更优选占聚醚聚合物的至少30wt%,甚至更优选占聚醚聚合物的至少45wt%,该数值基于聚合物中芳基和杂芳基基团的总重量相对于该聚醚聚合物的重量。芳基/杂芳基基团的浓度上限没有具体限制,但是优选地该基团的量被设定为使得该聚醚聚合物的T_g不会超过前述T_g范围。聚醚聚合物中芳基和/或杂芳基基团的总量通常占聚醚聚合物的约80wt%以下、更优选占聚醚聚合物的约70wt%以下、甚至更优选占聚醚聚合物的60wt%以下。聚醚聚合物中芳基和/或杂芳基基团的总量可以根据掺入聚醚聚合物中的含芳基或杂芳基的单体的重量以及构成芳基或杂芳基基团的这种单体的重量分数来确定。在聚合物是聚醚共聚物(例如聚醚-丙烯酸共聚物)的实施方式中,共聚物中聚醚聚合物部分的芳基或杂芳基基团的重量分数一般如上所述,然而相对于共聚物的总重量的重量分数可能更小。

[0179] 优选的芳基或杂芳基基团包含少于20个碳原子,更优选少于11个碳原子,甚至更优选少于8个碳原子。优选地,芳基或杂芳基基团具有至少4个碳原子,更优选至少5个碳原子,甚至更优选至少6个碳原子。取代或未被取代的亚苯基是优选的芳基或杂芳基基团。因此,在优选的实施方式中,聚合物的聚醚分数包括根据上面所列量的亚苯基的量。

[0180] 本发明的聚合物可以涂覆到基材上作为包含液体载剂的涂料组合物的一部分。所述液体载剂可以是水、有机溶剂或各种上述液体载剂的混合物。因此,本发明的液体涂料组合物可以是水基体系或溶剂基体系。合适的有机溶剂的实例包括二醇醚类、醇类、芳族或脂族烃类、二元酯类、酮类、酯类等等,及其组合。优选地,选择上述载剂来提供聚合物的分散体或溶液,用于进一步配制。

[0181] 预期,本发明的聚醚聚合物可以替代存在于本领域已知的包装涂料组合物中的任何常规环氧聚合物。由此,例如可以用本发明的聚醚聚合物替代环氧/丙烯酸胶乳涂层体系中的含BPA/BADGE聚合物、溶剂基环氧涂层体系中的含BPA/BADGE聚合物等。

[0182] 包含在本发明的涂料组合物中的粘结剂聚合物的量可以在宽范围内变化,这取决于各种考虑因素,诸如涂覆的方法、其他成膜材料的存在、涂料组合物是水基的还是溶剂基的体系等等。然而,对于液体基涂料组合物来说,本发明的粘结剂聚合物通常占涂料组合物(基于涂料组合物中树脂固体的总重)的至少10wt%、更常见至少30wt%,甚至更常见至少50wt%。对于这样的液体基涂料组合物来说,粘结剂聚合物通常占涂料组合物(基于涂料组

合物中树脂固体的总重)的约90wt%以下、更常见约80wt%以下,甚至更常见约70wt%以下。

[0183] 在一个实施方式中,涂料组合物是有机溶剂基组合物,其优选具有至少20wt%的非挥发组分(即固体),更优选至少30wt%的非挥发组分。在一个实施方式中,涂料组合物是有机溶剂基组合物,其优选具有不超过40wt%的非挥发组分(即固体),更优选不超过30wt%的非挥发组分。在这样的实施方式中,非挥发成膜组分优选包含至少50wt%的本发明的聚合物,更优选至少55wt%的所述聚合物,甚至更优选至少60wt%的所述聚合物。在这样的实施方式中,非挥发成膜组分优选包含不超过95wt%的本发明的聚合物,更优选不超过85wt%的所述聚合物。

[0184] 在一个实施方式中,本发明的涂料组合物是溶剂基体系,其包含不超过最低量的水(例如小于2wt%的水),如果存在的话。

[0185] 在一个实施方式中,本发明的涂料组合物是水基组合物,其优选具有至少15wt%的非挥发组分(即固体)。在一个实施方式中,涂料组合物是水基组合物,其优选具有不超过50wt%的非挥发组分(即固体),更优选不超过40wt%的非挥发组分。在这样的实施方式中,非挥发成膜组分优选包含至少5wt%的本发明的聚合物,更优选至少25wt%的所述聚合物,甚至更优选至少30wt%的所述聚合物,最佳至少40wt%的所述聚合物。在这样的实施方式中,非挥发成膜组分优选包含不超过70wt%的本发明的聚合物,更优选不超过60wt%的所述聚合物。

[0186] 如果希望水基体系,那么可以利用如下技术,诸如美国专利号3,943,187;4,076,676;4,247,439;4,285,847;4,413,015;4,446,258;4,963,602;5,296,525;5,527,840;5,830,952;5,922,817;和美国专利申请号2004/0259989中描述的那些。本发明的水基涂层体系可任选包含一种或多种有机溶剂,其通常被选择为可在水中混溶。水基涂料组合物的液体载剂体系通常包含至少50wt%的水,更常见至少75wt%的水,在一些实施方式中包含大于90wt%的水或大于95wt%的水。可以使用任何适当的方式来使本发明的聚合物在水中混溶。例如,该聚合物可以包含适当量的使该聚合物在水中混溶的盐基团例如离子或阳离子盐基团(或者能够形成这种盐基团的基团)。被中和的酸或碱基团是优选的盐基团。

[0187] 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)优选具有至少一个式(I)链段的氧杂环丙烷官能聚合物,例如聚醚聚合物,和(b)酸官能聚合物,例如酸官能的丙烯酸聚合物)在叔胺的存在下形成。

[0188] 在另一实施方式中,水分散性聚合物可以通过如下形成:使优选具有至少一个式(I)链段的氧杂环丙烷官能聚合物(更优选聚醚聚合物)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,具有至少一个式(I)链段的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)接枝到环氧聚合物的技术。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(优选包含至少一个式(I)链段)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和美国专利申请号2005/0196629。

[0189] 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是由本文

所述的聚醚聚合物形成的聚合物的环氧部分,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,从(a)如本文所描述的优选具有约两个环氧基团的聚醚聚合物,(b)优选具有(i)共轭的碳碳双键或碳碳三键以及(ii)能与环氧基团反应的官能团(例如,羧基、羟基、氨基、酰胺基、巯基等)的不饱和的连接化合物。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的酸基)。这种聚合物可以通过例如使用本发明的不含BPA和BADGE的聚醚聚合物与美国专利号5830952中公开的材料和技术相结合来形成。

[0190] 在一些实施方式中,本发明的涂料组合物基本上不含丙烯酸(例如,包含小于约1wt-%的聚合的丙烯酸单体)。

[0191] 如果需要,酸官能聚合物可以在与优选具有至少一个式(I)链段的氧杂环丙烷官能的聚合物反应之前与叔胺结合,以使其至少部分中和。

[0192] 在另一实施方式中,优选含有式(I)链段并且含有由氧杂环丙烷衍生得到的 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 链段的聚合物与酸酐发生反应。这使得酸官能团当与胺或其他适当的碱结合以至少部分中和该酸官能团的时候是水分散性的。

[0193] 本发明的涂料组合物还任选包含其他任选成分,这些任选成分不会不利地影响涂料组合物或由其得到的固化涂层。这样的任选成分通常包含在涂料组合物中,以增强组合物的美感;方便涂料组合物的制造、加工、处理和涂覆;进一步改善涂料组合物或由其得到的固化组合物的特定功能性质。例如,含有本发明的聚合物的组合物可任选包含交联剂、填料、催化剂、润滑剂、颜料、表面活性剂、染料、调色剂、凝结剂、扩链剂、防腐剂、流动控制剂、触变剂、分散剂、抗氧化剂、氧清除材料、粘附促进剂、光稳定剂及其混合物,以提供所需要的膜性质的需要。每种任选成分优选以起到其所需目的的足够量被包含,但是这样的用量不会不利地影响涂料组合物或由其得到的固化涂层。

[0194] 优选的涂料组合物基本上不含活动的BPA和BADGE,更优选本质上不含这些化合物,最优选完全不含这些化合物。涂料组合物还优选基本上不含结合的BPA和BADGE,更优选本质上不含这些化合物,最优选完全不含这些化合物。此外,优选的组合物还基本上不含、更优选本质上不含、最优选完全不含双酚S、双酚F、以及双酚F或双酚S的二缩水甘油醚。

[0195] 我们已经发现,利用上述含聚合物的组合物的涂料组合物可以与一种或多种任选的固化剂(即交联树脂,有时被称为“交联剂”)一起配制。具体交联剂的选择通常取决于要配制的具体产品。例如,一些涂料组合物是高度着色的(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。

[0196] 优选的固化剂基本上不含活动的BPA和BADGE,更优选完全不含结合的BPA和BADGE。这种固化剂的适当实例是羟基反应性固化树脂,诸如酚醛塑料(phenoplast)、氨基塑料、封闭或未封闭的异氰酸酯、或其混合物。

[0197] 合适的酚醛塑料树脂包括醛类和酚类的缩合产物。甲醛和乙醛是优选的醛类。可以使用各种酚类,诸如苯酚、甲酚、对苯基苯酚、对叔丁基苯酚、对叔戊基苯酚、环戊基苯酚和式(III)化合物。

[0198] 合适的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剂的实例包括,但不限于,苯并胍胺-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、醚化的三聚氰胺-甲醛、和脲-甲醛基树脂。

[0199] 其他通常合适的固化剂的实例是封闭的或未封闭的脂族、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、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非限制性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Mn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。

[0200] 聚合型封闭的异氰酸酯可用在某些实施方式中。合适的聚合型封闭异氰酸酯的一些实例包括二异氰酸酯的缩二脲或异氰尿酸酯、三官能的“三聚体”、或其混合物。适当的封闭聚合型异氰酸酯的实例包括TRIXENE BI7951,TRIXENE BI7984,TRIXENE BI7963,TRIXENE BI7981 (TRIXENE材料可得自Baxenden Chemicals,Ltd.,Accrington,Lancashire,England);DESMODUR BL3175A,DESMODUR BL3272,DESMODUR BL3370,DESMODUR BL3475,DESMODUR BL4265,DESMODUR PL340,DESMODUR VP LS2078,DESMODUR VP LS2117,和DESMODUR VP LS2352 (DESMODUR材料可得自Bayer Corp.,Pittsburgh,PA,USA);或其组合。合适的三聚体的实例可以包括由平均三个二异氰酸酯分子制成的三聚化产物、或由平均三摩尔的二异氰酸酯(例如HDMI)与一摩尔的其他化合物例如三醇(例如三羟甲基丙烷)反应制成的三聚体。

[0201] 所用固化剂(即交联剂)的水平取决于固化剂的类型、烘烤的时间和温度、粘结剂聚合物的分子量、所需要的涂层性质。如果使用,交联剂通常至多50wt%、优选至多30wt%、更优选至多15wt%的量存在。如果使用,交联剂优选以至少0.1wt%、更优选至少1wt%、甚至更优选至少1.5wt%的量存在。这些重量百分比是基于涂料组合中树脂固体的总重量。

[0202] 本发明的涂料组合物还可以包含其他任选聚合物,这些任选聚合物不会不利地影响涂料组合物或由其得到的固化涂层。这些任选聚合物通常包含在涂料组合物中作为填充材料,但是它们可被包含作为例如粘结剂聚合物、交联材料或提供所需要的性质。一种或多种任选聚合物(例如填充聚合物)可以以起到所需目的的足够量被包含,但是这样的用量不会不利地影响涂料组合物或由其得到的固化涂层。

[0203] 这样的其他聚合型材料可以是非反应性的,从而简单地起到填料的作用。这样的任选的非反应性填充聚合物包括例如聚酯、丙烯酸类树脂、聚酰胺、聚醚和线性酚醛(novalacs)。或者,这样的其他聚合型材料或单体可以与组合物中的其他组分(例如酸官能的或不饱和聚合物)具有反应性。如果需要,反应性聚合物可以掺入本发明的组合物中,以提供用于各种目的的附加功能,包括交联或使本发明的聚合物分散到水中。这些反应性聚合物的实例例如包括官能化的聚酯、丙烯酸类树脂、聚酰胺和聚醚。优选的任选聚合物基本上不含或本质上不含活动的BPA和BADGE,更优选完全不含活动的和结合的这样的化合物。

[0204] 一种优选的任选成分是提高固化速率的催化剂。催化剂的实例包括,但不限于,强酸(例如磷酸,十二烷基苯磺酸(DDBSA),以CYCAT600从Cytex得到,甲烷磺酸(MSA),对甲苯磺酸(pTSA),二壬基萘二磺酸(DNNSA)和三氟甲烷磺酸);季铵化合物;磷化合物;锡、钛和锌化合物。具体实例包括但不限于四烷基卤化铵、四烷基或四芳基磷碘化物或乙酸盐、辛酸

锡、辛酸锌、三苯基膦、和本领域技术人员已知的类似催化剂。如果使用,催化剂优选以相对于涂料组合物中非挥发材料的重量至少0.01wt%、更优选至少0.1wt%的量存在。如果使用,催化剂优选以相对于涂料组合物中非挥发材料的重量不超过3wt%、更优选不超过1wt%的量存在。

[0205] 另一种可用的任选成分是润滑剂(例如蜡),所述润滑剂通过赋予被涂金属基材板润滑性来方便所制作的金属制品(例如盖和食品或饮料罐端)的制造。合适的润滑剂的非限制性实例包括例如天然蜡(诸如巴两棕榈蜡或羊毛脂蜡)、聚四氟乙烯(PTFE)和聚乙烯型润滑剂。如果使用,润滑剂优选以相对于涂料组合物中非挥发材料的总重至少0.1wt%,且优选不超过2wt%、更优选不超过1wt%的量存在于涂料组合物中。

[0206] 另一种可用的任选成分是颜料,诸如二氧化钛。如果使用,颜料以相对于涂料组合物中固体的总重不超过70wt%、更优选不超过50wt%、甚至更优选不超过40wt%的量存在于涂料组合物中。

[0207] 表面活性剂可任选被添加到涂料组合物以协助流动和基材的润湿。表面活性剂的实例包括,但不限于,壬基酚聚醚和盐类以及本领域技术人员已知的类似表面活性剂。如果使用,表面活性剂优选以相对于树脂固体的总重至少0.01wt%、更优选至少0.1wt%的量存在。如果使用,表面活性剂优选以相对于树脂固体的重量不超过10wt%、更优选不超过5wt%的量存在。

[0208] 本发明的涂料组合物可以以单层涂层体系中的层的形式存在或者可以以多层涂层体系中的一层或多层的形式存在。本发明的涂料组合物可以作为底涂层、中间涂层、顶涂层或其组合。具体层和总涂层体系的涂层厚度根据所使用的涂层材料、基材、涂层涂覆方法和被涂制品的最终用途而变化。含有一个或多个由本发明的涂料组合物形成的层的单层卷材涂层体系或多层卷材涂层体系可以具有任何适当的总涂层厚度,但通常具有约2至约60微米、更常见约3至约12微米的平均总干涂层厚度。

[0209] 可以在基材形成制品(例如食品或饮料容器或其一部分)之前或之后,将本发明的涂料组合物涂覆到基材上。在一个实施方式中,所提供的方法包括: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,其表面上具有本发明的固化涂层的铆接饮料罐端可以以这样的方法形成。在另一个实施方式中,将涂料组合物涂覆到预成型的金属食品或饮料罐或其一部分上。例如,在一些实施方式中,将涂料组合物喷涂到预成型食品或饮料罐(例如常见为“两件式”饮料罐)的内表面。

[0210] 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,本发明的涂料组合物可以在一个步骤中干燥和固化。

[0211] 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℃至约300℃范围内、更常见在约177℃至约250℃范围内的烘箱温度。如果金属卷材是要涂布的基材,那么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350°F (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425°F (218°C) 的PMT。

[0212] 本发明的涂料组合物尤其可用于涂布金属基材。涂料组合物可用于涂布包装制品,诸如食品或饮料容器或其一部分。在优选的实施方式中,容器是食品或饮料罐,该容器的表面是金属基材的表面。聚合物可以在基材形成罐(例如两件式罐、三件式罐)或其一部分(无论其是罐端还是罐身)之前或之后涂覆到金属基材上。本发明的优选聚合物适于用在与食品接触的情况下,并且可用在这种罐的内部。本发明的组合物尤其可用在两件式或三件式罐的罐端或罐身的内部。

[0213] 本发明的涂料组合物适于例如喷涂、卷材涂布、洗涤涂布(wash coating)、平板涂布、和侧缝涂布(例如食品罐的侧缝涂布)。这些涂覆方法的进一步讨论如下所述。预期到,本发明的涂料组合物适于在如下进一步讨论的这些涂覆方法(包括与其相关的最终应用)中的任意一种中使用。

[0214] 喷涂包括在预成型的包装容器的内部引入被涂组合物。适于喷涂的典型预成型的包装容器包括食品罐、啤酒和饮料容器等等。喷射优选利用能够均匀涂布预成型的包装容器的内部的喷嘴。然后,对经喷涂的预成型容器进行加热,以去除任何残留的载体(例如水或溶剂),并且使涂层硬化。

[0215] 卷材涂布被描述为由金属(例如钢或铝)构成的连续卷材的涂布。一旦被涂布,使涂布卷材经历短时间的加热、紫外和/或电磁固化周期,从而使涂层硬化(例如干燥和固化)。卷材涂布提供了可被制成成形制品诸如两件式拉制食品罐、三件式食品罐、食品罐端、深冲拉拔罐、饮料罐端等的被涂金属(例如钢和/或铝)基材。

[0216] 洗涤涂布在商业上被描述为用薄层的保护性涂层涂布两件式深冲拉拔(D&I)罐的外部。这些D&I罐的外部通过使预成型的两件式D&I罐通过涂料组合物帘而被“洗涤涂布”。这些罐是倒转的,即该罐的开口端当通过所述帘时处于“朝下”的位置。这种涂料组合物帘呈“瀑布状”外观。一旦这些罐通过这种涂料组合物帘,液体涂层材料会有效地涂布每个罐的外部。过量的涂层通过使用“空气刀”除去。一旦将需要量的涂层涂覆到了每个罐的外部,就使每个罐通过加热、紫外和/或电磁固化烘箱来使涂层硬化(例如干燥和固化)。被涂罐在固化烘箱范围内的保留时间通常为1分钟至5分钟。在这个烘箱内的固化温度通常在150°C至220°C的范围内。

[0217] 片材涂布被描述为已被预切割成方形或长方形“片材”的各种材料(例如钢或铝)的单片的涂布。这些片的常见尺寸为约一平方米。一旦涂布了,就使每个片材固化。一旦硬化(例如干燥和固化)了,就收集被涂基材的片材并且准备用于随后的制造。片材涂层提供了可被成功地制成成形制品诸如两件式拉制食品罐、三件式食品罐、食品罐端、深冲拉拔罐、饮料罐端(包括例如铆接的饮料罐端,其具有用于将拉环连接到其上的铆钉)等的被涂金属(例如钢和/或铝)基材。

[0218] 侧缝涂层被描述为粉末涂层在成形的三件式食品罐的焊接区域上的施用或液体涂料在该区域上的喷涂。当制备三件式食品罐时,将长方形片的被涂基材形成圆筒。由于通过热焊接对该长方形各侧进行焊接,所以该圆筒的形成是永久性的。焊接之后,每个罐通常需要一个涂层来保护暴露的“焊缝”免于随后的腐蚀或者对所含食品的其他影响。在这

个任务中起作用的涂层被称为“侧缝条”。典型的侧缝条被喷涂并且通过小型加热、紫外和/或电磁烘箱以及来自焊接操作的残余热量来快速固化。

[0219] 其他商用涂布方法和固化方法也是可以想到的,例如电涂布、挤出涂布、层压、粉末涂布等等。

[0220] 在某些优选的实施方式中,本发明的涂料组合物能够表现出一个或多个下列涂层性质(在一些实施方式中表现出所有):抗发白性、耐腐蚀性、耐污染性,和/或对金属基材的粘附性为至少8、更优选至少9、最佳为10(10是完美的),在下面描述的测试时,在实施例5中使用3wt-%乙酸在去离子水的溶液代替“侵略性食用产品”。

[0221] 本发明的聚合物可用于在粉末涂料应用,用于形成粘附的聚合物涂层。因此,在一些实施方式中,本发明的涂料组合物是粉末涂料组合物,该组合物优选不包含液体载剂(虽然它可能包括痕量残留的水或有机溶剂)。粉末涂料组合物优选是细碎的、自由流动的粉末形式。在优选的实施方式中,粉末组合物是热固性粉末组合物,适当的固化时,形成热固性涂层。下面的讨论中涉及本发明的粉末涂料实施方式。

[0222] 本发明的粉末涂料组合物在下列终端应用中特别有用的,该应用中被涂布基材意欲与人类消费用的物质接触或与人类亲密接触。例如,粉末涂料组合物可用于涂布:食品或饮料容器的表面、化妆品容器、或药物容器;阀门和管件的表面,包括意欲与饮用水或其他消耗液体接触的表面;管道表面,包括水管或其他液体输送管道的内表面;以及箱的表面,包括水箱(如螺栓连接的钢制水箱)的内表面。对于要与饮用水接触的粉末涂料来说,固化粉末涂料组合物最好应符合ANSI/NSF标准61。配件的一些实例包括用于液体输送系统(例如用于输送饮用水)的制品,诸如连接器(例如,螺纹或法兰连接器)、弯头、分流器(例如,T型接头等)、防回流阀、管端盖等。

[0223] 粉末涂料组合物优选包含至少成膜量的本发明的聚合物,在优选的实施方式中该聚合物是具有式(I)链段的聚醚聚合物。在使用前,为了有助于粉末涂料组合物在储存过程中的稳定性,本发明的聚合物优选地选择具有至少约40℃、更优选至少约50℃、甚至更优选至少约60℃的T_g。粉末涂料组合物相对于总的树脂固体优选包含至少约50wt-%、更优选至少70wt-%、甚至更优选至少90wt-%的本发明聚合物。

[0224] 粉末涂料组合物通常使用具有与用于金属食品或饮料罐的液体包装涂料组合物的粘结剂聚合物不同的分子量(通常是较低的分子量)的粘结剂聚合物。当用于粉末涂料组合物时,优选地,本发明聚合物的数均分子量(M_n)为至少约1000,更优选至少约1200,甚至更优选至少约1500。在这种应用中,优选地,本发明的聚合物的M_n小于约6000,更优选小于约5000,甚至更优选小于约4000。

[0225] 粉末涂料组合物优选包含至少一种基体粉末,该基体粉末包含本发明的聚合物。基体粉末可以进一步包含一种或多种任选的成分,其可以包括本文公开的任意合适的成分。优选地,基于重量基体粉末包含本发明的聚合物作为主要组分,更优选包含至少50wt-%的聚合物。在一些实施方式中,本发明的聚合物构成所有或基本上所有的基体粉末。

[0226] 基体粉末的颗粒可以是任意合适的尺寸。优选地,基体粉末的颗粒表现出的颗粒尺寸直径为约1微米到约200微米,更优选约10微米到约150微米。

[0227] 基体粉末可以表现出任何合适的颗粒尺寸分布。优选地,基体粉末的中值粒径为

至少约20微米,更优选至少约30微米,甚至更优选至少40微米。在优选的实施方式中,该中值粒径小于约150微米,更优选小于约100微米,甚至更优选小于约60微米。本段中提及的中值粒径是基于体积表述的中值粒径,这可以例如通过激光衍射确定。

[0228] 本发明的粉末组合物还可以包含一种或多种其它的任选成分。优选地,任选的成分不会对粉末组合物或由其形成的制品产生不利影响。可以包含这些任选的成分,从而例如,用于增强美观;便于粉末组合物或由其形成的制品的制造、加工、和/或处理;和/或进一步改善粉末组合物或由其形成的制品的特定性能。每种任选成分优选以起到其所需目的的足够量被包含,但是这样的用量不会不利地影响涂料组合物或由其得到的固化涂层。一种或多种任选的成分可以存在于与本发明的聚合物相比相同或不同的颗粒或其组合中。在优选的实施方式中,一种或多种任选的成分是随着本发明的聚合物存在于基体粉末的颗粒中。如果存在于基体粉末以外的颗粒中,优选的任选成分(一种或多种)的颗粒尺寸在基体粉末一般的颗粒尺寸范围内。

[0229] 优选地,粉末组合物包含一种或多种任选的固化剂(即,交联剂)。合适的交联剂可以包括酚醛交联剂,优选不含BPA的酚醛交联剂;双氰胺,其可以任选被取代;羧基官能团的化合物,例如,羧基官能聚酯树脂或羧基官能的丙烯酸树脂;及其组合。粉末组合物可以包含任何合适量的一种或多种交联剂。在一些实施方式中,基于粉末涂料组合物的总重量,交联剂以高达约15wt-%、优选高达约10wt-%、更优选高达约5wt-%的量存在于粉末组合物中。如果使用,基于粉末涂料组合物的总重量,交联剂优选以至少约0.1wt-%的量、更优选至少约0.5wt-%、甚至更优选至少约1wt-%的量存在。

[0230] 任选的固化加速剂可以存在与粉末涂料组合物中以促进固化。使用时,粉末涂料组合物通常包含约0.1wt-%到约3wt-%的一种或多种固化加速剂。2-甲基咪唑是优选的固化促进剂的一个例子。其它合适的固化促进剂包括咪唑类、磷盐、叔胺类、季铵盐、酸酐、聚酰胺、脂肪族胺、环氧树脂-胺加合物、及其组合。

[0231] 粉末涂料组合物可以任选地包含一种或多种流动控制剂,来改善固化膜的流动、润湿和/或流平性能。如果使用,基于粉末涂料组合物的总重量,流动控制剂优选以约0.01wt-%到约5wt-%、更优选约0.2wt-%到约2wt-%的量存在。合适的流动控制剂的实例包括聚丙烯酸酯类,例如聚(丙烯酸2-乙基己基酯)和丙烯酸2-乙基己基酯的各种共聚物。

[0232] 粉末涂料组合物可以任选地包含一种或多种流化剂,来促进自由流动的粉末组合物的制备。如果使用,基于粉末涂料组合物的总重量,流化剂优选以约0.01wt-%到约5wt-%、更优选约0.05wt-%到约0.5wt-%的量存在。合适的流化剂包括例如,合适颗粒尺寸的煅制二氧化硅。流化剂可以优选在熔融共混过程之后加入,例如在粉碎之前或之后添加到挤出的片中。

[0233] 无机填料和/或着色的颜料可以任选地包含于粉末涂料组合物。合适的这类材料的实例可以包括:硅酸钙(例如硅灰石);硫酸钡;碳酸钙;云母;滑石;二氧化硅;氧化铁;二氧化钛;炭黑,酞菁类;氧化铬;及其组合。

[0234] 本发明的粉末涂料组合物可以通过任意合适的方法制备。在一个实施方式中,一些或所有成分一起熔融共混,这可以通过例如使用单螺杆或双螺杆挤出机而实现。优选控制熔融共混步骤的温度,以避免任何明显的交联。通常,选择熔融共混的温度,从而使熔融共混物的温度不超过约100℃到约150℃。在熔融共混之前,各成分可以任选地预混合。熔融

共混和冷却之后,所得到的共混物(通常是挤出物)可以通过使用常规的研磨技术被加工成粉末。所得到的经研磨的粉末可以任选地筛选以取出落在所需颗粒尺寸范围之外的颗粒。粉末可以任选地与一种或多种额外的粉末混合以形成最后呈现的粉末涂料组合物。例如,在一些实施方式中,在任选的筛选之前或之后,将经研磨的粉末与流化剂粉末组合。

[0235] 粉末涂料组合物可以使用任何合适的方法涂覆到基材。通常,基材是金属基材(例如,铸铁、钢等),它可以是裸露的金属,或者可以是任选预处理和/涂过底漆的。合适的方法是将带电的粉末静电喷涂到基材上。或者,例如,可以通过将基材浸入在流化粉末床而涂覆基材。在一个优选的实施方式中,粉末被涂覆到加热的基材(已被加热至190℃到240℃)上。与加热的金属基材接触时,粉末熔化、发生反应,并形成连续的涂层(优选是光滑和均匀的)。在另一个实施方式中,粉末被涂覆到接近环境温度的基材上,然后粉末涂布的基材被加热到足够高的温度,导致粉末熔化,起反应,并且可以形成连续的涂层(优选是光滑均匀的)。

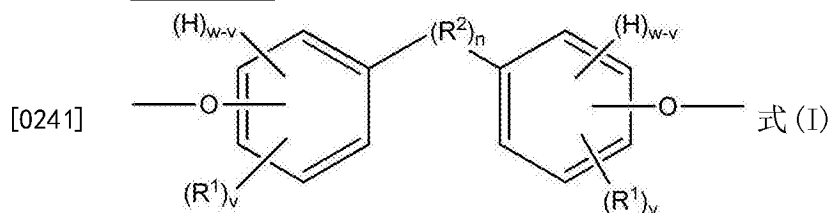
[0236] 粉末组合物的熔化和固化(即,交联)可以以组合的或分立的加热步骤来进行。在目前优选的实施方式中,使用结合的加热步骤,其中粉末涂料组合物被加热到足够高的温度,使粉末熔融并固化得到连续的涂层。烘烤温度和烘烤的持续时间将根据多种因素(包括例如,最终用途)而变化。为了固化涂层,烘烤温度通常为至少约150℃,更常见为至少约200℃。一般情况下,如果采用更长的固化时间,则可以使用较低的固化温度。固化温度一般不会超过约240℃。固化时间可以在例如约30秒至约30分钟的范围内,这取决于固化温度和最终用途。

[0237] 固化粉末涂料的厚度将根据所用的特定的最终用途而变化。然而,通常固化粉末涂料的平均涂层厚度在约25至约1500微米的范围内,更常见约50至约500微米。在一些实施方式中,所用的平均的涂层厚度在约125至约300微米的范围内。

[0238] 实施方式

[0239] 下面提供了一些额外的非限制性实施方式,用于进一步举例说明本发明。

[0240] 实施方式1: 聚合物,更优选聚醚聚合物,其具有一个或更多个下面式(I)链段:



[0242] 其中:

[0243] • 式(I)中所描绘的每对氧原子优选地存在于醚或酯键中,更优选存在于醚键中;

[0244] • 如果存在的话,“H”表示氢原子;

[0245] • 各个R¹独立地为优选具有至少15道尔顿的原子量的原子或基团,其中式(I)中所描绘的各个亚苯基优选包含至少一个在相对于氧原子的邻位或间位连接到环上的R¹;

[0246] • v独立地为1到4;

[0247] • w为4;

[0248] • 如果存在的话,R²优选为二价基团;

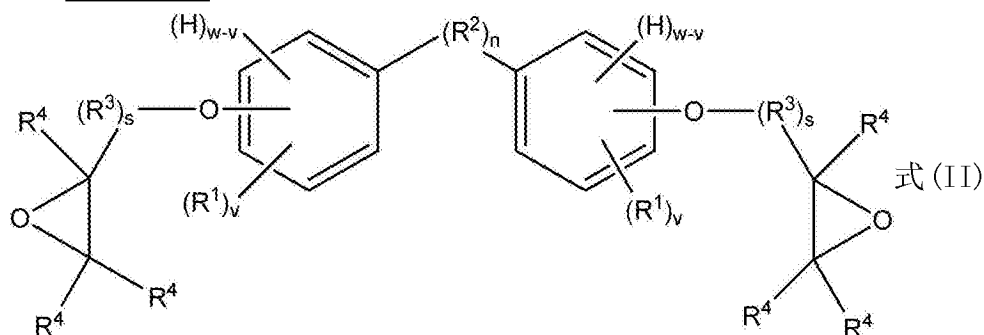
[0249] • n为0或1,附加条件是,如果n为0,式(I)中所绘的亚苯基可以任选地彼此结合从

而形成稠环体系(例如取代的萘基),在这种情况下w为3;并且

[0250] • 两个或更多个 R^1 和/或 R^2 基团可以结合以形成一个或多个环状基团;并且

[0251] • 所述聚合物优选不含BPA或BADGE。

[0252] 实施方式2:一种聚醚聚合物,其为包含下列的各种成分的反应产物:



[0253] 其中:

[0254] • R^1 、 R^2 、n、v和w如上面的式(I)所述;

[0255] • 式(II)所描绘的各个亚苯基都包含至少一个 R^1 , R^1 优选在相对于所绘氧原子的邻位或间位处连接到环上,更优选邻位;

[0256] • s为0到1;

[0257] • 如果存在的话, R^3 是二价基团,更优选二价有机基团;并且

[0258] • 优选地,各个 R^4 独立地为氢原子、卤原子或可以包含一个或多个杂原子的烃基。

[0259] 实施方式3:一种涂料组合物,其包含实施方式1或2的聚合物(优选以至少成膜量)和一种或多种选自交联剂和液体载剂的任选成分。

[0260] 实施方式4:一种具有基材(优选金属基材)的制品(优选包装制品,更优选食品或饮料容器或其一部分),其中实施方式3的涂料组合物涂覆在所述基材的至少一部分上。

[0261] 实施方式5:一种方法,其包括:提供基材(优选金属基材),并将实施方式3的涂料组合物涂覆到所述基材的至少一部分上。

[0262] 实施方式6:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物和/或涂料组合物至少基本上不含BPA或BADGE。

[0263] 实施方式7:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中式(I)或式(II)所绘的各个亚苯基具有至少一个邻位或间位的 R^1 (相对于所绘的氧), R^1 为有机基团,更优选包含1到4个碳原子、甚至更优选1到2个碳原子的有机基团。

[0264] 实施方式8:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中式(I)或式(II)所绘的各个亚苯基具有至少一个邻位或间位的 R^1 (相对于所绘的氧), R^1 是独立地选自取代或未被取代的甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、或其异构体的基团。

[0265] 实施方式9:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中式(I)或式(II)所绘的各个亚苯基包含在相对于所绘氧原子的两个邻位连接到环上的 R^1 。

[0266] 实施方式10:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述式(I)的链段衍生自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'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)及其衍生物或其二环氧化物(更优选其二缩水甘油醚)。

[0267] 实施方式11:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中式

(I)或式(II)所绘的各个亚苯基包含至少一个在相对于所绘氧原子的相邻位置连接到碳环的 R^1 。

[0268] 实施方式12:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中n为1。

[0269] 实施方式13:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中n为1并且 R^2 的原子量小于500,更优选小于200,甚至更优选小于100。

[0270] 实施方式14:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中 R^2 是包含小于15个碳原子、更优选1到10个碳原子的有机基团,在某些实施方式中包含1到2个碳原子。

[0271] 实施方式14.5:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中n为1并且 R^2 为式 $-C(R^7R^8)-$ 的有机基团,其中 R^7 和 R^8 各自独立地为氢原子、卤原子、有机基团、含硫的基团、含氮的基团、或优选基本上不与环氧基反应的任意合适的基团,并且其中 R^7 和 R^8 可以任选地结合以形成环状基团。

[0272] 实施方式15:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物(优选聚醚聚合物)包含一个或多个连接到骨架碳原子的悬挂的羟基。

[0273] 实施方式16:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物的骨架包含 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 链段。

[0274] 实施方式17:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 链段连接到式(I)所绘的各个醚氧原子。

[0275] 实施方式18:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物(优选聚醚聚合物)的 T_g 为至少 $60^\circ C$,更优选至少 $70^\circ C$,甚至更优选至少 $80^\circ C$ 。

[0276] 实施方式19:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中基于聚合物中存在的芳基或杂芳基基团的总重量相对于所述聚合物的重量,所述芳基或杂芳基(更常见亚苯基基团)占所述聚醚聚合物的至少20wt-%。

[0277] 实施方式20:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物包含多个式(I)的链段,在一些实施方式中,包含至少:1wt-%、5wt-%、10wt-%、20wt-%、30wt-%或50wt-%的式(I)的链段。

[0278] 实施方式21:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物是聚醚聚合物并且所述聚醚聚合物(或共聚物诸如聚醚-丙烯酸共聚物的聚醚聚合物部分)包含至少20wt-%、至少30wt-%、或至少50wt-%的式(I)的链段。

[0279] 实施方式22:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物和/或涂料组合物至少基本上不含丙烯酸(例如,如果有的话,包含小于约1wt-%的聚合的丙烯酸单体)。

[0280] 实施方式23:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物包含多个下面式(IV)的链段:

[0281] $-O-Ar-(Y_u-Ar)_t-O-$

[0282] 其中:

[0283] • 各个Ar独立地为亚苯基,更优选未被取代的亚苯基;

[0284] • u独立地是0或1;

[0285] • t独立地是0或1；

[0286] • Y如果存在是二价有机基团；

[0287] • 两个氧原子优选各为醚氧。

[0288] 实施方式24:实施方式23的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中Y是分子量小于500的二价有机基团。

[0289] 实施方式25:实施方式24或25的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中式(IV)的链段的分子量大于双酚A。

[0290] 实施方式26:实施方式23-25中任意一项所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中t和u均为1,Y_u包含一个或多个酯键。

[0291] 实施方式27:实施方式23-26中任意一项所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中Y包含一个或多个单环或多环基团。

[0292] 实施方式28:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物包括聚醚聚合物,该聚醚聚合物是包含下列成分的反应产物:(i)具有式(I)链段的多环氧化物或式(II)的多环氧化合物以及(ii)多元酚。

[0293] 实施方式28.5:实施方式28的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中下列一个或多个(更优选所有)是确实的:

[0294] (a) (i)的多环氧化物由不表现出明显雌激素活性(例如,使用MCF-7试验测试时,其优选表现出小于约-2.0的RPE的对数值)的多元酚形成;

[0295] (b) (i)的多环氧化物没有表现出诱变性或任意其他不适当的遗传毒性(即,在例如彗星试验中多环氧化物是非遗传毒性的);并且

[0296] (c) (ii)的多元酚没有表现出明显的雌激素活性。

[0297] 实施方式29:实施方式28的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述多元酚如下式:

[0298] $\text{HO-Ar-(R}^5\text{)}_w\text{-Z-R}^6\text{-Z-(R}^5\text{)}_w\text{-Ar-OH}$

[0299] 其中:

[0300] • 各个Ar独立地为二价芳基或杂芳基(更常见为取代或未被取代的亚苯基基团);

[0301] • 如果存在,各个R⁵独立地为二价有机基团;

[0302] • R⁶为二价有机基团;

[0303] • 各个Z独立地为任意方向的酯键(即,-C(O)-O-或-O-C(O)-);并且

[0304] • 各个w为0或1。

[0305] 实施方式30:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物的M_n为2000到20000。

[0306] 实施方式31:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中基于总的树脂固体,所述涂料组合物包含至少5wt-%或10wt-%的所述聚醚聚合物。

[0307] 实施方式32:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述涂料组合物是食物接触涂料。

[0308] 实施方式33:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物组合物是:溶剂基涂料组合物或水基涂料组合物。

[0309] 实施方式34:前面任意一个实施方式的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所

述涂料组合物是至少基本上不含丙烯酸的水基涂料组合物。

[0310] 实施方式35:前面任意一个实施方式的方法,其中,涂覆所述涂料组合物之后,所述基材形成包装容器或其一部分(例如食品容器或饮料容器或其一部分)。

[0311] 实施方式36:前面任意一个实施方式的方法,其中所述被涂的制品包括金属食品或饮料容器、化妆品容器、药物容器、或其一部分(例如罐端),这些制品的外表面或内表面(即,产品接触)的一个或多个上涂覆有涂料组合物。

[0312] 实施方式37:实施方式1-32、35、和36中任意一项所述的涂料组合物、制品或方法,其中所述涂料组合物包括粉末涂料组合物。

[0313] 实施方式38:实施方式37的制品,其中所述制品是用于输送或储存饮用水的制品(例如,水阀、水接头、水管、螺栓连接的钢制水箱或其中所用的板等)。

[0314] 其中所绘各个亚苯基包含一个或两个邻位X基团(相对于所绘的氧原子)的式(I)的片段和式(II)或(III)的化合物是目前优选的。为了进一步说明该结构,下表举例说明了用于给定的亚苯基基团的一个或多个邻位X和 R^2 的一些非限制性组合。关于 R^2 的环位置(例如,邻位、间位、对位),下表是没有限制的,然而通常 R^2 将位于相对于氧原子的对位。标记为“邻位A”和“邻位B”的列表表示基团存在于亚苯基的各个邻位(假设 R^2 不在邻位)。位置“A”或“B”可以分别在相对于所绘氧原子的邻位。如果 R^2 位于亚苯基的邻位,那么“邻位B”列中所列的基团不存在。通常,在所给出的式(I)的链段或式(II)或(III)的化合物中的亚苯基将相对于第二个亚苯基是对称的,使得相同的邻位基团(如邻位列“A”或“B”中描述)位于各环的相同邻位。

[0315] 下表还意欲列举X或 R^2 的独立实例,以及X和 R^2 的组合的实例(不管相对于氧原子X位于邻位还是间位、在其他X是否存在于特定的亚苯基基团中、或者两个亚苯基基团的一个或多个X是否相同)。这个额外的目的作为在第一列图例中附加的候选项“或X”的原因。

	邻位“A”(或 X)	邻位“B”	R^2
[0316]	丁基	氢	2-亚丁基
	丁基	甲基	2-亚丁基
	丁基	乙基	2-亚丁基
	丁基	丙基	2-亚丁基
	丁基	异丙基	2-亚丁基
	丁基	丁基	2-亚丁基
	乙基	氢	2-亚丁基
	乙基	甲基	2-亚丁基
	乙基	乙基	2-亚丁基
	异丙基	氢	2-亚丁基
	异丙基	甲基	2-亚丁基
	异丙基	乙基	2-亚丁基
	异丙基	丙基	2-亚丁基
	异丙基	异丙基	2-亚丁基
	甲基	氢	2-亚丁基
	甲基	甲基	2-亚丁基
	丙基	氢	2-亚丁基
	丙基	甲基	2-亚丁基
	丙基	乙基	2-亚丁基
	丙基	丙基	2-亚丁基
	仲丁基	氢	2-亚丁基
	仲丁基	甲基	2-亚丁基
	仲丁基	乙基	2-亚丁基
	仲丁基	丙基	2-亚丁基

邻位“A”(或 X)	邻位“B”	R ²
仲丁基	异丙基	2-亚丁基
仲丁基	丁基	2-亚丁基
仲丁基	仲丁基	2-亚丁基
叔丁基	氢	2-亚丁基
叔丁基	甲基	2-亚丁基
叔丁基	乙基	2-亚丁基
叔丁基	丙基	2-亚丁基
叔丁基	异丙基	2-亚丁基
叔丁基	丁基	2-亚丁基
叔丁基	仲丁基	2-亚丁基
叔丁基	叔丁基	2-亚丁基
丁基	氢	亚丁基
丁基	甲基	亚丁基
丁基	乙基	亚丁基
丁基	丙基	亚丁基
丁基	异丙基	亚丁基
丁基	丁基	亚丁基
乙基	氢	亚丁基
乙基	甲基	亚丁基
乙基	乙基	亚丁基
异丙基	氢	亚丁基
异丙基	甲基	亚丁基
异丙基	乙基	亚丁基
异丙基	丙基	亚丁基
异丙基	异丙基	亚丁基
甲基	氢	亚丁基
甲基	甲基	亚丁基
丙基	氢	亚丁基
丙基	甲基	亚丁基
丙基	乙基	亚丁基
丙基	丙基	亚丁基
仲丁基	氢	亚丁基
仲丁基	甲基	亚丁基
仲丁基	乙基	亚丁基
仲丁基	丙基	亚丁基
仲丁基	异丙基	亚丁基
仲丁基	丁基	亚丁基
仲丁基	仲丁基	亚丁基
叔丁基	氢	亚丁基
叔丁基	甲基	亚丁基
叔丁基	乙基	亚丁基
叔丁基	丙基	亚丁基
叔丁基	异丙基	亚丁基
叔丁基	丁基	亚丁基

[0317]

邻位“A”(或 X)	邻位“B”	R ²
叔丁基	仲丁基	亚丁基
叔丁基	叔丁基	亚丁基
丁基	氢	亚环己基
丁基	甲基	亚环己基
丁基	乙基	亚环己基
丁基	丙基	亚环己基
丁基	异丙基	亚环己基
丁基	丁基	亚环己基
乙基	氢	亚环己基
乙基	甲基	亚环己基
乙基	乙基	亚环己基
异丙基	氢	亚环己基
异丙基	甲基	亚环己基
异丙基	乙基	亚环己基
异丙基	丙基	亚环己基
异丙基	异丙基	亚环己基
甲基	氢	亚环己基
甲基	甲基	亚环己基
丙基	氢	亚环己基
丙基	甲基	亚环己基
丙基	乙基	亚环己基
丙基	丙基	亚环己基
丙基	氢	亚环己基
丙基	甲基	亚环己基
丙基	乙基	亚环己基
丙基	丙基	亚环己基
丙基	氢	亚环己基
丙基	甲基	亚环己基
丙基	乙基	亚环己基
丙基	丙基	亚环己基
丙基	异丙基	亚环己基
丙基	丁基	亚环己基
丙基	仲丁基	亚环己基
丙基	叔丁基	亚环己基
丙基	氢	亚环己基
丙基	甲基	亚环己基
丙基	乙基	亚环己基
丙基	丙基	亚环己基
丙基	异丙基	亚环己基
丙基	丁基	亚环己基
丙基	仲丁基	亚环己基
丙基	叔丁基	亚环己基
丙基	氢	亚环戊基
丙基	甲基	亚环戊基
丙基	乙基	亚环戊基
丙基	丙基	亚环戊基
丙基	异丙基	亚环戊基
丙基	丁基	亚环戊基
丙基	氢	亚环戊基

[0318]

邻位“A”(或 X)	邻位“B”	R ²
乙基	甲基	亚环戊基
乙基	乙基	亚环戊基
异丙基	氢	亚环戊基
异丙基	甲基	亚环戊基
异丙基	乙基	亚环戊基
异丙基	丙基	亚环戊基
异丙基	异丙基	亚环戊基
甲基	氢	亚环戊基
甲基	甲基	亚环戊基
丙基	氢	亚环戊基
丙基	甲基	亚环戊基
丙基	乙基	亚环戊基
丙基	丙基	亚环戊基
仲丁基	氢	亚环戊基
仲丁基	甲基	亚环戊基
仲丁基	乙基	亚环戊基
仲丁基	丙基	亚环戊基
仲丁基	异丙基	亚环戊基
仲丁基	丁基	亚环戊基
仲丁基	仲丁基	亚环戊基
叔丁基	氢	亚环戊基
叔丁基	甲基	亚环戊基
叔丁基	丙基	亚环戊基
叔丁基	异丙基	亚环戊基
叔丁基	丁基	亚环戊基
叔丁基	仲丁基	亚环戊基
叔丁基	叔丁基	亚环戊基
丁基	氢	亚乙基
丁基	甲基	亚乙基
丁基	乙基	亚乙基
丁基	丙基	亚乙基
丁基	异丙基	亚乙基
丁基	丁基	亚乙基
乙基	氢	亚乙基
乙基	甲基	亚乙基
乙基	乙基	亚乙基
异丙基	氢	亚乙基
异丙基	甲基	亚乙基
异丙基	乙基	亚乙基
异丙基	丙基	亚乙基
异丙基	异丙基	亚乙基
甲基	氢	亚乙基
甲基	甲基	亚乙基
丙基	氢	亚乙基

[0319]

邻位“A”(或 X)	邻位“B”	R ²
丙基	甲基	亚乙基
丙基	乙基	亚乙基
丙基	丙基	亚乙基
仲丁基	氢	亚乙基
仲丁基	甲基	亚乙基
仲丁基	乙基	亚乙基
仲丁基	丙基	亚乙基
仲丁基	异丙基	亚乙基
仲丁基	丁基	亚乙基
仲丁基	仲丁基	亚乙基
叔丁基	氢	亚乙基
叔丁基	甲基	亚乙基
叔丁基	乙基	亚乙基
叔丁基	丙基	亚乙基
叔丁基	异丙基	亚乙基
叔丁基	丁基	亚乙基
叔丁基	仲丁基	亚乙基
叔丁基	叔丁基	亚乙基
丁基	氢	异亚丙基
丁基	甲基	异亚丙基
丁基	乙基	异亚丙基
丁基	丙基	异亚丙基
丁基	异丙基	异亚丙基
丁基	丁基	异亚丙基
乙基	氢	异亚丙基
乙基	甲基	异亚丙基
乙基	乙基	异亚丙基
异丙基	氢	异亚丙基
异丙基	甲基	异亚丙基
异丙基	乙基	异亚丙基
异丙基	丙基	异亚丙基
异丙基	异丙基	异亚丙基
甲基	氢	异亚丙基
甲基	甲基	异亚丙基
丙基	氢	异亚丙基
丙基	甲基	异亚丙基
丙基	乙基	异亚丙基
丙基	丙基	异亚丙基
仲丁基	氢	异亚丙基
仲丁基	甲基	异亚丙基
仲丁基	乙基	异亚丙基
仲丁基	丙基	异亚丙基
仲丁基	异丙基	异亚丙基
仲丁基	丁基	异亚丙基

[0320]

邻位“A”(或 X)	邻位“B”	R ²
仲丁基	仲丁基	异亚丙基
叔丁基	氢	异亚丙基
叔丁基	甲基	异亚丙基
叔丁基	乙基	异亚丙基
叔丁基	丙基	异亚丙基
叔丁基	异丙基	异亚丙基
叔丁基	丁基	异亚丙基
叔丁基	仲丁基	异亚丙基
叔丁基	叔丁基	异亚丙基
丁基	氢	亚甲基
丁基	甲基	亚甲基
丁基	乙基	亚甲基
丁基	丙基	亚甲基
丁基	异丙基	亚甲基
丁基	丁基	亚甲基
乙基	氢	亚甲基
乙基	甲基	亚甲基
乙基	乙基	亚甲基
异丙基	氢	亚甲基
异丙基	甲基	亚甲基
异丙基	乙基	亚甲基
异丙基	丙基	亚甲基
异丙基	异丙基	亚甲基
甲基	氢	亚甲基
甲基	甲基	亚甲基
丙基	氢	亚甲基
丙基	甲基	亚甲基
丙基	乙基	亚甲基
丙基	丙基	亚甲基
仲丁基	氢	亚甲基
仲丁基	甲基	亚甲基
仲丁基	乙基	亚甲基
仲丁基	丙基	亚甲基
仲丁基	异丙基	亚甲基
仲丁基	丁基	亚甲基
仲丁基	仲丁基	亚甲基
叔丁基	氢	亚甲基
叔丁基	甲基	亚甲基
叔丁基	乙基	亚甲基
叔丁基	丙基	亚甲基
叔丁基	异丙基	亚甲基
叔丁基	丁基	亚甲基
叔丁基	仲丁基	亚甲基
叔丁基	叔丁基	亚甲基

[0321]

邻位“A”(或 X)	邻位“B”	R ²
丁基	氢	亚丙基
丁基	甲基	亚丙基
丁基	乙基	亚丙基
丁基	丙基	亚丙基
丁基	异丙基	亚丙基
丁基	丁基	亚丙基
乙基	氢	亚丙基
乙基	甲基	亚丙基
乙基	乙基	亚丙基
异丙基	氢	亚丙基
异丙基	甲基	亚丙基
异丙基	乙基	亚丙基
异丙基	丙基	亚丙基
异丙基	异丙基	亚丙基
甲基	氢	亚丙基
甲基	甲基	亚丙基
丙基	氢	亚丙基
丙基	甲基	亚丙基
丙基	乙基	亚丙基
丙基	丙基	亚丙基
仲丁基	氢	亚丙基
仲丁基	甲基	亚丙基
仲丁基	乙基	亚丙基
仲丁基	丙基	亚丙基
仲丁基	异丙基	亚丙基
仲丁基	丁基	亚丙基
仲丁基	仲丁基	亚丙基
叔丁基	氢	亚丙基
叔丁基	甲基	亚丙基
叔丁基	乙基	亚丙基
叔丁基	丙基	亚丙基
叔丁基	异丙基	亚丙基
叔丁基	丁基	亚丙基
叔丁基	仲丁基	亚丙基
叔丁基	叔丁基	亚丙基
丁基	氢	三甲基亚环己基
丁基	甲基	三甲基亚环己基
丁基	乙基	三甲基亚环己基
丁基	丙基	三甲基亚环己基
丁基	异丙基	三甲基亚环己基
丁基	丁基	三甲基亚环己基
乙基	氢	三甲基亚环己基
乙基	甲基	三甲基亚环己基
乙基	乙基	三甲基亚环己基

[0322]

邻位“A”(或 X)	邻位“B”	R ²
异丙基	氢	三甲基亚环己基
异丙基	甲基	三甲基亚环己基
异丙基	乙基	三甲基亚环己基
异丙基	丙基	三甲基亚环己基
异丙基	异丙基	三甲基亚环己基
甲基	氢	三甲基亚环己基
甲基	甲基	三甲基亚环己基
丙基	氢	三甲基亚环己基
丙基	甲基	三甲基亚环己基
丙基	乙基	三甲基亚环己基
丙基	丙基	三甲基亚环己基
仲丁基	氢	三甲基亚环己基
仲丁基	甲基	三甲基亚环己基
仲丁基	乙基	三甲基亚环己基
仲丁基	丙基	三甲基亚环己基
仲丁基	异丙基	三甲基亚环己基
仲丁基	丁基	三甲基亚环己基
仲丁基	仲丁基	三甲基亚环己基
叔丁基	氢	三甲基亚环己基
叔丁基	甲基	三甲基亚环己基
叔丁基	乙基	三甲基亚环己基
[0323] 叔丁基	丙基	三甲基亚环己基
叔丁基	异丙基	三甲基亚环己基
叔丁基	丁基	三甲基亚环己基
叔丁基	仲丁基	三甲基亚环己基
叔丁基	叔丁基	三甲基亚环己基
丁基	氢	苯乙酮
丁基	甲基	苯乙酮
丁基	乙基	苯乙酮
丁基	丙基	苯乙酮
丁基	异丙基	苯乙酮
丁基	丁基	苯乙酮
乙基	氢	苯乙酮
乙基	甲基	苯乙酮
乙基	乙基	苯乙酮
异丙基	氢	苯乙酮
异丙基	甲基	苯乙酮
异丙基	乙基	苯乙酮
异丙基	丙基	苯乙酮
异丙基	异丙基	苯乙酮
甲基	氢	苯乙酮
甲基	甲基	苯乙酮
丙基	氢	苯乙酮
丙基	甲基	苯乙酮

邻位“A”(或 X)	邻位“B”	R ²
丙基	乙基	苯乙酮
丙基	丙基	苯乙酮
仲丁基	氢	苯乙酮
仲丁基	甲基	苯乙酮
仲丁基	乙基	苯乙酮
仲丁基	丙基	苯乙酮
仲丁基	异丙基	苯乙酮
仲丁基	丁基	苯乙酮
仲丁基	仲丁基	苯乙酮
叔丁基	氢	苯乙酮
叔丁基	甲基	苯乙酮
叔丁基	乙基	苯乙酮
叔丁基	丙基	苯乙酮
叔丁基	异丙基	苯乙酮
叔丁基	丁基	苯乙酮
叔丁基	仲丁基	苯乙酮
叔丁基	叔丁基	苯乙酮
丁基	氢	二苯甲酮
丁基	甲基	二苯甲酮
丁基	乙基	二苯甲酮
丁基	丙基	二苯甲酮
丁基	异丙基	二苯甲酮
丁基	丁基	二苯甲酮
乙基	氢	二苯甲酮
乙基	甲基	二苯甲酮
乙基	乙基	二苯甲酮
异丙基	氢	二苯甲酮
异丙基	甲基	二苯甲酮
异丙基	乙基	二苯甲酮
异丙基	丙基	二苯甲酮
异丙基	异丙基	二苯甲酮
甲基	氢	二苯甲酮
甲基	甲基	二苯甲酮
丙基	氢	二苯甲酮
丙基	甲基	二苯甲酮
丙基	乙基	二苯甲酮
丙基	丙基	二苯甲酮
仲丁基	氢	二苯甲酮
仲丁基	甲基	二苯甲酮
仲丁基	乙基	二苯甲酮
仲丁基	丙基	二苯甲酮
仲丁基	异丙基	二苯甲酮
仲丁基	丁基	二苯甲酮
仲丁基	仲丁基	二苯甲酮

[0324]

	邻位“A”(或 X)	邻位“B”	R ²
[0325]	叔丁基	氢	二苯甲酮
	叔丁基	甲基	二苯甲酮
	叔丁基	乙基	二苯甲酮
	叔丁基	丙基	二苯甲酮
	叔丁基	异丙基	二苯甲酮
	叔丁基	丁基	二苯甲酮
	叔丁基	仲丁基	二苯甲酮
	叔丁基	叔丁基	二苯甲酮

[0326] 测试方法

[0327] 除非另有声明,在如下实施例中使用如下测试方法。

[0328] 差示扫描量热

[0329] 通过首先将液体树脂组合物涂覆到铝片材板上来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,然后以每分钟20°C加热至200°C,冷却至-60°C,然后再次以每分钟20°C加热至200°C。由最后的热循环的热重计算玻璃化转变和熔点。在转变的拐点处测量玻璃化转变,并在熔融峰的最大峰值测定熔点。

[0330] 粘附性

[0331] 进行粘附性测试以评估涂层是否粘附到被涂基材上。粘附性测试根据ASTM D3359-Test Method B,SCOTCH610带(可得自Minnesota,Saint Paul的3M Company)进行。粘附性通常被分为0-10的等级,其中等级10表示没有粘附性失效;等级9表示90%的涂层保持粘附,等级8表示80%的涂层保持粘附,以此类推。粘附等级10对于商业可行涂层来说通常是理想的。

[0332] 抗发白性

[0333] 抗发白性测试了涂层抵抗各种溶液攻击的能力。通常,发白通过吸收到被涂膜中的水量来衡量。当膜吸水后,其通常变得浑浊或看起来发白。发白通常以目测方式利用0-10的等级来衡量,其中等级10表示无发白;等级0表示膜完全发白。至少7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级或更高级。

[0334] 抗腐蚀性

[0335] 抗腐蚀性是涂层抵抗腐蚀性/酸性环境的能力的量度。通常,其利用0-10的等级来衡量。等级0表示膜完全被腐蚀,观察到膜的所有区域都起泡或发泡。等级10表示该涂层与其遭受腐蚀环境之前相比没有变化。

[0336] 耐污性

[0337] 耐污性是涂层抵抗介质污损能力的量度。其通常利用0-10的等级来衡量。等级0表示涂层完全被污染,其中膜的所有区域都观察到完全的颜色变化。等级10表示该涂层与其遭受污损环境之前相比没有变化。

[0338] 铅笔硬度

[0339] 该测试测量固化涂层的硬度。使用ASTM D3363来评估铅笔硬度,该测试对着金属颗粒进行。数据以膜破裂前的最后一次成功铅笔形式来报告。因此,例如,如果用2H铅笔测试时,涂层不破裂,但用3H铅笔进行测试时破裂,则报告涂层具有2H的铅笔硬度。

[0340] 金属暴露

[0341] 该项测试衡量了涂层当经受为生产所制备的制品(例如饮料罐端)而必须的形成工艺时保持其完整性的能力。其是所形成的端盖中存在或不存在裂缝或破裂的量度。端盖通常被置于充满电解质溶液的杯子上。使杯子反转,从而将端盖的表面暴露于电解质溶液。然后测量通过该端盖的电流。如果制作后涂层保持完整(没有裂缝或破裂),那么最小的电流将通过该端盖。

[0342] 对于该评估而言,将完全转化的202个标准开口罐端盖暴露于由在去离子水中的1重量%NaCl构成的电解质溶液中4秒。评估的涂层位于饮料罐端部的内表面上。利用得自Wilkins-Anderson Company, Chicago, Illinois的WACO Enamel Rater II测定金属暴露量,其中输出电压为6.3伏。报道所测定的电流,以毫安计。通常测试初始端盖的连贯性,之后端部经历煮沸的Dowfax洗涤剂溶液(购自Dow Chemical的Dowfax产品)60分钟。冷却并干燥后,再次测量通过端部的电流的毫安数。

[0343] 按上述测试时,本发明的优选的涂层最初通过小于10毫安(mA),更优选小于5mA,最优选小于2mA,最佳小于1mA。Dowfax之后,优选的涂层给出小于20mA,更优选小于10mA,并且甚至更优选小于5mA的连贯性。

[0344] 耐溶剂性测试

[0345] 涂层的“固化”或交联程度被测定为对溶剂(诸如甲基乙基甲酮(MEK)(得自Exxon, Newark, NJ)的耐受性。这项测试如ASTM D540293所述进行。报道了双向擦洗(即一个来回的运动)的次数。该测试通常被称为“抗MEK性”。

[0346] 实施例

[0347] 提供如下实施例协助对本发明的理解,但这些实施例并不构成对本发明范围的限制。除非另有声明,所有份和百分比都以重量计。通过如下所示的测试评估所列结构:

[0348] 实施例1:邻位取代的二酚的二环氧化物

[0349] 样本I:4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)的二缩水甘油醚

[0350] 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)(500克,1.076摩尔,从Albemarle Corporation得到)在无水二甲基甲酰胺(1.5升)的溶液被冷却到-10℃,并在-10到-5℃下滴加叔戊醇钠(374克,3.23摩尔)在无水二甲基甲酰胺(1.5升)的溶液。在-10℃下搅拌混合物30分钟。通过滴液漏斗在-10到-5℃下加入表氯醇(1.9升,24.2摩尔)。将溶液温热至室温并在75到82℃下加热16小时。冷却至环境温度之后,将混合物加入冷的自来水(12升)。将乙酸乙酯(5升)加入混合物中,搅拌10分钟并分离。用额外的乙酸乙酯(3升)再次萃取水层。用盐水(2x6升)洗涤合并的乙酸乙酯萃取物两次,用无水硫酸钠(600克)干燥,并过滤。在降低的压力下除去溶剂,得到887克粗制产品(紫色的油)。将粗制产品溶于甲苯(600毫升)并通过硅胶垫(1.4千克),用甲苯和庚烷的混合物(8份甲苯与2份庚烷)洗脱。将含有产品的部分合并,并在降低的压力下蒸发。产品大部分是所需的二环氧化物(756克,黄色的油,及时结晶),存在一些单环氧化物。将纯化的材料(756克)在70℃下溶于2-丙醇(2.3升),并冷却至室温一整夜。将烧瓶放在冰水浴中3小时,过滤,并且用冷的2-丙醇(3x400毫升)洗涤固体三遍。所得到的的固体在高真空、环境温度下干燥,以得到最终的产品,为白色固体(371克, HPLC纯度为95.2%,产率为60%)。最终产品的环氧值为0.367当量/100克。使用合适的遗传毒性试验(例如Ames II试验)测试所得到的4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)的二缩水

甘油醚,发现了其是非遗传毒性的。

[0351] 样本II:4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)的二缩水甘油醚

[0352] 通过使表氯醇与4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)反应制备20克批量的4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)的二缩水甘油醚。需要多个纯化步骤,以得到合适的纯化产品。经纯化的产品表现出的环氧值为0.402当量/100克。使用合适的遗传毒性试验(例如Ames II试验)测试所得到的4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)的二缩水甘油醚,发现了其是非遗传毒性的。

[0353] 样本III:4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)的二缩水甘油醚

[0354] 在油浴中在80℃下加热4,4'-亚甲基双(2,6-甲基苯酚)(32克,0.125摩尔)、表氯醇(140毫升,1.79摩尔)和2-丙醇(150毫升)。在5分钟内分批加入在水(20毫升)中的氢氧化钠(12.5克,0.313摩尔)。紫色溶液在80℃下加热2小时。将混合物冷却到室温,过滤并在旋转蒸发仪中在约30-40℃的温度下浓缩。剩余的油与二氯甲烷(50毫升)和庚烷(100毫升)混合,并在环境温度下搅拌30分钟。通过过滤除去盐,并在旋转蒸发仪中在约30-40℃下浓缩滤液。剩余的油在高真空在环境温度下干燥,直到得到恒定的重量。粗制的产品从甲醇(250毫升)中结晶两次,并在高真空在环境温度下干燥,直到得到恒定的重量。实验产生的4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)的二缩水甘油醚(28克,产率为60%)是白色固体。环氧值为0.543当量/100克。

[0355] 通过外部毒理学实验室使用合适的试验评估用于制备样本I-III中的各个二缩水甘油醚所用的二酚的雌激素活性,其结果是与基于共同的参考化合物的MCF-7试验直接相关的。

[0356] 实施例2:二元酚加合物

[0357] 样本I:1摩尔4,8-双(羟甲基)三环[5.2.1.0]癸烷与2摩尔3-羟基苯甲酸的二元酚加合物

[0358] 向装有机械搅拌器、在Dean-Stark Trap顶部的水冷冷凝器、和连接到加热控制装置和加热罩的热电偶的四口圆底烧瓶添加249.24份三环癸烷二甲醇或“TCDM”(来自OXEA)、350.76份3-羟基苯甲酸(来自Aldrich)和0.6份聚合催化剂。开始搅拌和加热4小时,直到批料达到230℃。该批料在230℃下加热4个多小时,在该时刻收集约43份水,酸值为2.0mg KOH/gram。此刻,停止加热直到批料达到120℃;在此同时将批料排出。该物质在室温下是固体,可以破碎。

[0359] 样本II:1摩尔4,8-双(羟甲基)三环[5.2.1.0]癸烷与2摩尔4-羟基苯基乙酸的二元酚加合物

[0360] 向装有机械搅拌器、在Dean-Stark Trap顶部的水冷冷凝器、和连接到加热控制装置和加热罩的热电偶的四口圆底烧瓶添加235.3份TCDM(来自OXEA)、364.7份4-羟基苯基乙酸(来自Aceto)和0.65份聚合催化剂。开始搅拌和加热7小时,直到批料达到230℃。该批料在230℃下加热8个多小时,在该时刻收集约40份水,酸值为1.8mg KOH/gram。此刻,停止加热直到批料达到120℃;与此同时将批料排出。该物质在室温下是粘性的半固体。

[0361] 样本III:1摩尔1,4-环己烷二甲醇(CHDM)与2摩尔3-羟基苯甲酸的二元酚加合物

[0362] 向装有机械搅拌器、在Dean-Stark Trap顶部的水冷冷凝器、和连接到加热控制装置和加热罩的热电偶的四口圆底烧瓶添加228.6份CHDM-90产品(在水中的90%环己烷二甲

醇,来自Eastman)、394.2份3-羟基苯甲酸(来自Aceto)和0.6份聚合催化剂。开始搅拌和加热4小时,直到批料达到230℃。该批料在230℃下加热8个多小时,在该时刻收集约70份水,酸值为1.6mg KOH/gram。此刻,停止加热直到批料达到120℃;在此同时将批料排出。该物质在室温下是固体,可以破碎。

[0363] 样本IV:1摩尔1,4-环己烷二甲醇(CHDM)与2摩尔4-羟基苯基乙酸的二元酚加合物

[0364] 向装有机械搅拌器、在Dean-Stark Trap顶部的水冷冷凝器、和连接到加热控制装置和加热罩的热电偶的四口圆底烧瓶添加214.3份CHDM-90产品、407.1份4-羟基苯基乙酸(来自Aceto)和0.6份聚合催化剂。开始搅拌和加热4小时,直到批料达到230℃。该批料在230℃下加热6个多小时,在该时刻收集约65份水,酸值为3.0mg KOH/gram。此刻,停止加热直到批料达到120℃;在此同时将批料排出。该物质在室温下是固体,可以破碎。

[0365] 实施例3:聚醚聚合物

[0366] 如下面的表1所示,通过采用实施例2的各种二酚升级实施例1的各种二环氧化物(表1中的“DGE”)来制备15种不同的聚醚聚合物(即,样本1到15)。

[0367] 使用下面的一般过程来制备表1的样本1-10的各种聚醚聚合物:向安装有机械搅拌器、水冷冷凝器、和连接到加热控制装置和加热套上的热电偶的4口圆底烧瓶中添加实施例1的二环氧化物、样本I(即,4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)的二缩水甘油醚)和特定量的实施例2的二酚、0.1%份CATALYST1201聚合物催化剂(来自Shell)和一定量的甲基异丁基甲酮(来自Ashland),以获得95wt-%固体的批料。开始并持续进行搅拌和加热,直到批料变得均匀并达到表1所示的温度。批料在该温度下保持直到达到目标环氧值(“EV”)。此刻,停止加热,缓慢加入环己酮(来自Ashland)直到实现表1所示的固体重量百分比(或者是非挥发性物质的重量百分比)。当温度低于70℃时,将批料排出。如下面的表1所示,样本1-10的所有聚合物表现出良好的分子量构建和高Tg。

[0368] 上述方法也可以使用实施例1的二环氧化物、样本II、III和IV来用于配制聚醚聚合物。

[0369] 表1

[0370]

样本	Ex. I DGE	重量份	二酚	重量份	反应温度 (°C)	目标 EV	Act. EV	NV**	Mn	Mw	Tg (°C)
1	样本 I	45.3	实施例 2, 样本 I	29.7	120	0.036	0.036	45.6	4280	10780	91
2	样本 I	44.3	实施例 2, 样本 II	30.7	120	0.036	0.034	41.7	4240	15680	82
3	样本 I	47.4	实施例 2, 样本 III	27.6	120	0.036	0.032	40.4	5200	15330	94
4	样本 I	46.2	实施例 2, 样本 IV	28.8	120	0.036	0.034	43.3	5560	17800	82
5	样本 I	46	实施例 2, 样本 III	29	120	0.02	0.18	30.9	7380	29540	99
6	样本 I	45.2	实施例 2, 样本 III	29.8	120	0.01	0.007	31.2	5870	28620	97
7	样本 I	145.4	实施例 2, 样本 IV	94.6	120	0.032	0.032	42.8	5230	14970	80
8	样本 I	142.3	实施例 2, 样本 IV	97.7	120	0.021	0.021	41.9	6460	26900	82
9	样本 I	203	HQ*	36.96	160	0.032	0.032	40.8	4700	10650	100
10	样本 I	201.8	HQ*	38.2	160	0.021	0.019	40.4	6100	14280	105
11	样本 II	339.2	HQ*	60.8	160	0.028	0.029	40.8	5700	13280	98
12	样本 II	244.5	实施例 2, 样本 IV	155.5	130	0.028	0.027	41.0	3800	8320	82
13	样本 II	250.8	实施例 2, 样本 III	149.2	130	0.028	0.028	40.8	6130	17570	91
14	样本 III	63.2	HQ*	16.8	160	0.035	0.033	39.3	5400	12900	95

[0371]

15	样本 III	41.9	实施例 2, 样本 III	38.1	130	0.029	0.023	42.2	7600	48900	90
----	--------	------	---------------	------	-----	-------	-------	------	------	-------	----

[0372] *HQ代表氢醌。

[0373] **NV代表非挥发性物质的wt-%。

[0374] 实施例4: 涂料组合物

[0375] 用环己酮将实施例3的样本2和实施例3的样本4的聚醚聚合物稀释至35%的非挥发含量。然后, 先后添加20% (固体对固体) 的酚醛交联剂和以10% 的在丁醇中的溶液形式添加的0.1% (固体对固体) 的H₃PO₄。由此, 提供两种酸催化的80/20聚醚/酚醛树脂配制品。使用实施例3, 样本2配制的涂料组合物在本文中被称作实施例4, 样本1, 而使用实施例3, 样本4配制的涂料组合物在本文中被称作实施例4, 样本2。

[0376] 实施例5: 被涂的基材

[0377] 将上面的两种涂料组合物、以及工业标准BPA-基聚醚涂料组合物分别涂覆到75# 镀锡铁皮(ETP) 和无锡钢(TFS) 二者上。涂层用适当尺寸的线棒下刮, 获得了具有4.5-5.0毫克/平方英寸(msi) 的干膜厚度的涂层。将被涂金属样品在燃气烘箱中在403°F (~206°C) 下烘烤12分钟。202个清洁的罐端由所得被涂板形成。在各个罐端未涂侧的中心上施加14英寸-磅的反向冲击。该罐端被浸没到具有180°F (82°C) 的初始温度的两种不同的侵略性食品

(即,表2中的侵略性食品1和2)中并储存在120°F(~49°C)下两周。两周后,将罐端从食品中取出,用水冲洗并评价粘附性、腐蚀性、耐污性和发白性。结果示于下表2中。实施例4的涂料组合物表现出等于或好于工业标准环氧涂料的涂料性质。

[0378] 表2

[0379]

涂料组合物	商业对照	实施例 4, 样本 1	实施例 4, 样本 2
ETP			
侵略性食品 1			
粘附/发白	10/10	10/10	10/10
污染/腐蚀	10/10	10/10	10/10
侵略性食品 2			
粘附/发白	10/10	10/10	10/10
污染/腐蚀	10/10	10/10	10/10
TFS			
侵略性食品 1			
粘附/发白	10/10	10/10	10/10
污染/腐蚀	10/10	10/10	10/10
侵略性食品 2			
粘附/发白	10/10	10/10	10/10
污染/腐蚀	10/9	10/10	10/10

[0380] 实施例6:水分散的聚醚聚合物

[0381] 样本1:

[0382] 向装有机械搅拌器、保持氮气层的氮气入口、水冷冷凝器、和连接到加热控制装置和加热罩的的热电偶的四口圆底烧瓶添加65.34份实施例1,样本III的二环氧化物(即,4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)的二缩水甘油醚)、17.61份氢醌、0.054份CATALYST1201催化剂(来自Shell)、0.305份山梨酸和1.96份乙基卡必醇。混合物被加热搅拌至125°C,放热至152°C,然后在155°C下加热4小时直到环氧值为0.025当量/100克。然后,使用苯乙烯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸和甲基丙烯酸的混合物与根据U.S.Pat.No.5,830,952的连接化合物组合或者与用于代替U.S.Pat.No.5,830,952中所教导的聚醚聚合物的上述聚醚聚合物组合,来制备水分散的聚合物。水分散的聚合物产生非挥发含量为约40%并且酸值为15-45mg KOH/克的水基分散体。

[0383] 以与市售的基于BPA和BADGE的环氧聚合物相同方式将树脂配制成水性漆,在镀铬处理过的铝基板上在465°F(241°C)下烘烤60秒至7msi的干膜厚度。包含实施例6,样本1树脂的固化涂层的性质与市售的环氧对照涂层相似。下面的表4示出了相对于对照涂层,实施例6,样本1的一些涂层性质。

[0384] 表3

[0385]

涂层	金属暴露 (毫安)		去离子水蒸煮		MEK 双向 擦洗	铅笔硬度
	煮 沸 的 Dowfax 之 前	煮沸的 Dowfax 之后	发 白 (W/V)*	粘 附 性 (W/V)*		
BADGE/BPA 对照	0.2	0.9	10/10	10/10	20-50	4H
实施例 6, 样本 1	0.1	3.1	10/10	10/10	20-50	3H

[0386] *将被涂的铝条置于装有去离子水的高压锅,并在250°F (121°C) 下处理90分钟。之后,对被涂的条浸在液体的区域(“W”)和条在蒸汽相的区域(“V”)进行抗发白性和粘附性的评级。

[0387] 样本2:

[0388] 向装有机械搅拌器、保持氮气层的氮气入口、水冷冷凝器、连接到加热控制装置和加热罩的热电偶的四口圆底烧瓶添加59.96份实施例1,样本II的二环氧化物(即,4,4'-亚甲基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)的二缩水甘油醚)、0.08份CATALYST1201催化剂、和2.22份二甲苯。该混合物被搅拌并加热至130°C,并保持3小时,在该时刻环氧值为0.034当量/100克。加入25.05份丁基溶纤剂,随后加入10.53份伯戊醇和14.47份正丁醇,同时温度稳定在120°C。随后加入甲基丙烯酸、苯乙烯和苯甲酰过氧化物的预混物,同时保持温度。在添加结束时,用丁基溶纤剂冲洗添加装置。在加料结束时,在温度保持2小时之后,加入去离子水,并使温度稳定在90°C。随时间加入室温下的去离子水和二甲基乙醇胺的预混物,并保持该批料,随后加入去离子水。所得到的水基分散体的非挥发含量为约20%,并且酸值为80-120mg KOH/克。

[0389] 通过混合实施例6,样本2的水基树脂与由适当量的酚基酚醛树脂、叔丁基酚基酚醛树脂和有机溶剂组成的溶液来制备漆。随后加入额外稀释的有机溶剂和去离子水,得到#4福特杯粘度为20秒且非挥发含量为约20%的喷涂料。将该水基漆喷在深冲拉拔ETP食品罐上,并在425°F (218°C) 下烘烤3.5分钟,得到干膜重量为275毫克/罐的固化的涂层。与类似的BADGE/BPA基对照涂层的测试相比,使用实施例6,样本2配制的涂料的涂层性质是类似的,包括耐腐蚀性。

[0390] 实施例7-用氢醌改进的二缩水甘油醚来制备固体树脂

[0391] 向装有机械搅拌器、热电偶、氮气入口和真空出口的反应烧瓶加入900.0份实施例1,样本II的二缩水甘油醚(滴定的环氧值为0.376(环氧化物当量重量=266)(3.383当量))。内含物在氮气层下缓慢加热直到完全熔化,然后开始搅拌并加入0.80份乙基三苯基碘化磷催化剂,随后加入124.0份氢醌(2.252当量)。在约为50torr的降低的压力(从而降低残留水汽或其他挥发物的水平)下继续加热至130°C的温度,然后在大气压下继续加热。当温度达到140°C时,停止外部加热,并且反应允许放热。在约25分钟的时间内,反应温度增加到峰值放热温度181°C。内含物在180°C下再保持90分钟,然后排放到浅的铝盘上,并且冷却以形成易碎的固体。产物的滴定环氧化物当量重量为952(理论目标=907),熔融粘度为19.3P(150°C,900RPM,Brookfield CAP2000)。

[0392] 实施例8-环己烷二甲醇的双(3-羟基苯甲酸酯)的制备

[0393] 向装有机械搅拌器、热电偶、氮气入口和在回流冷凝器下的Dean-Stark接收器的反应烧瓶加入259.6份1,4-环己烷二甲醇(CHDM,1.8mol)。在氮气层下开始搅拌,相继加入497.2份3-羟基苯甲酸(3.6mol)、3.4份对甲苯磺酸一水合物(0.018mol)和200份二甲苯。内含物在回流下逐渐加热,并且收集Dean-Stark接收器中下层的酯化的水。在145-150℃下约12小时之后,已经收集约94%的理论量的水,停止在接收器中接收额外的水。在环境压力下除去大量二甲苯,然后逐步施加真空,同时产物保持为150℃。在约50torr下仅观察到少量的挥发性物质的形成时,将产物排放到浅的铝盘上,并且冷却至环境温度。

[0394] 实施例9-用CHDM的双(3-羟基苯甲酸酯)改进的二缩水甘油醚来制备固体树脂

[0395] 向装有机械搅拌器、热电偶、氮气入口和真空出口的反应烧瓶加入750.0份实施例1,样本II的二缩水甘油醚(滴定的环氧值为0.376(环氧化物当量重量=266)(2.819环氧化物当量)),随后加入315.0份CHDM的双(3-羟基苯甲酸酯)(根据实施例8的方法制备)(计算的理论酚醛当量重量为192.2)(1.639当量)和1.30份乙基三苯基碘化磷催化剂。内含物在氮气层下缓慢加热直到在约90℃下完全熔化,然后开始搅拌并且压力降低至约50torr,从而除去残留的挥发物。继续加热至140℃的温度,在该时刻停止外部加热。反应允许放热,并且一旦温度145℃便打破真空。放热在约30分钟的时间内继续,至158℃的峰值温度。温度设定的点增大到160℃,产物在排出之前再保持2小时。最终产物的滴定环氧化物当量重量为1016(理论目标=903),熔融粘度为39.0P(150℃,900RPM,Brookfield CAP2000)。

[0396] 实施例10-12-粉末涂料的制备

[0397] 使用高强度桨式混合器(Reos Incorporated,Cleveland,Ohio)均以每分钟1000转(“RPM”)的速度将实施例7和9的固体树脂粉碎10秒的两个周期直至形成更小的薄片大小。然后将树脂与表4所列的额外的成分组合。实施例10中所示的组合物是基于常规市售的BPA基环氧树脂的对比例。

[0398] 表4中的所有量都以重量份表示。

[0399] 表4

[0400]

成分	对比例10	实施例11	实施例12
Epon2004	900.0		
用实施例7改进的环氧		900.0	

[0401]

用实施例9改进的环氧			900.0
DYHARD100S	27.0	27.0	27.0
2-甲基咪唑	2.0	2.0	2.0
ESCAT60	10.0	10.0	10.0
RESIFLOW PF-67	13.0	13.0	13.0
R2899Red Iron Oxide	42.0	42.0	42.0
VANSIL W-20	325.0	325.0	325.0

[0402] 下面提供了对表4所含的某些成分的进一步解释。EPON2004是传统的BPA基环氧树脂,来自Hexion,Columbus,OH。Dyhard100S是用硅石干流动剂处理的微粒级双氰胺,来自Alzchem,Trostberg,Germany。Dyhard MI是2-甲基咪唑的微粒化形式,来自Alzchem。

Resiflow PF-67是聚丙烯酸酯流动控制剂,来自Estron Chemical,Calvert City,KY。Escat60是在硅石载体上的烷基咪唑,来自Estron chemical,Calvert City,KY。R2899Red Iron Oxide得自Rockwood Pigments,Beltsville,MD。Vansil W-20是硅灰石颜料,来自R.T.Vanderbilt Company,Norwalk,CT。

[0403] 表4中的各成分可以在Reos高强度桨式混合器中均以约1000RPM的转速干混10秒的2个周期。干混之后,样品在以约200RPM操作、区1的温度设定点90℃且区2的温度设定点为110℃的Coperion ZSK-30挤出机进行挤出。挤出物通过冷却辊排出,并且所得到的的固体薄片在Mikropul Bantam实验室用磨粉机中研磨,然后通过94目筛过筛。

[0404] 最终的粉末涂料的样品以约70千伏静电喷涂到0.5mm厚的冷轧钢板上,并在220℃下烘烤30分钟。膜性质如下面的表5所示。抗冲击性的测试方法可以在ASTM D2794中找到。

[0405] 表5

[0406]

测试	对比例10	实施例11	实施例12
粘附性	9	9	10
铅笔硬度	3H	3H	3H
抗冲击性(直接)	80英寸-磅	80英寸-磅	80英寸-磅
耐溶剂性(MEK双向擦洗)	50	20	50

[0407] 实施例13:粉末涂料组合物

[0408] 重复实施例10-12所述的粉末涂料,不同之处在于双氰胺增大到36份并且用三苯基膦代替所述加速剂。

[0409] 实施例14:粉末涂料组合物

[0410] 重复实施例10-12所述的粉末涂料,不同之处在于双氰胺增大到36份并且用Curezol C17Z加速剂(来自Air Products,Allentown,PA)代替所述加速剂。

[0411] 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,在本文没有特别公开的任何元素不存在的情况下,本文所示例性公开的本发明可适当地实行。