



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104769048 B

(45)授权公告日 2017.07.07

(21)申请号 201380057611.3

专利权人 罗门哈斯公司

(22)申请日 2013.11.20

(72)发明人 J·威尔伯 J·M·麦加 H·唐

(65)同一申请的已公布的文献号

D·梅特拉 D·林登穆斯

申请公布号 CN 104769048 A

D·L·马洛特基 B·凯因茨

(43)申请公布日 2015.07.08

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

(30)优先权数据

代理人 吴培善

61/728976 2012.11.21 US

(51)Int.Cl.

C09D 5/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.05.04

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/071018 2013.11.20

US 2011/0195263 A1,2011.08.11,

EP 1632530 A1,2006.03.08,

CN 1264908 C,2006.07.19,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/081838 EN 2014.05.30

CN 102391524 A,2012.03.28,

W0 2009/133016 A1,2009.11.05,

(73)专利权人 陶氏环球技术有限公司

审查员 周子钧

地址 美国密歇根州

权利要求书1页 说明书18页

(54)发明名称

涂料组合物

(57)摘要

本发明的实施例是针对涂料组合物,包含以所述涂料组合物的总重量计50%到85%的水性分散液;稳定化溶剂组合物,包含第一醇和第二醇,其中所述第一醇和所述第二醇的每个烷基链是一个到三个碳原子,其条件是所述第一醇和所述第二醇均不是丙二醇;碱性水组合物;以及交联剂。

1. 一种涂料组合物,包含:

以所述涂料组合物的总重量计50%到85%的水性分散液,其中所述水性分散液包含(a)包含至少一种聚烯烃的基础聚合物、(b)聚合稳定剂以及(c)相容剂的熔融掺混产物,其中所述水性分散液具有以所述水性分散液的总重量计15重量%到70重量%的固含量,所述固含量包含以所述固含量的总重量计50重量%到85重量%的所述基础聚合物、以所述固含量的总重量计10重量%到35重量%的所述聚合稳定剂以及以所述固含量的总重量计2重量%到15重量%的所述相容剂;

稳定化溶剂组合物,包含第一醇和第二醇,其中所述第一醇和所述第二醇的每个烷基链是一个到三个碳原子,其条件是所述第一醇和所述第二醇均不是丙二醇,并且以所述稳定化溶剂组合物的总重量计,所述第一醇和所述第二醇各自是所述稳定化溶剂组合物的20重量%到80重量%,并且以所述涂料组合物的总重量计,所述稳定化溶剂组合物是所述涂料组合物的3重量%到20重量%;

碱性水组合物,包含以所述碱性水组合物的总重量计90重量%到99.99重量%的水和以所述碱性水组合物的总重量计0.01重量%到10重量%的碱,其中以所述涂料组合物的总重量计,所述碱性水组合物是所述涂料组合物的10重量%到25重量%;以及

交联剂,其中以所述涂料组合物的总重量计,所述交联剂是所述涂料组合物的0.01重量%到40重量%。

2. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述第一醇选自由以下组成的群组:乙二醇、二乙二醇单乙醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇甲醚、乙醇以及二丙二醇甲醚。

3. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述第二醇选自由以下组成的群组:乙二醇、二乙二醇单乙醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇甲醚、乙醇以及二丙二醇甲醚。

4. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述至少一种聚烯烃包含聚丙烯。

5. 根据权利要求1所述的涂料组合物,包括润滑剂,其中以所述涂料组合物的总重量计,所述润滑剂是所述涂料组合物的0.01重量%到7重量%。

6. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述交联剂包含羟基烷基酰胺。

7. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述聚合稳定剂选自由以下组成的群组:乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物以及其组合。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中所述相容剂包含丙烯-顺丁烯二酸酐接枝共聚物。

9. 一种经涂布物品,包含衬底和在所述衬底上的经固化涂层,其中所述经固化涂层通过固化根据权利要求1到8中任一项所述的涂料组合物所形成。

10. 根据权利要求9所述的经涂布物品,其中所述经固化涂层的厚度在0.01微米到2毫米的范围内并且所述衬底是金属衬底。

涂料组合物

技术领域

[0001] 本发明的实施例是针对涂料组合物,更具体来说,实施例是包括稳定化溶剂组合物的涂料组合物。

背景技术

[0002] 涂料组合物可以应用于衬底并且被固化,例如交联,用于在衬底上提供涂层。采用不同涂料组合物来提供不同涂层。涂层尤其可以用以提供衬底保护,为例如装饰性涂层的后续应用提供基础,减少摩擦以帮助提供改良的处置,以及提供对储存在由经涂布衬底形成的容器内的内容物的保护。

[0003] 例如金属衬底的一些衬底可以被成型成容器,例如食物和/或饮料容器。可以向所述衬底和/或这些容器的内部和/或外部施加涂料组合物。

发明内容

[0004] 本发明提供涂料组合物,包含以涂料组合物的总重量计50%到85%的水性分散液;稳定化溶剂组合物,包含第一醇和第二醇,其中第一醇和第二醇的每个烷基链是一个到三个碳原子,其条件是第一醇和第二醇都不是丙二醇;碱性水组合物;以及交联剂。

[0005] 本发明提供经涂布物品,包含衬底和在所述衬底上的涂层,其中所述涂层包括涂料组合物。

[0006] 本发明提供经涂布物品,包含衬底和在所述衬底上的经固化涂层,其中所述经固化涂层通过固化涂料组合物形成。

[0007] 本发明的以上概述并不打算描述本发明的每个公开实施例或每一种实施方式。随后的描述更具体地例示了说明性实施例。在本申请通篇中的若干位置中,通过实例清单提供指导,这些实例可以按不同的组合形式使用。在每种情况下,所叙述的清单仅充当一个代表性的群组并且不应该被解释为一个排它性的清单。

具体实施方式

[0008] 本文中描述了涂料组合物。这些涂料组合物可以包括水性分散液和稳定化溶剂组合物。包括水性分散液的其他组合物,例如饮料底部罐涂层所采用的一些组合物,采用溶剂。所述溶剂可以用以提供与也用于这些组合物中的润滑剂的相容性和/或用以影响这些组合物的固化。使用这些溶剂会产生不稳定组合物。不稳定组合物可以通过粘度随时间增加和/或可见相分离来鉴定。出人意料地,已经发现,本文中所公开的包括稳定化溶剂组合物的涂料组合物是稳定的涂料组合物。另外,本文中所公开的涂料组合物可以提供连续固化涂层,例如尚未起泡的经固化涂层。起泡对于一些涂层应用来说是不合需要的,可以通过经固化涂层中的显著孔和/或衬底的暴露部分来鉴定。尚未起泡的经固化涂层可以通过连续固化涂层来鉴定,然而可以存在一些表面粗糙度和/或变色。此外,通过固化本文中所公开的涂料组合物形成的经固化涂层具有以下特性:例如通过ASTM-D3359,方法B测定的

附着力等级和/或如通过楔形弯曲冲击测试所测定的失效百分比值,举例来说,这有助于规定,这些经固化涂层适用于一些应用,例如涂层应用。本文中所公开的涂料组合物适用于多种涂层应用,包括具有衬底和在衬底上的涂层的物品。举例来说,本文中所公开的涂料组合物可以施加到衬底,例如食物和/或饮料容器,例如罐,以及非食物容器。

[0009] 本发明的实施例提供包含水性分散液的涂料组合物,所述水性分散液包括(a)包含至少一种聚烯烃的基础聚合物、(b)稳定剂以及(c)相容剂的熔融掺混产物。

[0010] 如所提到的,本发明的实施例规定,水性分散液可以包括(a)包含至少一种聚烯烃的基础聚合物。聚烯烃的实例包括(但不限于)一或多种 α -烯烃的均聚物和共聚物(包括弹性体),所述 α -烯烃例如乙烯、丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯以及1-十二烯,所述 α -烯烃的均聚物和共聚物(包括弹性体)通常以聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚-3-甲基-1-丁烯、聚-3-甲基-1-戊烯、聚-4-甲基-1-戊烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-1-丁烯共聚物以及丙烯-1-丁烯共聚物为代表; α -烯烃与共轭或非共轭二烯的共聚物(包括弹性体),如可以以乙烯-丁二烯共聚物和乙烯-亚乙基降冰片烯共聚物为代表;以及聚烯烃(包括弹性体),例如两种或更多种 α -烯烃与共轭或非共轭二烯的共聚物,如可以以乙烯-丙烯-丁二烯共聚物、乙烯-丙烯-二环戊二烯共聚物、乙烯-丙烯-1,5-己二烯共聚物以及乙烯-丙烯-亚乙基降冰片烯共聚物为代表;乙烯-乙烯基化合物共聚物,例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯-氯乙烯共聚物、乙烯丙烯酸或乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物以及乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物。

[0011] 根据本发明的多个实施例,所述聚烯烃中的一或多种可以是官能化聚烯烃,例如其中聚合物已经用羟基、胺、醛、环氧化物、乙氧基化物、羧酸、酯、酸酐基团或其组合改性的聚丙烯或聚乙烯均聚物或共聚物。这些官能化聚烯烃中的一些(例如聚丙烯或聚乙烯均聚物或共聚物)可例如从贝克休斯公司(Baker Hughes, Inc.)的子公司贝克派楚赖特(Baker Petrolite)获得。

[0012] 聚烯烃可以针对不同应用具有不同分子量。举例来说,聚烯烃的分子量可以是大于800克/摩尔;例如,大于5,000克/摩尔;或在替代方案中,大于50,000克/摩尔。聚烯烃可以针对不同应用具有不同结晶熔点。举例来说,聚烯烃的结晶熔点可以是大于60°C;大于95°C;大于100°C;大于120°C;大于130°C。

[0013] 根据本发明的多个实施例,所述聚烯烃可以是丙烯- α 烯烃共聚物,例如丙烯-乙烯或丙烯-乙烯-丁烯共聚物或互聚物。所述聚烯烃可以是丙烯/ α -烯烃共聚物,其特征为具有基本上全同立构的丙烯序列。“基本上全同立构的丙烯序列”意指通过 ^{13}C NMR测量具有以下全同立构三单元组(mm)的序列:大于约0.85;在替代方案中,大于约0.90;在另一个替代方案中,大于约0.92;以及在另一个替代方案中,大于约0.93。全同立构三单元组在本领域中是众所周知的并且在例如美国专利第5,504,172号和国际公开第WO 00/01745号中有所描述,它是指通过 ^{13}C NMR光谱测定,关于共聚物分子链中的三单元组单元的全同立构序列。

[0014] 例如丙烯/ α -烯烃共聚物的聚烯烃的结晶度可以在至少1重量%(熔化热至少2焦耳/克)到30重量%(熔化热小于50焦耳/克)的范围内。从1重量%(熔化热至少2焦耳/克)到30重量%(熔化热小于50焦耳/克)的所有个别值和子范围全被包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,结晶度可以是下限1重量%(熔化热至少2焦耳/克)、2.5%(熔化热至少4焦耳/克)或3%(熔化热至少5焦耳/克)到上限30重量%(熔化热小于50焦耳/克)、24重量%

(熔化热小于40焦耳/克)、15重量% (熔化热小于24.8焦耳/克) 或7重量% (熔化热小于11焦耳/克)。举例来说,聚烯烃的结晶度可以在至少1重量% (熔化热至少2焦耳/克) 到24重量% (熔化热小于40焦耳/克) 的范围内;或在替代方案中,聚烯烃的结晶度可以在至少1重量% (熔化热至少2焦耳/克) 到15重量% (熔化热小于24.8焦耳/克) 的范围内;或在替代方案中,聚烯烃的结晶度可以在至少1重量% (熔化热至少2焦耳/克) 到7重量% (熔化热小于11焦耳/克) 的范围内;或在替代方案中,聚烯烃的结晶度可以在至少1重量% (熔化热至少2焦耳/克) 到5重量% (熔化热小于8.3焦耳/克) 的范围内。结晶度可以通过差示扫描热量测定 (Differential scanning calorimetry; DSC) 法测量。实施例规定,丙烯/ α -烯烃共聚物可以包括来源于丙烯的单元和来源于一或多种 α -烯烃共聚单体的聚合单元。可以用于制造丙烯/ α -烯烃共聚物的共聚单体的实例是 C_2 和 C_4 到 $C_{10}\alpha$ -烯烃;例如, C_2 、 C_4 、 C_6 以及 $C_8\alpha$ -烯烃。丙烯/ α -烯烃共聚物可以包括1重量%到40重量%的来源于一或多种 α -烯烃共聚单体的单元。从1重量%到40重量%的所有个别值和子范围全被包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,来源于一或多种 α -烯烃共聚单体的单元的重量百分比可以是下限1重量%、3重量%、4重量%、5重量%、7重量%或9重量%到上限40重量%、35重量%、30重量%、27重量%、20重量%、15重量%、12重量%或9重量%。举例来说,丙烯/ α -烯烃共聚物包含1重量%到35重量%的来源于一或多种 α -烯烃共聚单体的单元;或在替代方案中,丙烯/ α -烯烃共聚物包含1重量%到30重量%的来源于一或多种 α -烯烃共聚单体的单元;或在替代方案中,丙烯/ α -烯烃共聚物包含3重量%到27重量%的来源于一或多种 α -烯烃共聚单体的单元;或在替代方案中,丙烯/ α -烯烃共聚物包含3重量%到20重量%的来源于一或多种 α -烯烃共聚单体的单元;或在替代方案中,丙烯/ α -烯烃共聚物包含3重量%到15重量%的来源于一或多种 α -烯烃共聚单体的单元。

[0015] 丙烯/ α -烯烃共聚物的分子量分布 (MWD; 定义为重量平均分子量除以数量平均分子量 (M_w/M_n)) 可以是3.5或更小;在替代方案中,3.0或更小;或在另一个替代方案中,从1.8到3.0。所述丙烯/ α -烯烃共聚物进一步描述在美国专利第6,960,635号和第6,525,157号中,所述专利以引用的方式并入本文中。所述丙烯/ α -烯烃共聚物可以商品名称VERSIFY™从陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company) 或以商品名称VISTAMAXX™从埃克森美孚化学公司 (ExxonMobil Chemical Company) 购得。

[0016] 在本发明的多个实施例中,丙烯/ α -烯烃共聚物的特征进一步包括 (A) 介于60重量%与小于100重量%之间、优选地介于80重量%与99重量%之间并且更优选地介于85重量%与99重量%之间来源于丙烯的单元;和 (B) 介于大于零与40重量%之间、优选地介于1重量%与20重量%之间、更优选地介于4重量%与16重量%之间并且甚至更优选地介于4重量%与15重量%之间来源于乙烯和/或 C_4 - $C_{10}\alpha$ -烯烃中的至少一个的单元;并且含有平均至少0.001、优选地平均至少0.005并且更优选地平均至少0.01的长链分支/1000个总碳,其中如本文中所述的术语长链分支是指比短链分支多至少一个碳的链长,并且如本文中所述的短链分支是指比共聚单体中的碳数目少两个碳的链长。举例来说,丙烯/1-辛烯共聚物具有含长度是至少七个碳的长链分支的主链,但这些主链也具有长度仅六个碳的短链分支。在多个实施例中,长链分支的最大数目不超过3个长链分支/1000个总碳。所述丙烯/ α -烯烃共聚物进一步描述在美国临时专利申请第60/988,999号和国际专利申请第PCT/US08/082599号中,所述专利各自以引用的方式并入本文中。

[0017] 本发明的实施例规定,水性分散液可以包括(b)稳定剂。稳定剂可以帮助促进形成稳定分散液,例如水性分散液。

[0018] 实施例规定,稳定剂包括表面活性剂、聚合物或其组合。举例来说,稳定剂可以是极性聚合物,例如包括极性基团作为共聚单体或接枝单体。在一些实施例中,稳定剂可以包括一或多种极性聚烯烃,例如具有极性基团作为共聚单体或接枝单体。

[0019] 聚合稳定剂的实例包括(但不限于)乙烯-丙烯酸和乙烯-甲基丙烯酸共聚物,例如可以商标PRIMACOR™购自陶氏化学公司、可以商标NUCREL™购自杜邦公司(E.I. DuPont de Nemours)以及可以商标ESCOR™购自埃克森美孚化学公司并且在美国专利第4,599,392号、第4,988,781号和第5,938,437号中有所描述的那些,所述专利以全文引用的方式并入本文中。聚合稳定剂的其它实例包括(但不限于)乙烯丙烯酸乙酯共聚物、乙烯甲基丙烯酸甲酯、乙烯丙烯酸丁酯以及其组合。还可以使用其它的乙烯-羧酸共聚物。本领域的普通技术人员将认识到,还可以使用多种其它适用聚合物。

[0020] 在一些实施例中,稳定剂可以包括官能化聚烯烃,例如其中聚合物已经用羟基、胺、醛、环氧化物、乙氧基化物、羧酸、酯、酸酐基团或其组合改性的聚丙烯或聚乙烯均聚物或共聚物。官能化聚烯烃中的一些(例如聚丙烯或聚乙烯均聚物和共聚物)可例如从贝克休斯公司的子公司贝克派楚赖特获得。

[0021] 在一些实施例中,稳定剂可以包括具有12到60个碳原子的长链脂肪酸、脂肪酸盐或脂肪酸烷基酯。在其它实施例中,长链脂肪酸或脂肪酸盐可以具有12到40个碳原子。

[0022] 如所提到的,稳定剂可以包括表面活性剂。表面活性剂的实例包括(但不限于)阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂以及其组合。阴离子型表面活性剂的实例包括(但不限于)磺酸盐、羧酸盐以及磷酸盐。阳离子型表面活性剂的实例包括(但不限于)季胺。非离子型表面活性剂的实例包括(但不限于)含有环氧乙烷的嵌段共聚物和硅酮表面活性剂。

[0023] 稳定剂可以包括例如外部表面活性剂和/或内部表面活性剂。外部表面活性剂是在分散液制备期间不会化学反应到聚烯烃中的表面活性剂。外部表面活性剂的实例包括(但不限于)十二烷基苯磺酸盐和月桂基磺酸盐。内部表面活性剂是在分散液制备期间会化学反应到聚烯烃中的表面活性剂。

[0024] 市售表面活性剂的实例包括(但不限于):OP-100(硬脂酸钠)、OPK-1000(硬脂酸钾)和OPK-181(油酸钾),各自可从雷特德赫斯达(RTD Hallstar)获得;尤尼斯德(UNICID) 350,可从贝克派楚赖特获得;迪斯邦尼尔(DISPONIL) FES 77-IS和迪斯邦尼尔TA-430,各自可从科宁(Cognis)获得;罗达派克(RHODAPEX) CO-436、索普洛菲(SOPROPHOR) 4D384、3D-33和796/P、罗达卡尔(RHODACAL) BX-78和LDS-22、罗达法克(RHODAFAC) RE-610和RM-710以及苏泊拉吉尔(SUPRAGIL) MNS/90,各自可从罗地亚(Rhodia)获得;以及曲拉通(TRITON) QS-15、曲拉通W-30、道法克斯(DOWFAX) 2A1、道法克斯3B2、道法克斯8390、道法克斯C6L、曲拉通X-200、曲拉通XN-45S、曲拉通H-55、曲拉通GR-5M、曲拉通BG-10以及曲拉通CG-110,各自可从密歇根州米德兰(Midland, Michigan)的陶氏化学公司获得。

[0025] 稳定剂可以包括溶液或悬浮液聚合物,例如烯系不饱和单体的聚合物,所述烯系不饱和单体例如丙烯酸和/或甲基丙烯酸以及其(C₁-C₃₀)酯或酰胺;丙烯酰胺/甲基丙烯酰胺和其N-取代的衍生物;丙烯腈;苯乙烯和被取代的苯乙烯衍生物。

[0026] 稳定剂可以包括聚合稳定剂。聚合稳定剂的实例包括(但不限于)两亲性共聚物组合,所述共聚物包括5重量%到95重量%一或多种亲水性单体与5重量%到95重量%一或多种可共聚合的烯系不饱和疏水性单体的反应产物。这些物质例如在中和之后可以是水溶性的和/或可乳化的,并且可以充当胶体稳定剂。

[0027] 适用于制造两亲性共聚物组合物的非离子型单体的实例包括(但不限于)丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基甲基乙酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、叔丁基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸烷基酯(例如(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸乙酯)、乙烯基单体(例如乙烯、苯乙烯、二乙烯基苯、二异丁基乙烯、乙酸乙烯酯和N-乙烯基吡咯烷酮)以及烯丙基单体,例如(甲基)丙烯酸烯丙酯。

[0028] 适用于制造两亲性共聚物组合物的单体的实例包括(但不限于)不饱和酰胺官能化单体,例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基甲基乙酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、叔丁基丙烯酰胺以及N-羟甲基丙烯酰胺;含有季铵盐的单体,例如(甲基)丙烯酸乙酯三丁基氯化铵、二烯丙基二甲基氯化铵、甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵、丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵、聚季铵盐-11和聚季铵盐-4;以及胺官能化单体,例如乙烯基咪唑。

[0029] 适用于制造两亲性共聚物组合物的“阴离子型”或“含酸单体”包括(但不限于)含有羧酸、膦酸、次膦酸、亚磺酸、磺酸基团以及随后水解的酸酐的烯系不饱和单体。合适的实例包括(甲基)丙烯酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸(itaconic acid)、乙烯基膦酸、(甲基)丙烯酸磷酰基乙酯以及乙烯基磺酸。

[0030] 根据多个实施例,所述稳定剂中的一或多种可以基于树脂,例如聚酯、环氧树脂、聚酰胺树脂,所述树脂可以与丙烯酸类树脂或丙烯酸类单体反应,形成聚酯丙烯酸酯、聚酰胺丙烯酸酯、环氧树脂丙烯酸酯。

[0031] 适用于制造稳定剂的聚酯树脂可以根据本领域的普通技术人员众所周知的常规程序,通过以下获得:使例如含有至少两个羧基/多元酸分子的多元酸(例如至少二元聚羧酸)与在多元醇中含有至少两个羟基的多元醇(例如,至少二元醇)在常规酯化催化剂的存在下在高温下存在或不存在溶剂的情况下反应。或者,可以使聚羧酸的烷基酯或聚羧酸的酸酐在常规酯化催化剂的存在下在高温下反应。可以通过采用含有可聚合双键的多元酸和/或含有可聚合双键的多元醇将一或多个可聚合双键包括到聚酯中。

[0032] 稳定剂可以包括聚酯丙烯酸酯。聚酯丙烯酸酯可以通过可共聚合的烯系不饱和单体在聚酯的存在下原位聚合来形成。实例包括烯系不饱和单或多官能酸、烯系不饱和单或多官能酸酯、酰胺、腈以及乙烯基单体以及乙烯酯与聚酯在存在或不存在反应流体的情况下。溶剂中的聚酯丙烯酸酯可以根据本领域的普通技术人员已知的合适方法进行干燥。

[0033] 稳定剂可以包括环氧树脂。环氧树脂可以根据本领域的普通技术人员众所周知的常规程序获得,例如通过使聚环氧化物与合适的聚亲核试剂反应。合适的环氧化物包括(但不限于)缩水甘油醚和其它含有环氧基的分子。合适的聚亲核试剂包括(但不限于)多元酚和多酚、多硫醇、脂肪族多元醇或多元酸或多元胺。环氧树脂的实例包括(但不限于)含有至少两个缩水甘油醚基团/聚缩水甘油醚分子的缩水甘油醚(例如至少二缩水甘油醚)与在多

元多酚中含有至少两个羟基的多元酚(例如,至少二元酚或二酚)在常规催化剂的存在下在高温下存在或不存在溶剂的情况下。其它环氧树脂可以根据本领域的普通技术人员众所周知的常规程序,通过以下获得:使例如含有至少两个缩水甘油醚基团/聚缩水甘油醚分子的聚缩水甘油醚(例如至少二缩水甘油醚)与含有至少两个羧基/多元酸分子的多元酸(例如至少二元聚羧酸)在常规催化剂的存在下在高温下存在或不存在溶剂的情况下反应。

[0034] 稳定剂可以包括环氧丙烯酸酯。环氧丙烯酸酯可以通过可共聚合的烯系不饱和单体在环氧树脂的存在下原位聚合来形成。实例包括(但不限于)烯系不饱和单或多官能酸、烯系不饱和单或多官能酸酯、酰胺、腈以及乙烯基单体和乙烯酯与环氧树脂在存在或不存在反应流体的情况下。或者,聚合酸官能性丙烯酸类树脂可以与环氧树脂在存在合适催化剂的情况下反应形成环氧丙烯酸酯。溶剂中的环氧丙烯酸酯可以根据本领域的普通技术人员已知的合适方法进行干燥。

[0035] 本发明的实施例规定,水性分散液可以包括(c)相容剂。相容剂可以帮助形成水性分散液,例如帮助提供更均匀的分散液和/或改良经固化的涂料组合物的特性。相容剂也可以被称作偶合剂。

[0036] 相容剂可以包括经改性(例如经官能化)的聚合物和任选地具有反应性极性基团的低分子量化合物。相容剂的实例包括(但不限于)经改性的烯烃聚合物。经改性的烯烃聚合物可以包括接枝共聚物和/或嵌段共聚物,例如丙烯-顺丁烯二酸酐接枝共聚物。可以对聚合物进行改性的基团的实例包括(但不限于)酸酐、羧酸、羧酸衍生物、伯胺和仲胺、羟基化合物、噁唑啉和环氧化物以及离子化合物以及其组合。可以对聚合物进行改性的基团的特定实例包括(但不限于)不饱和环状酸酐和其脂肪族二酯以及二酸衍生物。举例来说,顺丁烯二酸酐和选自以下各者的化合物:顺丁烯二酸 C_1-C_{10} 直链和支链二烷基酯、反丁烯二酸 C_1-C_{10} 直链和支链二烷基酯、衣康酸酐、 C_1-C_{10} 直链和支链衣康酸二烷基酯、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸以及其组合。相容剂的市售实例包括(但不限于)可以商品名称LICOCENE®从科莱恩公司(Clariant Corporation)获得的聚合物,例如LICOCENE® 6452,这是一种丙烯-顺丁烯二酸酐接枝共聚物;可以商品名称EXXELOR™从埃克森美孚化学公司获得的聚合物;以及可以商品名称埃波纶(Epolene)从韦斯特莱克化学公司(Westlake Chemical Company)获得的聚合物。

[0037] 水性分散液包括流体介质,例如水。以水性分散液的总重量计,水性分散液可以包含30重量%到85重量%的水;举例来说,以水性分散液的总重量计,水性分散液可以包含35重量%到80重量%、40重量%到75重量%或45重量%到70重量%的水。

[0038] 因此,以水性分散液的总重量计,水性分散液可以包含15重量%到70重量%的固含量;举例来说,以水性分散液的总重量计,水性分散液可以具有20重量%到68重量%、25重量%到65重量%或30重量%到60重量%的固含量。

[0039] 以固含量的总重量计,水性分散液的固含量可以包含50重量%到85重量%的基础聚合物;举例来说,以固含量的总重量计,水性分散液的固含量可以包含55重量%到80重量%或60重量%到80重量%的基础聚合物。

[0040] 以固含量的总重量计,水性分散液的固含量可以包含10重量%到35重量%的稳定剂;举例来说,以固含量的总重量计,水性分散液的固含量可以包含12重量%到33重量%或15重量%到30重量%的稳定剂。

[0041] 以固含量的总重量计,水性分散液的固含量可以包含2重量%到15重量%的相容剂;举例来说,以固含量的总重量计,水性分散液的固含量可以包含3重量%到13重量%或5重量%到10重量%的相容剂。

[0042] 以涂料组合物的总重量计,水性分散液可以是涂料组合物的50重量%到85重量%;举例来说,以涂料组合物的总重量计,水性分散液可以是涂料组合物的55重量%到80重量%或60重量%到75重量%。

[0043] 根据本发明的多个实施例,水性分散液可以包含碱,例如以使得水性分散液的pH在8到11的范围内。从8到11的所有个别值和子范围全被包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,水性分散液的pH可以是下限8、8.1、8.2或8.3到上限11、10.9、10.8或10.7。举例来说,水性分散液的pH可以是8到11、8.1到10.9、8.2到10.8或8.3到10.7。碱的实例包括(但不限于)氢氧化物、碳酸盐、胺以及其组合。氢氧化物的实例包括(但不限于)氢氧化铵、氢氧化钾、氢氧化锂以及氢氧化钠。碳酸盐的实例包括(但不限于)碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾以及碳酸钙。胺的实例包括(但不限于)单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、氨、单甲胺、二甲胺、三甲胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、三异丙醇胺、二异丙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、单正丙胺、二甲基正丙胺、N-甲醇胺、N-氨基乙基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、单异丙醇胺、N,N-二甲基丙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、三(羟甲基)-氨基甲烷、N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺、1,2-二氨基丙烷、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇、N,N'-乙烯基双[双(2-羟丙基)胺] 甲苯对磺酸盐以及其组合。

[0044] 水性分散液可以通过本领域的技术人员所认可的各种工艺形成。实施例规定,在挤压机中例如通过BLUEWAVE™工艺熔融捏合一或多种基础聚合物、一或多种稳定剂以及一或多种相容剂,以形成熔融掺混产物。可以采用水和中和剂(例如碱,例如氨、氢氧化钾或其组合)来形成水性分散液,例如水性聚烯烃分散液。在多个实施例中,水性分散液首先稀释到含有约1重量%到约3重量%的水并且然后,接着进一步稀释到包含超过约25重量%的水。

[0045] 可以使用本领域中已知的各种熔融捏合工艺。在一些实施例中,可以采用捏合机、BANBURY®混合器、单螺杆挤压机或多螺杆挤压机,例如双螺杆挤压机。用于制造根据本发明的水性分散液的工艺不受特定限制。举例来说,将挤压机(在某些实施例中,例如,双螺杆挤压机)耦合到背压调节器、熔体泵或齿轮泵。实施例还提供了碱储存器和初始水储存器,各自包括泵。所要量的碱和初始水可以分别从碱储存器和初始水储存器提供。可以使用各种合适的泵,但在一些实施例中,例如,可以使用在240巴的压力下提供约150cc/min的流速的泵来向挤压机提供碱和初始水。在其它实施例中,液体注入泵在200巴下提供300cc/min的流速或在133巴下提供600cc/min的流速。在一些实施例中,在预热器中预热碱和初始水。举例来说,在多个实施例中,一或多种基础聚合物(例如呈球粒、粉末或薄片形式)可以从进料器馈入到挤压机的入口,聚合物在挤压机中熔融。在一些实施例中,分散剂可以通过树脂并且与树脂一起添加到一或多种基础聚合物中,并且在其它实施例中,分散剂可以单独地提供给挤压机。熔融的聚合物然后可以从混合与输送区传递到挤压机的乳化区,在挤压机的乳化区中,可以通过入口从水和碱储存器添加初始量的水和/或碱。在一些实施例中,可以向水流中额外地或专门地添加分散剂。在一些实施例中,可以通过进水口从水储存器向挤压机的稀释与冷却区中再添加稀释水。水性分散液可以在冷却区中稀释到例如至少

30重量%水。可以发生多次进一步稀释直到获得所要稀释水平为止。在一些实施例中,水没有添加到双螺杆挤压机中,而是实际上在熔融产物离开挤压机之后添加到含有熔融产物的物料流中。以这种方式,消除了挤压机中的蒸汽压累积并且在第二混合装置(例如转子-定子混合器)中形成了水性分散液。

[0046] 在一或多个实施例中,用于制造水性分散液的工艺包含以下步骤:(1)选择一或多种基础聚合物;(2)选择一或多种稳定剂;(3)选择一或多种相容剂;(4)选择包含水的液体介质;(5)任选地选择一或多种中和剂;(6)在存在水和任选地一或多种中和剂的情况下熔融掺混一或多种基础聚合物、一或多种稳定剂以及一或多种相容剂;(6)由此形成经乳化混合物;(7)使经乳化混合物与额外的稀释水接触,同时任选地自其去除热量;(8)由此形成分散在水中的固体粒子;以及(9)由此形成水性分散液。

[0047] 水性分散液(例如固含量)的平均体积粒度直径可以在400到1500纳米(nm)的范围内。从400到1500nm的所有个别值和子范围全被包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,水性分散液的平均体积粒度直径可以是下限400、425或450nm到上限1500、1475或1450nm。举例来说,水性分散液的平均体积粒度直径可以是400到1500nm、425到1475nm或450到1450nm。

[0048] 本发明的实施例规定,本文中所公开的涂料组合物可以通过组合水性分散液与其它组分以形成涂料组合物来形成。在本文中加以进一步论述的涂料组合物水性分散液和其它组分可以通过各种工艺组合。举例来说,涂料组合物水性分散液和其它组分可以手动地、通过利用混合器(例如静态混合器,也称作串联混合器)和/或通过利用搅拌容器(例如搅拌槽)以及其它工艺混合来形成本文中所公开的涂料组合物。

[0049] 如所提到的,本文中所公开的涂料组合物包含稳定化溶剂组合物。实施例规定,稳定化溶剂组合物包含第一醇和第二醇,其中第一醇和第二醇的每个烷基链是一个到三个碳原子,其条件是第一醇和第二醇都不是丙二醇。

[0050] 第一醇可以选自由以下组成的群组:乙二醇、二乙二醇单乙醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇甲醚、乙醇以及二丙二醇甲醚。第一醇的每个烷基链的长度是一个碳、长度是两个碳或长度是三个碳。以稳定化溶剂组合物的总重量计,第一醇可以是稳定化溶剂组合物的20重量%到80重量%;举例来说,以稳定化溶剂组合物的总重量计,第一醇可以是稳定化溶剂组合物的30重量%到70重量%、40重量%到60重量%或50重量%。

[0051] 第二醇可以选自由以下组成的群组:乙二醇、二乙二醇单乙醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇甲醚、乙醇以及二丙二醇甲醚。实施例规定,第二醇是不同于第一醇的醇。第二醇的每个烷基链的长度是一个碳、长度是两个碳或长度是三个碳。以稳定化溶剂组合物的总重量计,第二醇可以是稳定化溶剂组合物的20重量%到80重量%;举例来说,以稳定化溶剂组合物的总重量计,第二醇可以是稳定化溶剂组合物的30重量%到70重量%、40重量%到60重量%或50重量%。

[0052] 根据本发明的多个实施例,稳定化溶剂组合物可以包含额外醇,例如第三醇或第三和第四醇等等。额外醇可以选自由以下组成的群组:乙二醇、二乙二醇单乙醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇甲醚、乙醇、二丙二醇甲醚、乙二醇单丁醚、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、旋性戊醇、新戊醇3-戊醇、甲基(正)丙基甲醇、甲基异丙基甲醇以及叔戊醇。实施例规定,额外醇是不同于第一醇和第二醇的醇。针对不同应用,额外醇占稳定化溶

剂组合物的百分比可以不同。

[0053] 本文中公开的涂料组合物可以包含碱性水组合物。碱性水组合物包括碱。碱的实例包括(但不限于)本文中所论述的那些碱。

[0054] 以碱性水组合物的总重量计,碱性水组合物可以包含90重量%到99.9重量%的水。以碱性水组合物的总重量计从90重量%到99.99重量%的水的所有个别值和子范围全被包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,以碱性水组合物的总重量计,水的重量百分比可以是下限90%、90.5%、91%或93%到上限99.99%、99.9%、99%或98%。举例来说,以碱性水组合物的总重量计,碱性水组合物可以包含90重量%到99.99重量%、90.5重量%到99.9重量%、91重量%到99重量%或93重量%到98重量%的水。以碱性水组合物的总重量计,碱性水组合物可以包含0.01重量%到10重量%的碱。以碱性水组合物的总重量计从0.01重量%到10重量%的碱的所有个别值和子范围全被包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,以碱性水组合物的总重量计,碱的重量百分比可以是下限0.01%、0.1%、1%或2%到上限10%、9.5%、9%或7%。举例来说,以碱性水组合物的总重量计,碱性水组合物可以包含0.01重量%到10重量%、0.1重量%到9.5重量%、1重量%到9重量%或2重量%到7重量%的碱。

[0055] 本文中公开的涂料组合物的pH可以在8到11的范围内。从8到11的所有个别值和子范围全被包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,涂料组合物的pH可以是下限8、8.1、8.2或8.3到上限11、10.9、10.8或10.7。举例来说,涂料组合物的pH可以是8到11、8.1到10.9、8.2到10.8或8.3到10.7。

[0056] 本文中公开的涂料组合物可以包含交联剂。以涂料组合物的总重量计,交联剂可以是涂料组合物的0.01重量%到40重量%。从0.01重量%到40重量%的所有个别值和子范围全被包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,以涂料组合物的总重量计,交联剂可以是下限涂料组合物的0.01重量%、0.02重量%或0.1重量%到上限涂料组合物的40重量%、30重量%或20重量%。举例来说,以涂料组合物的总重量计,交联剂可以是涂料组合物的0.01重量%到40重量%、0.02重量%到30重量%或0.1重量%到20重量%。

[0057] 本发明的实施例规定,交联剂可以是与涂料组合物中所含有的反应性官能团反应的化合物;由此促进所述官能团之间的交联。所述官能团可以存在于水性分散液的组分中,例如存在于(a)基础聚合物、(b)聚合稳定剂和/或(c)相容剂中。举例来说,反应性官能团包括(但不限于)酸基,例如呈游离的或中和形式的羧酸基团;或通过另一种组分具有另一种活性氢的任何官能团,例如醇基、氨基等。

[0058] 交联剂中的可交联官能团是能够与涂料组合物的反应性官能团反应的基团。举例来说,碳化二亚胺基、噁唑啉基、异氰酸酯基、羟基烷基酰胺基、环氧基、羟甲基、醛基、酸酐基、羟基、吡丙啶基和/或硅烷基可以是用于交联剂。

[0059] 使酸官能团交联的另一种可能性是通过使用多价金属离子,通过上述酸基与含有多价金属离子的物质(例如氧化锌)反应。羧酸还可以在与多官能性烯系不饱和物质在强酸催化下的反应中交联。多官能性碳酸酯也可以与羧酸反应,得到酯键并释放二氧化碳。此外,聚烯烃物质可以通过自由基交联进行交联,所述自由基交联通过添加过氧化物或通过辐射(例如电子束)引发。

[0060] 根据多个实施例,交联剂包含酚醛树脂;羟基烷基酰胺树脂;氨基-甲醛树脂,包括

(但不限于)脲-甲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、苯并胍胺甲醛树脂、酸酐树脂;含环氧基的树脂,包括(但不限于)环氧树脂、含环氧基的聚酯或丙烯酸类树脂以及嵌段异氰酸酯树脂以及其两种或更多种的组合,其限制条件为所述交联剂的组合是相容的。

[0061] 交联剂可以是水分散的、水可分散的或水溶性物质。根据多个实施例,交联剂的实例包括(但不限于)水性单体或聚合物,每个分子含有两个或更多个噁唑啉基、碳化二亚胺基、羟基烷基酰胺基、环氧基、异氰酸酯基、羟甲基等或这些基团中的若干种。

[0062] 噁唑啉交联剂的实例是在分子中具有两个或更多个噁唑啉基的水性聚合物,其可以通过使含噁唑啉基的单体和视需要选用的烯系不饱和单体聚合获得。或者,噁唑啉交联剂还可以通过脞基与氨基乙醇基之间的反应、羟基烷基酰胺基的脱水等获得。

[0063] 具有两个或更多个碳化二亚胺基的交联剂可以通过伴随着二异氰酸酯化合物的脱羧反应的缩合反应从二异氰酸酯化合物产生。二异氰酸酯化合物的实例包括(但不限于)1,5-亚萘基二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基二甲基甲烷二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、亚二甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯以及四甲基亚二甲苯二异氰酸酯等。这些化合物还可以以混合物形式使用。可以包括单官能异氰酸酯,例如用以控制树脂分子链长,例如异氰酸苯酯、异氰酸甲苯酯、异氰酸环己酯、异氰酸二甲基苯酯、异氰酸丁酯以及异氰酸萘酯是适用的。二异氰酸酯物质可以与具有羟基、亚氨基、氨基、羧基、巯基、环氧基等的脂肪族化合物、脂环族化合物或芳香族化合物部分地反应。在伴随着二异氰酸酯化合物的脱羧的缩合反应中,可以使用碳化二亚胺化催化剂。可用作此类催化剂的是例如磷杂环戊烯氧化物,例如1-苯基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物、3-甲基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物、1-乙基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物以及其3-磷杂环戊烯异构体。

[0064] 为了将含碳化二亚胺基的聚合物转化成水性聚合物,可以在含碳化二亚胺基的聚合物的分子结构中提供亲水性链段。举例来说,含碳化二亚胺基的水性聚合物可以通过提供含有具有与异氰酸酯基的反应性的官能团的亲水性链段来获得。可用作亲水性链段的是:二烷基氨基烷基胺的季铵盐(例如,2-二甲基氨基乙醇的季铵盐);二烷基氨基烷基胺(例如,3-二甲基氨基-正丙胺)的季盐;具有至少一个反应性羟基的烷基磺酸盐(例如,羟基丙烷磺酸钠);聚氧化乙烯或末端以烷氧基封端的聚氧化乙烯与聚氧化丙烯的混合物(例如,末端位置以甲氧基或乙氧基封端的聚氧化乙烯)。

[0065] 交联剂(例如水性交联剂)可以含有环氧基;实例包括(但不限于)山梨糖醇聚缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、聚(乙二醇)二缩水甘油醚、聚(丙二醇)二缩水甘油醚、苯酚环氧乙烷缩水甘油醚以及月桂醇环氧乙烷缩水甘油醚等。除了以上各者之外,所提到作为实例的是:通过使羧基化合物与在其分子中具有两个或更多个环氧基的环氧树脂反应获得的水溶性环氧树脂,所述羧基化合物通过聚氧化乙烯多元醇化合物与酸酐化合物之间的反应获得;以及通过将水溶性环氧树脂与在其分子中具有两个或更多个环氧基的环氧树脂混合获得的可自乳化环氧树脂组合物。所述树脂可以例如以商品名称XZ 92533.00、XZ 92598.00和XZ 92446.00从陶氏化学公司获得。

[0066] 酸酐化合物的实例包括(但不限于)芳香族酸酐,例如邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐和苯均四酸酐;和环状脂肪族酸酐,例如顺丁烯二酸酐、丁二酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基

四氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐 (methyl nadic anhydride)、烯基丁二酸酐、六氢邻苯二甲酸酐以及甲基六氢邻苯二甲酸酐。在其分子中具有两个或更多个环氧基的环氧树脂不存在限制,并且可以使用具有大于或等于两个环氧官能团的所有已知环氧树脂。实例是从表氯醇和多羟基化合物获得的聚缩水甘油醚,例如苯酚醛和甲酚醛双酚A、双酚F、双酚S、间苯二酚、氢醌或儿茶素;添加有环氧烷的双酚A;多元醇,例如聚丙二醇、1,6-己二醇、三羟甲基丙烷、甘油、环己烷二甲醇;以及聚羧酸的聚缩水甘油酯和聚缩水甘油胺,所述聚羧酸例如己二酸、邻苯二甲酸、二聚酸等。

[0067] 含有异氰酸酯基的交联剂(例如水性交联剂)是例如:主要含有至少一个选自由以下组成的群组的成员的聚异氰酸酯:含异氰脲酸酯基的聚异氰酸酯、含脲二酮基的聚异氰酸酯、含脲二酮基/异氰脲酸酯基的聚异氰酸酯、含氨基甲酸酯基的聚异氰酸酯、含脲基甲酸酯基的聚异氰酸酯、含缩二脲基的聚异氰酸酯、含碳化二亚胺基的聚异氰酸酯以及含脲二酮基的聚异氰酸酯,各自含有1,6-亚己基二异氰酸酯和/或异佛尔酮二异氰酸酯作为原料;以及通过使具有至少一个可以与异氰酸酯基反应的活性氢基团的亲水性表面活性剂或含有至少三个聚氧化乙烯单元的聚乙烯醚醇与脂肪酸酯反应获得的可自乳化聚异氰酸酯,在所述脂肪酸酯中,作为原材料的脂肪酸和含羟基化合物的碳数总和是8或更大并且具有至少一个可以与异氰酸酯基反应的活性氢基团。除了以上各者之外,可以提到通过1,6-亚己基二异氰酸酯和/或异佛尔酮二异氰酸酯与含活性氢基团的化合物之间的反应获得的含氨基甲酸酯基的聚异氰酸酯;或通过这二异氰酸酯化合物的脲基甲酸酯化反应、碳化二亚胺化反应、脲二酮化反应以及缩二脲化反应获得的聚异氰酸酯。

[0068] 由醛衍生的交联剂的实例是水分散的或水可分散的或水溶性酚醛树脂、氨基甲醛树脂或其组合。

[0069] 酚醛交联剂包括(但不限于)醛与酚的反应产物。醛的实例包括(但不限于)甲醛和乙醛。可以使用各种酚,例如(但不限于)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、甲酚酸、双酚A、双酚F等以及其组合。还可以使用官能性酚来制造酚醛树脂。所述交联剂可以未经醚化或用醇或多元醇醚化。这些酚醛树脂在水中可以是可溶的或可自乳化的,或可以通过使用例如聚乙烯醇的胶体稳定剂稳定。

[0070] 氨基甲醛交联剂包括(但不限于)醛与含氨基或酰胺基的分子的反应产物。醛的实例包括(但不限于)甲醛和乙醛。可以使用各种含氨基或酰胺基的分子,例如(但不限于)脲、三聚氰胺、苯并胍胺、乙酰胍胺、甘脲等。合适的氨基交联树脂包括三聚氰胺-甲醛、脲-甲醛、苯并胍胺-甲醛、乙酰胍胺-甲醛、甘脲-甲醛树脂。此外,氨基甲醛树脂的羟甲基可以用单羟基脂肪醇(例如甲醇和/或正丁醇)群组中的至少一个部分或完全醚化。这些氨基甲醛树脂在水中可以是可溶的或可自乳化的,或可以通过使用胶体稳定剂稳定,例如可以使用聚乙烯醇来稳定氨基甲醛分散液。

[0071] 水溶性或水分散性并且适用于本发明目的的市售氨基-甲醛树脂的实例包括来自氰特表面特种公司(Cytec Surface Specialties)的Cymel™ 301、Cymel™ 303、Cymel™ 370以及Cymel™ 373。用于与氨基化合物反应形成树脂材料的其它醛是巴豆醛、丙烯醛或产生醛的化合物,例如六亚甲基四胺、三聚乙醛等。

[0072] 多个实施例规定,交联剂包含羟基烷基酰胺。交联剂可以是水溶性的并且用于交联羧酸。羟基烷基酰胺的实例包括(但不限于)双(N,N'-二羟乙基)己二酰胺等。所述化合物

可以商品名称PRIMID™交联剂树脂从瑞士的EMS-PRIMID获得,例如PRIMID™XL-522、PRIMID™ SF-4510和PRIMID™ QM-1260。

[0073] 多个实施例规定,可以向水性分散液中添加一或多种交联剂作为水性分散液配制工艺的一部分;或在替代方案中,多个实施例规定,可以向涂料组合物中添加一或多种交联剂,例如可以在分散液配制工艺之后向水性分散液中添加交联剂。

[0074] 取决于涂层应用,例如待含于经涂布容器中的食物和/或饮料的类型和所要涂层特性,组合若干交联剂可以是有利的。此外,对于一些涂层应用,一些交联剂可以比其它交联剂合适。一些交联剂可能不适合于特定涂层应用。一些交联剂可以在添加催化剂用于固化的情况下加以采用。交联剂可以有助于构建热固性网状物,这通过例如甲乙酮双摩擦(MEK Double Rubs)的值比不含交联剂的相同涂料组合物高所指示。

[0075] 本发明的实施例规定,涂料组合物可以包括抗氧化剂。以涂料组合物的总重量计,抗氧化剂可以是涂料组合物的0.001重量%到0.1重量%。从0.001重量%到0.1重量%的所有个别值和子范围全被包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,以涂料组合物的总重量计,抗氧化剂可以是下限涂料组合物的0.001重量%、0.002重量%或0.005重量%到上限0.1重量%、0.09重量%或0.07重量%。举例来说,以涂料组合物的总重量计,抗氧化剂可以是涂料组合物的0.001重量%到0.1重量%、0.002重量%到0.09重量%或0.005重量%到0.07重量%。抗氧化剂可以有助于例如在高固化温度下保护水性分散液。本发明的实施例规定,抗氧化剂包含受阻酚类。受阻酚类的实例包括(但不限于)季戊四醇四(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯,它可以IRGANOX™ 1010从汽巴(Ciba)购买。

[0076] 本发明的实施例规定,涂料组合物可以包括润滑剂。以涂料组合物的总重量计,润滑剂可以是涂料组合物的0.01重量%到7重量%。从0.1重量%到7重量%的所有个别值和子范围全被包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,以涂料组合物的总重量计,润滑剂可以是下限涂料组合物的0.01重量%、0.1重量%或0.5重量%到上限7重量%、6.5重量%或5重量%。举例来说,以涂料组合物的总重量计,润滑剂可以是涂料组合物的0.01重量%到7重量%、0.1重量%到6.5重量%或0.5重量%到5重量%。

[0077] 润滑剂的实例包括(但不限于)脂肪酸酯蜡、硅基蜡、氟基蜡、聚乙烯或其它类似聚烯烃蜡、巴西棕榈蜡、羊毛脂蜡。市售聚烯烃蜡的实例是可从获海名斯(Elementis)获得的SLIP-AYD® SL 404。市售硅基蜡的实例是可从毕克(BYK)获得的BYK®-375。

[0078] 本发明的实施例规定,涂料组合物可以包括添加剂。添加剂的实例尤其包括(但不限于)填充剂、催化剂、润湿剂、消泡剂、助流剂、脱模剂、助滑剂、防结块剂、用以掩盖硫染色的添加剂、色素润湿/分散剂、抗沉降剂、UV稳定剂、助粘剂、腐蚀抑制剂、颜料,例如二氧化钛、云母、碳酸钙、硫酸钡、二氧化硅、氧化锌、磨制玻璃、三水合铝、滑石、三氧化锑、飞灰以及粘土等;任选地一或多种溶剂,例如乙二醇、乙二醇醚、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯、矿油精以及苯甲酸酯等;任选地一或多种分散剂,例如氨基醇和聚羧酸酯;任选地一或多种消泡剂;任选地一或多种防腐剂,例如杀生物剂、杀霉剂、杀真菌剂、除藻剂以及其组合;任选地一或多种增稠剂,例如纤维素类增稠剂,例如羟乙基纤维素、经疏水性改性的碱溶性乳液、经疏水性改性的乙氧基化氨基甲酸酯增稠剂以及其组合。可以针对不同涂层应用采用不同量的各种添加剂。

[0079] 如所提到的,本文中所公开的涂料组合物可以应用于衬底。衬底的实例尤其包括

(但不限于) 饮料罐、食物罐; 气溶胶容器, 例如用于非食物产品的那些气溶胶容器, 例如发胶、染发剂或喷色漆; 鼓; 小桶; 桶; 装饰罐; 无盖托盘; 管子; 瓶子; 外壳 (monobloc); 帽子、盖子, 例如用于酸奶和黄油容器的薄铝箔类盖子, 或冠形瓶塞; 用于玻璃罐和瓶的封闭件, 例如辊动封闭件、真空封闭件、防盗封闭件、用于罐封闭件的易剥离盖以及用于罐的易开盖或常规盖。可以施加本文中所公开的涂料组合物的罐可以是2片罐或3片罐。饮料罐包括(但不限于) 啤酒罐、碳酸化软饮料罐、能量饮料罐、等渗饮料罐、水罐、果汁罐、茶罐、咖啡罐、牛奶罐等。食物罐包括(但不限于) 蔬菜罐、水果罐、肉罐、汤罐、即食餐罐、鱼罐、食用油罐、调味罐等。所述罐可以具有各种形状; 举例来说, 所述罐可以具有圆柱形、立方体形、球形、半球形、瓶形、细长的立方体形、浅的或高的形状、圆的或矩形形状或其它合适的形状或其组合。根据多个实施例, 衬底包含金属, 例如金属衬底。金属的实例包括(但不限于) 铝和铝合金、钢、电镀锡薄钢板冷轧低碳软钢、电镀铬/铬氧化物涂布的冷轧低碳软钢以及其它预处理钢。出于例如主要防腐并且改良附着力的原因, 预处理可以包括(但不限于) 用磷酸、磷酸锆、磷酸铬等以及硅烷处理。金属衬底可以包含薄片、条带或线圈。衬底可以用一或多种预涂料组合物预涂布。所述预涂料组合物包括(但不限于) 一或多种树脂粘合剂、一或多种树脂交联剂、一或多种溶剂、一或多种添加剂以及一或多种颜料。树脂粘合剂的实例包括(但不限于) 环氧树脂、聚酯、含有机溶胶/乙烯基的聚氯乙烯、酚类、醇酸树脂、油树脂、丙烯酸类树脂等。交联剂的实例包括(但不限于) 酚醛树脂; 氨基-甲醛树脂, 包括(但不限于) 脲-甲醛、三聚氰胺甲醛、苯并胍胺甲醛; 酸酐树脂、嵌段异氰酸酯树脂和含环氧基的树脂, 包括(但不限于) 环氧树脂、含环氧基的聚酯、丙烯酸类树脂、乙烯基树脂等。溶剂和稀释剂的实例包括(但不限于) 乙二醇醚、醇、芳香族化合物(例如芳香族烃)、白色溶剂油、支链酮和酯。添加剂的实例包括(但不限于) 催化剂、润滑剂、润湿剂、消泡剂、助流剂、脱模剂、助滑剂、防结块剂、用以掩盖硫染色的添加剂、色素润湿/分散剂、抗沉降剂、UV稳定剂、助粘剂。颜料包括(但不限于) 二氧化钛、氧化锌、氧化铝、锌和铝。衬底还可以用一或多种预涂布层压组合物预涂布。所述组合物可以例如包括聚乙烯、聚丙烯或聚酯组合物, 并且可以按膜形式通过膜层压工艺或熔融挤压涂布工艺施加到金属衬底上。

[0080] 衬底可以通过压模、拉拔、再拉拔、壁烫压、弯曲、卷边、压印、凹陷、作凸缘、缩颈、拉伸、吹塑拉伸和/或其它合适的常规方法形成。所述方法对在本领域的普通技术人员来说是已知的。根据多个实施例, 涂料组合物可以例如施加到衬底, 例如金属片或金属箔, 并且然后经涂布的衬底可以成型为经涂布物品, 例如容器装置或经涂布的闭合件装置。根据多个实施例, 可以使衬底成型为容器, 例如容器装置或闭合件装置, 并且然后可以用涂料组合物涂布所述容器装置或闭合件装置以形成经涂布物品。涂料组合物可以通过各种方法施加; 例如, 通过滚涂、喷涂、粉末涂布、浸涂、电沉积涂布、印刷、洗涂、流涂、下引涂布和/或帘式涂布。涂层(即施加到衬底的涂料组合物) 的厚度可以在0.01微米(μm) 到2毫米(mm) 的范围内。从0.01 μm 到2mm的所有个别值和子范围全被包括在本文中并且公开在本文中; 举例来说, 涂层的厚度可以是下限0.01 μm 、0.05 μm 或1 μm 到上限2mm、1.5mm或1mm。举例来说, 涂层的厚度可以是0.01 μm 到2mm; 0.05 μm 到1.5mm; 或在替代方案中, 0.1 μm 到1mm。根据多个实施例, 涂层的厚度可以在5 μm 到50 μm 的范围内。

[0081] 施加到衬底的涂料组合物可以经固化例如以形成经固化涂层。固化工艺可以包含干燥, 尤其例如空气干燥、对流烘箱干燥、热空气干燥和/或红外烘箱干燥。根据多个实施

例,固化可以包括辐射固化,例如电子束固化。施加到衬底的涂料组合物可以在10℃到375℃范围内的温度下固化小于60分钟,例如小于40分钟、小于30分钟、小于20分钟、小于10分钟、小于5分钟、小于2分钟、小于1分钟或小于20秒的时间。从10℃到375℃的所有个别值和子范围全被包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,施加到衬底的涂料组合物可以在15℃到260℃范围内的温度下固化小于60分钟,例如小于40分钟、小于20分钟、小于10分钟、小于5分钟、小于2分钟或小于1分钟的时间;或在替代方案中,施加到衬底的涂料组合物可以在15℃到235℃范围内的温度下固化小于60分钟,例如小于40分钟、小于10分钟、小于5分钟、小于2分钟或小于1分钟的时间。经固化涂层的厚度可以在0.01微米(μm)到2毫米(mm)的范围内。从0.01 μm 到2mm的所有个别值和子范围全被包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,经固化涂层的厚度可以是下限0.01 μm 、0.05 μm 或1 μm 到上限2mm、1.5mm或1mm。举例来说,经固化涂层的厚度可以是0.01 μm 到2mm;0.05 μm 到1.5mm;或在替代方案中,0.1 μm 到1mm。根据多个实施例,经固化涂层的厚度可以在1 μm 到50 μm 的范围内。

[0082] 实例

[0083] 在实例中,使用物质的各种术语和名称,所述术语和名称包括例如以下:

[0084] 聚烯烃(聚丙烯,CAS 9010-79-1,6D43聚丙烯,可从美国布拉斯科(Braskem America)获得)、稳定剂(乙烯-丙烯酸共聚物,CAS号9010-77-9,PRIMACOR™ 5980i,可从陶氏化学公司获得)、相容剂(丙烯-顺丁烯二酸酐接枝共聚物,LICOCENE® 6452,可从科莱恩获得)、抗氧化剂(季戊四醇四(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯),IRGANOX™ 1010,可从汽巴获得)、醇(二乙二醇单乙醚,可从安可斯有机物公司(Acros Organics)获得)、碱(二甲基乙醇胺,可从亨茨曼(Huntsman)获得)、交联剂(羟基烷基酰胺,PRIMID® QM-1260,可从埃姆斯-格里尔科技公司(EMS-GRILTECH)获得)、溶剂(乙二醇醚,Butyl CELLOSOLVE™,可从陶氏化学公司获得)、醇(乙二醇,可从环球乙二醇(MEGlobal)获得)、醇(丙二醇甲醚,DOWANOL™ PM,可从陶氏化学公司获得)、醇(二丙二醇甲醚,DOWANOL™ DPM,可从陶氏化学公司获得)、醇(二丙二醇二甲醚,PROGLYDE™ DMM,可从陶氏化学公司获得)、醇(乙醇,可从西格玛奥德里奇(SigmaAldrich)获得)、具有四个碳烷基链的醇(1-丁醇,可从尤尼威尔(Univar)获得)、溶剂(丙酮,可从尤尼威尔获得)、具有五个碳烷基链的醇(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单(2-甲基丙酸酯),TEXANOL™,可从伊士曼(Eastman)获得)。

[0085] 实例1-涂料组合物

[0086] 按以下制备涂料组合物实例1。按以下制备水性分散液。将以212克/分钟添加的聚丙烯、以68克/分钟添加的PRIMACOR™ 5980i以及以23克/分钟添加的LICOCENE® 6452通过控制比率进料器馈入到25mm直径双螺杆挤压机中,它们在所述双螺杆挤压机中前进并熔融。挤压机温度分布斜坡式上升直到约160℃。将水和碱混合在一起并且水以70克/分钟和碱以31克/分钟馈入到挤压机中用作中和剂。通过两个位置的两个分开的泵将稀释水馈入到挤压机的稀释区中。到挤压机结束时,将挤压机温度分布冷却到低于100℃的温度。挤压机速度是约1200rpm。在挤压机出口,使用背压调节器将挤压机料筒内部调节到合适的压力以减少蒸汽形成。通过200微米过滤器过滤水性分散液。水性分散液的固含量是47重量%并且平均粒度是1.1微米。之后,手动地搅拌并过滤(50微米过滤器)水性分散液,并将其添加到容器中以提供经过滤的水性分散液(13.02克)。向容器的内容物中添加PRIMID® QM-1260(0.093克)。向容器的内容物中添加已经混合到水(2.57克)中的碱(0.008克)。向容器

的内容物中添加乙二醇(1.29克)。向容器的内容物中添加二乙二醇单乙醚(1.29克)。向容器的内容物中添加已经溶解于Butyl CELLOSOLVE™(0.116克)中的IRGANOX™1010(0.006克)。遮盖容器的内容物并且在SpeedMixer™双重不对称离心实验室混合器中以3000RPM搅拌2分钟,得到实例1。

[0087] 实例2-涂料组合物

[0088] 按以下制备涂料组合物实例2。除了以下改变之外,与实例1一样制备实例2:使用乙二醇(0.64克)代替乙二醇(1.29克),使用二乙二醇单乙醚(0.64克)代替二乙二醇单乙醚(1.29克),使用混合到水(3.86克)中的碱(0.011克)代替混合到水(2.57克)中的碱(0.008克),以及向涂料组合物中添加BYK®-375(0.008克,按供应时的状态)。

[0089] 实例3-涂料组合物

[0090] 按以下制备涂料组合物实例3。除了以下改变之外,与实例1一样制备实例3:使用丙二醇甲醚(1.29克)代替乙二醇并且使用二丙二醇甲醚(1.29克)代替二乙二醇单乙醚。

[0091] 实例4-涂料组合物

[0092] 按以下制备涂料组合物实例4。除了以下改变之外,与实例1一样制备实例4:使用二丙二醇二甲醚(1.29克)代替二乙二醇单乙醚。

[0093] 实例5-涂料组合物

[0094] 按以下制备涂料组合物实例5。除了以下改变之外,与实例1一样制备实例5:使用丙二醇甲醚(1.29克)代替乙二醇并且使用二丙二醇二甲醚(1.29克)代替二乙二醇单乙醚。

[0095] 实例6-涂料组合物

[0096] 按以下制备涂料组合物实例6。除了以下改变之外,与实例1一样制备实例6:使用丙二醇甲醚(1.29克)代替乙二醇并且使用乙醇(1.29克)代替二乙二醇单乙醚。

[0097] 实例7-涂料组合物

[0098] 按以下制备涂料组合物实例7。除了以下改变之外,与实例1一样制备实例7:使用二丙二醇二甲醚(1.29克)代替乙二醇并且使用乙醇(1.29克)代替二乙二醇单乙醚。

[0099] 实例8-涂料组合物

[0100] 按以下制备涂料组合物实例8。除了以下改变之外,与实例1一样制备实例8:使用二丙二醇甲醚(1.29克)代替乙二醇并且使用乙醇(1.29克)代替二乙二醇单乙醚。

[0101] 比较实例A

[0102] 按以下制备比较实例A。除了以下改变之外,与实例1一样制备比较实例A:使用1-丁醇(1.29克)代替乙二醇并且使用丙酮(1.29克)代替二乙二醇单乙醚。

[0103] 比较实例B

[0104] 按以下制备比较实例B。除了以下改变之外,与实例1一样制备比较实例B:使用丙二醇甲醚(1.29克)代替乙二醇并且使用TEXANOL™(1.29克)代替二乙二醇单乙醚。

[0105] 在形成之后约24小时,通过采用汉密尔顿麦蓝(Hamilton Microlab) STAR™仪器的总吸气和分配监测工艺测定实例1-8和比较实例A-B的可比粘度。使用基于粘度标准的预定相关性,使用在吸气期间的压降来预测实例1-8和比较实例A-B中的每一个的粘度。使用50-500厘泊粘度标准系列校准直接测量的吸气压降与粘度之间的关系,从而确定可比粘度,所述可比粘度报告在表1中。

[0106] 表1

[0107]

	可比粘度 (厘泊)
实例 1	56
实例 2	56
实例 3	64
实例 4	61
实例 5	65
实例 6	55
实例 7	65
实例 8	62
比较实例 A	301
比较实例 B	101

[0108] 表1中的数据显示,相比于比较实例A和比较实例B,实例1-8中的每一个的可比粘度更低。这些更低的可比粘度为一些涂层应用所需。

[0109] 通过测定实例1-8和比较实例A-B中的每一个的一部分的初始粘度来测定实例1-8和比较实例A-B的粘度稳定性。在初始粘度的测定之后,将实例1-8和比较实例A-B中的每一个的所述部分放到单独的容器中,将所述容器密封并维持在40℃下持续约168小时,之后,将实例1-8和比较实例A-B中的每一个的所述部分冷却到约20℃并且使用总吸气和分配监测工艺与汉密尔顿麦蓝STAR™仪器测定最终粘度。粘度稳定性定义为最终粘度比初始粘度的商。 1.0 ± 0.1 的粘度稳定性表示,涂料组合物是稳定的。粘度稳定性报告在表2中。

[0110] 表2

[0111]

	粘度稳定性 (无单位)
实例 1	1.0
实例 2	1.0
实例 3	1.0
实例 4	0.9
实例 5	1.0
实例 6	1.0
实例 7	1.0
实例 8	1.0
比较实例 A	2.3
比较实例 B	1.3

[0112] 表2中的数据显示,实例1-8中的每一个的粘度稳定性相比于比较实例A和比较实例B都有所改良。另外,表2中的数据显示,实例1-8中的每一个都是稳定的涂料组合物,而比较实例A和比较实例B均是不稳定组合物。

[0113] 实例9-经涂布物品

[0114] 按以下制备经涂布物品实例9。用丙酮清洁铝板(可以储备干净的铝,从所有箔片测量为 $.009 \times 4'' \times 12''$),并且然后干燥。在制备实例1之后约12小时,通过13号绕线式下引棒向铝板施加实例1(约3克)以涂布铝板表面(20微米到30微米湿涂层厚度),得到实例9。

[0115] 实例10-16-经涂布物品

[0116] 按以下制备经涂布物品实例10-16。除了以下改变,与实例9一样制备实例10-16:分别使用实例2-8代替实例1。

[0117] 比较实例C-D

[0118] 按以下制备比较实例C-D。除了以下改变,与实例9一样制备比较实例C-D:分别使用比较实例A-B代替实例1。

[0119] 实例17-含经固化涂层的经涂布物品

[0120] 按以下制备含经固化涂层的经涂布物品实例17。将实例9放在295℃惯用烘箱中持续约25秒,从而固化涂料组合物并且得到实例17。

[0121] 实例18-24含经固化涂层的经涂布物品

[0122] 按以下制备含经固化涂层的经涂布物品实例18-24。除了以下改变,与实例17一样制备实例18-24:分别使用实例10-16代替实例9。

[0123] 比较实例E-F

[0124] 按以下制备比较实例E-F。除了以下改变,与实例17一样制备比较实例E-F:分别使用比较实例C-D代替实例9。

[0125] 通过目视检查测定实例17-24和比较实例E-F的外观等级。外观等级0表示涂层中的显著孔、暴露的金属和/或广泛的表面粗糙度或变色。外观等级1表示具有一些表面粗糙度或变色的连续涂层。外观等级2表示不具有可见缺陷的光滑涂层。外观等级报告在表3中。

[0126] 表3

[0127]

	外观等级
实例 17	1
实例 18	2
实例 19	1
实例 20	1
实例 21	1
实例 22	1
实例 23	1
实例 24	1
比较实例 E	1
比较实例 F	1

[0128] 表3中的数据显示,实例17-24中的每一个的外观等级都是1或更大。1或更大的外观等级为一些涂层应用所需。

[0129] 通过ASTM-D 3359,方法B测定实例17-24和比较实例E-F的附着力等级。附着力等级5B表示,切割边缘是完全光滑的;网格中没有正方形脱落。附着力等级4B表示,在相交部分有少量涂层脱落;小于5%的面积受到影响。附着力等级3B表示,沿着边缘和在切割交叉部分均有少量涂层脱落。受影响面积是5-15%的网格。附着力等级2B表示,涂层沿着边缘部分和在正方形部分上成片剥落。受影响面积是15-35%的网格。附着力等级1B表示,涂层沿着切割边缘以大条带形式成片剥落并且整个正方形脱落。受影响面积是35-65%的网格。附着力等级0B表示,成片剥落和脱落比1B显著。附着力等级报告在表4中。

[0130] 表4

[0131]

	附着力等级
实例 17	5B
实例 18	5B
实例 19	5B
实例 20	5B
实例 21	5B
实例 22	5B
实例 23	5B
实例 24	5B
比较实例 E	5B
比较实例 F	5B

[0132] 表4中的数据显示,实例17-24中的每一个的附着力等级都是5B。附着力等级5B为一些涂层应用所需。

[0133] 根据ASTM-D3281,用毕克加德纳 (BYK Gardner) 冲击测试仪对实例17-24和比较实例E-F执行楔形弯曲冲击测试。对应测试样品的失效长度(用百分比表示)是所报告的失效百分比。实例17-24和比较实例E-F的失效百分比报告在表5中。

[0134] 表5

[0135]

	失效百分比
实例 17	1
实例 18	0
实例 19	1
实例 20	0
实例 21	1
实例 22	0
实例 23	0
实例 24	1
比较实例 E	5
比较实例 F	0

[0136] 表5中的数据显示,实例17-24中的每一个的失效百分比都是0或1。这些值表示,实例17-24中的每一个都具有一些涂层应用所需的柔性和抗冲击性两者。