

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 81/02 (2006.01)

B65D 25/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480009430.4

[45] 授权公告日 2008年8月20日

[11] 授权公告号 CN 100412114C

[22] 申请日 2004.4.2

[21] 申请号 200480009430.4

[30] 优先权

[32] 2003.4.2 [33] US [31] 60/459,728

[86] 国际申请 PCT/US2004/010264 2004.4.2

[87] 国际公布 WO2004/090020 英 2004.10.21

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.8

[73] 专利权人 瓦尔斯帕供应公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 R·M·奥布里恩 G·舒特

J·尼德尔斯特 J·W·康蒂特

D·S·赫尔科 D·E·拉登

[56] 参考文献

US6040062A 2000.3.21

US5344858A 1994.9.6

US5082742A 1992.1.21

US4898911 1990.2.6

US5811484A 1998.9.22

US4446258 1984.5.1

CN1138340A 1996.12.18

US3390206 1968.6.25

US4871810 1989.10.3

甲基丙烯酸缩水甘油酯的合成. 王念贵, 叶楚平, 朱瑞芝. 热固性树脂, 第17卷第1期. 2002

审查员 袁海宾

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李连涛

权利要求书6页 说明书45页

[54] 发明名称

水性分散体和涂料

[57] 摘要

本发明提供了水性分散体, 所述分散体例如包含环氧官能度为0.5到5的环氧乙烷官能乙烯加聚物、酸值为30到500的酸官能聚合物和叔胺的反应产物。本发明也描述了包含所述分散体的涂料组合物和形成所述分散体的方法。

1. 一种方法, 所述方法包括:
提供环氧乙烷官能度为 0.5 到 5 的环氧乙烷官能乙烯加聚物;
提供酸值为 30 到 500 的酸官能聚合物;
在叔胺的存在下使环氧乙烷官能乙烯加聚物与酸官能聚合物反应形成水分散性聚合物, 其中每当量环氧乙烷基团提供至少 0.8 当量的叔胺; 并
将此水分散性聚合物分散于包括水的载体中。
2. 权利要求 1 的方法, 其中所述水分散性聚合物基本上不含游离态双酚 A 和芳族缩水甘油醚化合物。
3. 权利要求 1 的方法, 其中所述水分散性聚合物实质上不含游离态双酚 A 和芳族缩水甘油醚化合物。
4. 权利要求 1 的方法, 其中所述水分散性聚合物完全不含游离态双酚 A 和芳族缩水甘油醚化合物。
5. 权利要求 1 的方法, 其中所述环氧乙烷官能乙烯加聚物通过一种或多种环氧乙烷官能单体与一种或多种其他单体反应而制得。
6. 权利要求 1 的方法, 其中所述环氧乙烷官能乙烯加聚物通过一种或多种环氧乙烷官能单体与一种或多种其他单体在载体中反应而制得。
7. 权利要求 5 的方法, 其中所述环氧乙烷官能单体为 α -、 β -不饱和酸或其酸酐的缩水甘油基酯。
8. 权利要求 5 的方法, 其中所述环氧乙烷官能单体选自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、衣康酸单和二缩水甘油酯、马来酸单和二缩水甘油酯和甲酸单和二缩水甘油酯以及它们的混合物。
9. 权利要求 1 的方法, 其中所述环氧乙烷官能乙烯加聚物通过 α -、 β -不饱和酸和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物与缩水甘油基卤化物或甲

苯磺酸酯反应,在所述 α -、 β -不饱和酸和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物中连接缩水甘油基侧基而形成。

10. 权利要求1的方法,其中所述环氧乙烷官能乙烯加聚物的环氧乙烷官能度为0.9到3。

11. 权利要求1的方法,其中所述环氧乙烷官能乙烯加聚物的数均分子量为2,500到20,000。

12. 权利要求5的方法,其中所述一种或多种其他单体选自(甲基)丙烯酸烷基酯和乙烯基单体。

13. 权利要求5的方法,其中所述一种或多种其他单体包括选自苯乙烯、卤代苯乙烯、异戊二烯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基苯、共轭丁二烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘和它们的混合物的乙烯基单体。

14. 权利要求1的方法,其中所述环氧乙烷官能乙烯加聚物通过一种或多种环氧乙烷官能单体与一种或多种羟基官能单体和一种或多种其他单体反应而制得。

15. 权利要求14的方法,其中所述一种或多种环氧乙烷官能单体选自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、衣康酸单和二缩水甘油酯、马来酸单和二缩水甘油酯和甲酸单和二缩水甘油酯以及它们的混合物;所述一种或多种羟基官能单体选自(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯以及它们的混合物;且所述一种或多种其他单体选自苯乙烯、卤代苯乙烯、异戊二烯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基苯、共轭丁二烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘和它们的混合物。

16. 权利要求1的方法,其中所述环氧乙烷官能乙烯加聚物包含30到70份苯乙烯、3到10份(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和30到70份(甲基)丙烯酸羟烷基酯,其中所述份数以重量计。

17. 权利要求1的方法,其中所述酸官能聚合物为酸官能乙烯加聚物且包含由烯属不饱和酸或酸酐单体和其他任选的单体制得的均聚物或共聚物。

18. 权利要求 17 的方法, 其中所述酸官能乙烯加聚物的数均分子量为 2,000 到 15,000。

19. 权利要求 17 的方法, 其中所述酸官能乙烯加聚物包含 5 到 20 份苯乙烯、30 到 70 份(甲基)丙烯酸烷基酯和 30 到 70 份酸官能单体, 其中所述份数以重量计。

20. 权利要求 1 的方法, 其中所述叔胺选自: $R^{14}R^{15}R^{16}N$, 其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 为取代或未取代一价烷基, 所述一价烷基在烷基部分包含 1 到 8 个碳原子。

21. 权利要求 1 的方法, 其中所述叔胺选自: 三甲胺、二甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺、乙基甲基乙醇胺、二甲基乙基胺、二甲基丙胺、二甲基 3-羟基-1-丙胺、二甲基苄胺、二甲基 2-羟基-1-丙胺、二乙基甲胺、二甲基 1-羟基-2-丙胺和它们的混合物。

22. 权利要求 1 的方法, 其中所述水分散性聚合物以包含交联树脂的涂料组合物的形式来提供。

23. 权利要求 1 的方法, 所述方法还包括在将水分散性聚合物分散于所述载体之前或之后加入非反应性填充剂聚合物。

24. 权利要求 23 的方法, 其中所述非反应性填充剂聚合物在环氧乙烷官能乙烯加聚物和酸官能聚合物在叔胺的存在下的反应之前、期间或之后加入。

25. 权利要求 1 的方法, 所述方法还包括在将水分散性聚合物分散于所述载体之前或之后加入反应性聚合物或单体。

26. 权利要求 25 的方法, 其中所述反应性聚合物或单体在环氧乙烷官能乙烯加聚物和酸官能聚合物在叔胺的存在下的反应之前、期间或之后加入。

27. 一种组合物, 所述组合物包含: 季铵盐的水性分散体, 其中所述盐包含环氧乙烷官能度为 0.5 到 5 的环氧乙烷官能乙烯加聚物、酸值为 30 到 500 的酸官能聚合物和叔胺的反应产物。

28. 一种涂料组合物, 所述涂料组合物包含: 季铵盐的水性分散体, 其中所述盐包含环氧乙烷官能度为 0.5 到 5 的环氧乙烷官能乙烯加聚物、酸值为 30 到 500 的酸官能聚合物和叔胺的反应产物; 以及交联剂。

29. 一种涂覆制品的方法, 所述方法包括将权利要求 27 的组合物涂布到基材的表面并固化该组合物。

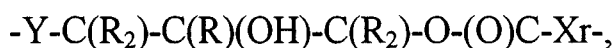
30. 一种涂覆制品的方法, 所述方法包括将权利要求 28 的组合物涂布到基材的表面并固化该组合物。

31. 一种制品, 所述制品包含其上具有未固化膜的基材, 其中所述膜包含季铵盐的水性分散体, 其中所述盐包含环氧乙烷官能度为 0.5 到 5 的环氧乙烷官能乙烯加聚物、酸值为 30 到 500 的酸官能聚合物和叔胺的反应产物。

32. 权利要求 31 的制品, 其中所述膜还包含交联剂。

33. 一种制品, 所述制品包含其上具有已固化膜的基材, 其中所述已固化膜是从涂料组合物制得, 所述涂料组合物包含季铵盐的水性分散体以及任选的交联剂, 其中所述盐包含环氧乙烷官能度为 0.5 到 5 的环氧乙烷官能乙烯加聚物、酸值为 30 到 500 的酸官能聚合物和叔胺的反应产物。

34. 一种制品, 所述制品包含食品或饮品罐, 所述罐具有基材, 其上具有已固化的膜, 其中所述已固化的膜包含交联聚合物, 所述交联聚合物具有以下通式结构的交联段:



其中: Y 为二价有机基团; X 为二价有机基团; R 为 H 或 C1 到 C6 的有机基团; 且 r 为 0 或 1。

35. 一种方法, 所述方法包括:

提供环氧官能度为 0.5 到 5 的环氧乙烷官能乙烯加聚物;

提供酸值为 30 到 500 的酸官能聚合物;

提供叔胺;

混合所述酸官能聚合物与所述叔胺以形成混合物并至少部分中和所述酸官能聚合物;

将所述环氧乙烷官能乙烯加聚物和所述混合物混合以形成水分散性聚合物,其中所述水分散性聚合物包含至少 0.8 当量叔胺/每当量环氧乙烷基团;并

将所述水分散性聚合物分散于包括水的载体中。

36. 权利要求 35 的方法,其中将所述混合物在一定时间内加入到所述环氧乙烷官能乙烯加聚物。

37. 一种方法,所述方法包括:

提供第一组用于制备环氧乙烷官能度为 0.5 到 5 的环氧乙烷官能乙烯加聚物的单体;

提供第二组用于制备酸值为 30 到 500 的酸官能聚合物的单体;

提供叔胺;

聚合一组单体以形成第一聚合物;

在所述第一聚合物的存在下聚合另一组单体;

添加叔胺以形成水分散性聚合物,其中每当量环氧乙烷基团提供至少 0.8 当量的叔胺;并

将所述水分散性聚合物分散于包括水的载体中。

38. 权利要求 37 的方法,其中所述形成第一聚合物的聚合在另一组单体的存在下发生。

39. 一种方法,所述方法包括:

提供环氧官能度为 0.5 到 5 且数均分子量为 2,500 到 20,000 的环氧乙烷官能乙烯加聚物;

其中所述环氧乙烷官能乙烯加聚物是 1 到 10%重量的环氧乙烷官能单体、0 到 60%重量的羟基官能单体以及余量的其他单体的反应产物;

提供酸值为 30 到 500 且数均分子量为 2,000 到 15,000 的酸官能聚合物；其中所述酸官能聚合物是作为至少 15%重量的酸官能单体和余量的其他单体的反应产物而制得的乙烯聚合物；

将所述环氧乙烷官能乙烯加聚物在叔胺的存在下与所述酸官能聚合物反应以形成水分散性聚合物；并

将所述水分散性聚合物分散于包括水的载体中，

其中所述环氧乙烷官能乙烯加聚物/酸官能聚合物的重量比为 90:10 到 50:50 且所述胺：环氧乙烷基团的化学计量比的比率为 0.8:1 到 5:1。

水性分散体和涂料

相关申请的交叉引用

本申请要求于 2003 年 4 月 2 日提交的美国临时专利申请序号 60/459,728 的优先权，该临时专利申请通过引用而结合到本文中。

技术背景

已经采用各种涂料涂覆包装物(例如食品和饮料罐)的表面。例如金属罐有时采用“卷材涂漆法”操作进行涂覆，即适当基材(例如钢或铝金属)的平板用合适的组合物进行涂覆和固化。经涂覆的基材随后成型为罐头盒底或罐体。或者，液体涂料组合物可以涂覆(例如通过喷涂、浸涂、辊涂等)到基材然后被固化。

包装涂料应优选为能够高速涂覆到基材并在固化时提供能够执行这种高要求的最终用途所需的性质。例如，所述涂料与食品接触应安全、具有极好的与基材的粘合力且在长时间内、甚至暴露于严酷环境中抗降解。

许多当前的包装涂料包含游离态或结合态的双酚 A("BPA")或芳族缩水甘油醚化合物或 PVC 化合物。尽管目前已知的科学依据对比表明可以从现有涂料中释放出来的痕量的这些化合物对人体不会产生健康危害，这些化合物仍被一些人认为对人体健康具有潜在的危害。因此，强烈需要将这些化合物从与食品接触的涂料中消除。

如上所述，可以理解本领域需要用不包含可提取量的这些化合物的组合物涂覆的包装容器(例如食品或饮料罐)。本文公开和要求保护这类包装物、组合物及其制备方法。

发明概述

本发明涉及适合用作涂料组合物的新型水性分散体和使用这些分散体涂覆基材的方法。

本发明的分散体优选包含以下物质的反应产物：(i)环氧乙烷官能乙烯加聚物；(ii)酸官能聚合物(例如酸官能乙烯加聚物或酸官能聚酯树脂)；和(iii)叔胺。该反应产物优选与任意的交联剂和其他任意的助剂分散于载体(例如水)中。优选的组合物和分散体基本上不含游离态 BPA 和芳族缩水甘油醚化合物(例如 BADGE、BFDGE 和环氧线形酚醛树脂)。

在一个实施方案中，该方法包括：提供环氧乙烷官能度为 0.5 到 5 的环氧乙烷官能乙烯加聚物；提供酸值为 30 到 500 的酸官能聚合物；在叔胺的存在下使环氧乙烷官能乙烯加聚物与酸官能聚合物反应以形成水分散性聚合物；并将此水分散性聚合物分散于包括水的载体中。

在一个当前优选的实施方案中：(i)所述环氧乙烷官能乙烯加聚物是 1 到 10%重量的环氧乙烷官能单体、0 到 60%重量的羟基官能单体以及余量的其他单体(例如非官能单体)的反应产物；该聚合物的环氧乙烷官能度为 0.5 到 5，数均分子量为 2,500 到 20,000；(ii)所述酸官能聚合物是作为酸官能单体(更优选至少 15%重量的酸官能单体)和余量的其他单体(例如非官能单体)的反应产物而制得的乙烯聚合物；该聚合物的酸值为 30 到 500(优选 100 到 500)，数均分子量为 2,000 到 15,000；(iii)所述叔胺为二甲基乙醇胺等；(iv)其中如上所述的聚合物在叔胺的存在下一起反应以形成至少一些季铵盐，(i):(ii)的重量比为 90:10 到 50:50，胺：环氧乙烷基团的比率为 0.8:1 到 5:1；和(v)将经反应的聚合物分散于水中。

在另一个实施方案中，本发明提供了一种方法，所述方法包括：提供环氧乙烷官能乙烯加聚物(环氧官能度为 0.5 到 5)；提供酸官能聚合物(酸值为 30 到 500)；提供叔胺；混合所述酸官能聚合物与叔胺

以形成混合物并至少部分中和所述酸官能聚合物；将环氧乙烷官能乙烯加聚物和所述混合物混合以形成水分散性聚合物；以及将此水分散性聚合物分散于包括水的载体中。在某些实施方案中，将该混合物在一定的时间内加入到所述环氧乙烷官能乙烯加聚物中。

在另一个实施方案中，本发明提供了一种方法，所述方法包括：提供第一组用于制备环氧乙烷官能乙烯加聚物(环氧乙烷官能度为 0.5 到 5)的单体；提供第二组制备酸官能聚合物(酸值为 30 到 500)的单体；提供叔胺；聚合至少一组单体以形成第一聚合物；在第一聚合物的存在下聚合另一组单体；添加叔胺以形成水分散性聚合物；并将此水分散性聚合物分散于包括水的载体中。在某些实施方案中，在另一组单体的存在下聚合至少一组单体。或者，在某些实施方案中，在加入另一组单体之前聚合至少一组单体。

本发明也提供了包含季铵盐水性分散体的组合物，其中所述盐包含环氧乙烷官能乙烯加聚物(环氧乙烷官能度为 0.5 到 5)、酸官能聚合物(酸值为 30 到 500)和叔胺的反应产物。

在另一个实施方案中，本发明包括涂料组合物，所述涂料组合物包含：季铵盐的水性分散体，其中所述盐包含环氧乙烷官能乙烯加聚物(环氧乙烷官能度为 0.5 到 5)、酸官能聚合物(酸值为 30 到 500)和叔胺的反应产物；以及交联剂。

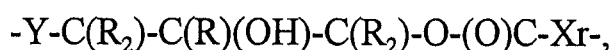
本发明提供了涂覆制品的方法。这类方法包括将本发明的组合物涂覆到基材表面并固化该组合物。

本发明也提供了制品。在一个实施方案中，所述制品包括其上具有未固化膜的基材，其中所述膜包含季铵盐的水性分散体，其中所述盐包含环氧乙烷官能乙烯加聚物(环氧乙烷官能度为 0.5 到 5)、酸官能聚合物(酸值为 30 到 500)和叔胺的反应产物。在某些实施方案中，该未固化的膜还包含交联剂。

在另一个实施方案中，所述制品包括其上具有已固化膜的基材，其中所述已固化膜由包含季铵盐水性分散体以及任选的交联剂的涂

料组合物制得，其中所述盐包含环氧乙烷官能乙烯加聚物(环氧乙烷官能度为 0.5 到 5)、酸官能聚合物(酸值为 30 到 500)和叔胺的反应产物。

在另一个实施方案中，所述制品包括其上具有已固化膜的基材，其中所述已固化膜包含交联聚合物，该交联聚合物的交联段的通式为：



其中：Y 为二价有机基团，更优选包含 C(O)O 部分的二价有机基团；X 为二价有机基团；R 为 H 或 C1 到 C6 的有机基团，优选 H；r 为 0 或 1，优选 0。

定义

术语“基本上不含”特定的游离态化合物是指本发明的组合物包含少于 1000ppm(百万份之一份)的所列举的游离态化合物。术语“实质上不含”特定的游离态化合物是指本发明的组合物包含少于 100ppm 的所列举的游离态化合物。术语“实质上完全不含”特定的游离态化合物是指本发明的组合物包含少于 5ppm 的所列举的游离态化合物。术语“完全不含”特定的游离态化合物是指本发明的组合物包含少于 20ppb(十亿份之一份)的所列举的游离态化合物。

术语“游离态”是指该化合物可以从已固化涂料中提取出来，当将涂层(通常约 1 mg/cm² 厚)在 121°C 下暴露于 10%重量的乙醇溶液中两个小时并随后在 49°C 下暴露于该溶液 10 天。

如果上述短语在没有术语“游离态”(例如“基本上不含 XYZ 化合物”)的情况下使用，则本发明的组合物包含少于上述量的化合物，无论所述化合物为游离于涂料中或与涂料中组分结合。

术语“有机基团”是指链中具有除碳和氢之外的任选元素(例如氧、氮、硫和硅)的烃基团(例如烷基)，所述基团分为脂族基团、环状基团或脂族基团和环状基团的组合(例如烷芳基和芳烷基)。术语“脂

族基团”是指饱和或不饱和线形或支化烃基。该术语用于包含例如烷基、烯基和炔基。术语“烷基”是指饱和线形或支化烃基，包括例如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、庚基、十二烷基、十八烷基、戊基、2-乙基己基等。术语“烯基”是指具有一个或多个碳碳双键的不饱和线形或支化烃基，例如乙烯基。术语“炔基”是指具有一个或多个碳碳三键的不饱和线形或支化烃基。术语“环状基团”是指闭环烃基，所述烃基分为脂环族基团、芳族基团或杂环基团。术语“脂环族基团”是指具有类似脂族基团性质的环烃基。术语“芳族基团”或“芳基”是指单或多环芳烃基。术语“杂环基团”是指闭环环烃，其中环的一个或多个原子是除碳之外的元素(例如氮、氧、硫等)。取代可发生于用于本发明涂料组合物的聚合物的有机基团上。为了简化本申请所用特定术语的讨论和列举，术语“基(团)”和“部分”用于区别允许取代或可以被取代的化学物种和那些不允许或可不被取代的化学物种。因此，当术语“基(团)”用于描述化学取代基时，所描述的化学材料包含未取代基和例如链中具有 O、N、Si 或 S 原子的基团(如在烷氧基中)以及羰基或其他常规取代。当术语“部分”用于描述化合物或取代基时，只包含未取代化学材料。例如，短语“烷基”不仅包含纯开链饱和烃烷基取代基例如甲基、乙基、丙基、叔丁基等，还包含其所带的本领域已知的烷基取代基例如羟基、烷氧基、烷基磺酰基、卤原子、氰基、硝基、氨基、羧基等。因此，“烷基”包含醚基、卤烷基、硝基烷基、羧基烷基、羟基烷基、磺基烷基等。相反，短语“烷基部分”限定为仅包含纯开链饱和烃烷基取代基，例如甲基、乙基、丙基、叔丁基等。术语“烃基部分”是指仅包含氢和碳的未取代有机部分。

此处所用术语“乙烯加聚物”或“乙烯加成共聚物”包含丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和乙烯聚合物和共聚物。除非另有说明，否则“聚合物”也包含共聚物。除非另有说明，否则“(甲基)丙烯酸酯”

化合物(其中“甲基”置于括号内)是指包含丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯化合物。

分散性聚合物的“分散性”是指该聚合物可在无须使用高剪切混合的情况下而被混合于载体中以形成宏观均匀的混合物。术语“分散性”包含术语“可溶性”。换句话说,可溶性聚合物也是分散性聚合物。

水分散性聚合物的“水分散性”是指该聚合物可在无须使用高剪切混合的情况下而被混合于水中以形成宏观均匀的混合物。术语“水分散性”包含术语“水溶性”。换句话说,水溶性聚合物也被认为是水分散性聚合物。

分散性聚合物的上下文中的术语“分散体”是指分散性聚合物和载体的混合物。术语“分散体”包含术语“溶液”。

本发明示例性实施方案的详述

本发明提供了适合用作涂料组合物的新型分散体(例如水基分散体)和使用这些分散体涂覆基材的方法。优选的分散体包含具有反应性环氧乙烷和酸基的水分散性聚合物和包括水的载体。

在一个具体的实施方案中,分散体包含以下物质的反应产物:(i)环氧乙烷官能乙烯加聚物;(ii)酸官能聚合物;和(iii)叔胺。该反应产物和任选的交联剂以及其他任选的助剂分散于载体(例如水)中。

因此,在一个实施方案中,水分散性聚合物是通过在叔胺的存在下从预先制得的聚合物(例如环氧乙烷官能乙烯加聚物和酸官能聚合物)中制得。在另一个实施方案中,水分散性聚合物通过在叔胺的存在下由至少一种预先制得的聚合物(例如环氧乙烷官能乙烯加聚物或酸官能聚合物)与形成其他聚合物的单体反应而制备。在另一个实施方案中,水分散性聚合物得自反应混合物,其中至少一种聚合物(例如环氧乙烷官能乙烯加聚物或酸官能聚合物)在与形成其他聚合物的单体反应前在叔胺的存在下原位制得。如果需要,酸官能聚合物可

与叔胺混合以在与环氧乙烷官能聚合物或单体反应生成环氧乙烷官能聚合物之前至少被部分中和。

优选的组合物和分散体基本上不含游离态 BPA 和芳基缩水甘油醚化合物(例如 BADGE、BFDGE 和环氧线形酚醛树脂), 更优选实质上不含这些化合物, 甚至更优选本质上完全不含这些化合物, 且最优选完全不含这些化合物。涂料组合物也优选基本上不含结合态 BPA 和芳基缩水甘油醚化合物, 更优选实质上不含这些化合物, 最优选本质上完全不含这些化合物, 且任选完全不含这些化合物。

合适的环氧乙烷官能乙烯加聚物包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和/或具有环氧乙烷官能基的乙烯聚合物和共聚物(包括例如具有缩水甘油基侧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物)。

在一个实施方案中, 所述环氧乙烷官能乙烯加聚物通过一种或多种环氧乙烷官能单体、任选的羟基官能单体和一种或多种其他的单体(例如非官能单体)反应而制得。该反应方便地在溶液中进行, 尽管如果需要可以采用其他的简洁方法。

合适的环氧乙烷官能单体包括具有反应性碳碳双键和环氧乙烷基团(例如缩水甘油基)的单体。一般来说, 该单体是 α -、 β -不饱和酸或其酸酐的缩水甘油酯。合适的 α -、 β -不饱和酸包括一元羧酸或二元羧酸。这类羧酸的实例包括但不限于丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -氯丙烯酸、 α -氰基丙烯酸、 β -甲基丙烯酸(巴豆酸)、 α -苯丙烯酸、 β -丙烯酰氧丙酸、山梨酸、 α -氯山梨酸、当归酸、肉桂酸、对氯肉桂酸、 β -硬脂基丙烯酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、乌头酸、马来酸、富马酸、三羧基乙烯(tricarboxyethylene)、马来酸酐和它们的混合物。

合适的包含缩水甘油基的单体的具体实例为(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(即甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸缩水甘油酯)、衣康酸单和二缩水甘油酯、马来酸单和二缩水甘油酯和甲酸单和二缩水甘油酯。

也可以预见烯丙基缩水甘油醚和乙烯基缩水甘油醚可用作环氧乙烷官能单体。优选的单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯("GMA")。

也应指出的是所述环氧乙烷官能乙烯加聚物最初可为 α -、 β -不饱和酸和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物, 该共聚物随后与缩水甘油基卤化物或甲苯磺酸酯例如缩水甘油基氯反应以在丙烯酸酯共聚物中连接缩水甘油基侧基。所述 α -、 β -不饱和羧酸可为例如以上所列的酸。在一个作为选择的实施方案中, 首先生成具有羟基侧基的乙烯加聚物。所述具有羟基侧基的乙烯加聚物可以通过将单体如甲基丙烯酸 2-羟乙酯或甲基丙烯酸 3-羟丙酯引入乙烯加聚物而制得。该聚合物随后反应于聚合物上连接缩水甘油基侧基。

用于制备环氧乙烷官能乙烯加聚物的环氧乙烷官能单体的数量取决于所需的环氧乙烷官能度和所需的聚合物分子量以及所使用的环氧乙烷官能单体的分子量。现在认为所制得的聚合物的环氧乙烷官能度适宜为至少 0.5, 优选为至少 0.9, 更优选为至少 1.2, 且最优选为至少 1.4。现在认为所制得的聚合物的环氧乙烷官能度适宜最大为 5, 优选最大为 3, 更优选最大为 2.5, 且最优选最大为 2。尽管未束缚于理论, 环氧乙烷官能度大于 5 会导致组合物过早胶凝, 环氧乙烷官能度小于 0.5 会导致不足以提高所需的物理性质。

现在还认为对包装涂料应用而言, 环氧乙烷官能乙烯加聚物的数均分子量(M_n)适宜为至少 2,500, 优选至少 4,000, 更优选至少 5,000, 且最优选至少 6,000。现在还认为对包装涂料应用而言, 环氧乙烷官能乙烯加聚物的数均分子量(M_n)适宜最大为 20,000, 优选最大为 16,000, 更优选最大为 12,000, 且最优选最大为 8,000。

使用上述环氧乙烷官能度数字作为指导, 且使用分子量类似于 GMA 的环氧乙烷官能单体, 对 7,000 M_n 的环氧乙烷官能聚合物而言, 所使用的环氧乙烷官能单体的数量适宜为至少 1, 优选为至少 2, 更优选为至少 2.5, 且最优选为至少 3%重量, 基于用于制备该聚合物的其他单体重量计算。使用上述环氧乙烷官能度数字作为指导, 且

使用分子量类似于 GMA 的环氧乙烷官能单体, 对 7,000 M_n 的环氧乙烷官能聚合物而言, 所使用的环氧乙烷官能单体的数量适宜最大为 10, 优选最大为 5, 更优选最大为 4, 且最优选最大为 3.5%重量, 基于用于制备该聚合物的其他单体重量计算。如果使用除 GMA 之外的环氧乙烷官能单体, 或如果所需的分子量不同, 则需调节其用量以得到不同重量。

环氧乙烷官能单体优选与合适的其他单体(以及任选的羟基官能单体)反应。合适的其他单体包括(甲基)丙烯酸烷基酯、乙烯基单体等。

合适的(甲基)丙烯酸烷基酯包括那些具有如下结构的单体:
 $CH_2=C(R^1)-CO-OR^2$, 其中 R^1 为氢或甲基, 且 R^2 为优选包含 1 到 16 个碳原子的烷基。 R^2 基团可用一个或多个, 常见为 1 到 3 个部分(例如羟基、卤基、苯基和烷氧基)取代。因此合适的(甲基)丙烯酸烷基酯包括(甲基)丙烯酸羟烷基酯。(甲基)丙烯酸烷基酯常见为丙烯酸或甲基丙烯酸的酯。优选 R^1 为氢或甲基, 且 R^2 为包含 2 到 8 个碳原子的烷基。最优选 R^1 为氢或甲基, 且 R^2 为包含 2 到 4 个碳原子的烷基。合适的(甲基)丙烯酸烷基酯的实例包括但不限于(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸苜酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸辛酯和(甲基)丙烯酸壬酯。

合适的乙烯基单体包括苯乙烯、甲基苯乙烯、卤代苯乙烯、异戊二烯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基苯、共轭丁二烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘和它们的混合物。与酸官能聚合物连接的下述乙烯基芳族单体也适用于该聚合物中。苯乙烯是现在优选的乙烯基单体, 这部分是由于它相对低成本。优选的环氧乙烷官能

聚合物使用最高为 99%重量, 更优选最高为 80%重量, 最优选最高为 70%重量的乙烯基单体来制备, 基于单体总重量计算。优选的环氧乙烷官能聚合物使用至少为 30%重量, 更优选至少为 40%重量, 最优选至少为 50%重量的乙烯基单体来制备, 基于单体总重量计算。

其他适宜的可聚合乙烯基单体包括丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、异丁氧基甲基丙烯酰胺等。

在优选的实施方案中, 所述聚合物由一种或多种任选的羟基官能单体(例如丙烯酸羟乙酯(HEA), 甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、(甲基)丙烯酸羟丙酯(HPMA)等)制得。一般来说, 选择羟基官能单体的数量以获得所需的羟基官能度。优选的环氧乙烷官能聚合物由至少 10%重量, 优选至少 15%重量, 且最优选至少 30%重量的羟基官能单体(如果使用, 基于所使用单体的总重量计算)制得。优选的环氧乙烷官能聚合物由最多 60%重量, 更优选最多 50%重量, 最优选最多 45%重量的羟基官能单体(如果使用, 基于所使用单体的总重量计算)制得。

上述单体可以采用标准自由基聚合反应技术进行聚合, 例如使用引发剂如偶氮烷(azoalkane)、过氧化物或过氧化酯来提供环氧乙烷官能聚合物, 所述环氧乙烷官能聚合物的数均分子量(M_n)适宜为至少 2,500, 优选至少 4,000, 更优选至少 5,000, 且最优选至少 6,000。上述单体可以采用标准自由基聚合反应技术进行聚合, 例如使用引发剂如偶氮烷、过氧化物或过氧化酯来提供环氧乙烷官能聚合物, 所述环氧乙烷官能聚合物的数均分子量(M_n)适宜最大为 20,000, 优选最大 16,000, 更优选最大 12,000, 且最优选最大 8,000。

如果需要, 该反应可使用合适的溶剂进行。

在一个优选的实施方案中, 环氧乙烷官能乙烯加聚物可从包含(按重量计)30 到 70 份苯乙烯、3 到 10 份(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和 30 到 70 份(甲基)丙烯酸羟烷酯的反应混合物制得。在一个具体的实

实施方案中，环氧乙烷官能乙烯加聚物可从包含(按重量计)50份苯乙烯、5份GMA和45份HEMA的反应混合物制得。在另一个具体的实施方案中，该聚合物可从包含(按重量计)55份苯乙烯、3份GMA和42份HEMA的反应混合物制得。这些实施方案是适宜的这类环氧乙烷官能聚合物的举例说明。

已经发现优选的环氧乙烷官能聚合物“类似”或超越常规的环氧树脂的性质而没有包含或释放BPA或芳族缩水甘油醚化合物(例如BADGE、BFDGE和环氧线形酚醛树脂)，所述常规环氧树脂为“1007型”环氧树脂(即与RESOLUTION'S EPON 1007环氧树脂相同类型的树脂，其数均分子量为3,600到4,400且重均分子量为12,000到16,000)、“1009型”环氧树脂(即与RESOLUTION'S EPON 1009环氧树脂相同类型的树脂，其数均分子量为4,200到5,000且重均分子量为14,000到18,000)和“9-A-9型”环氧树脂(即通过将1009型环氧树脂与己二酸反应而制得的环氧树脂，其数均分子量为7,000到8,000且重均分子量为24,000到29,000)。

合适的酸官能聚合物包括多元酸或多元酸酐聚合物，例如从烯属不饱和酸或酸酐单体(例如羧酸或羧酸酐单体)和其他任选的单体(例如乙烯基单体)制得的均聚物或共聚物。可预见也可使用酸官能聚酯聚合物。

本发明所使用的优选酸官能聚合物包括那些由至少15%重量，更优选至少20%重量的不饱和酸官能单体和余量的其他不饱和单体的常规自由基聚合反应技术制得的聚合物。不饱和单体的选择是由涂料组合物所预定的最终用途所决定且实际上不受限制。该反应方便地在溶液中进行，然而如果需要可以采用其他直接的方法。低分子量聚合物优选用于此处所讨论的特定用途。

可以使用各种酸官能和酸酐官能单体，它们的选择取决于所需的最终聚合物性质。用于本发明的合适的烯属不饱和酸官能单体和酸酐官能单体包括具有反应性碳碳双键和酸或酸酐基团的单体。优

选这类单体具有3到20个碳原子,1到4个不饱和点和1到5个酸或酸酐基团或它们的盐。

合适的酸官能单体包括烯属不饱和酸(单质子或双质子)、酸酐或二元酸单酯,这些物质可与任选的其他用于制备聚合物的单体共聚合。举例说明的一元酸为结构表示为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{-COOH}$ 的酸,其中 R^3 为氢或1到6个碳原子的烷基。合适的二元酸为通式为 $\text{R}^4(\text{COOH})\text{C}=\text{C}(\text{COOH})\text{R}^5$ 和 $\text{R}^4(\text{R}^5)\text{C}=\text{C}(\text{COOH})\text{R}^6\text{COOH}$ 的酸,其中 R^4 和 R^5 为氢、1到8个碳原子的烷基、卤素、3到7个碳原子的环烷基或苯基, R^6 为1到6个碳原子的亚烷基。这些酸与1到8个碳原子的链烷醇的半酯也是合适的。

有用的烯属不饱和酸官能单体的非限制性实例包括酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -氯丙烯酸、 α -氰基丙烯酸、巴豆酸、 α -苯基丙烯酸、 β -丙烯酰氧基丙酸、富马酸、马来酸、山梨酸、 α -氯山梨酸、当归酸、肉桂酸、对氯肉桂酸、 β -硬脂基丙烯酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、乌头酸、三羧基乙烯(tricarboxyethylene)、2-甲基马来酸、衣康酸、2-甲基衣康酸、亚甲基戊二酸等或它们的混合物。优选的不饱和酸官能单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、富马酸、马来酸、2-甲基马来酸、衣康酸、2-甲基衣康酸和它们的混合物。更优选不饱和酸官能单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、富马酸、马来酸、衣康酸和它们的混合物。最优选的不饱和酸官能单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、巴豆酸和它们的混合物。

合适的烯属不饱和酸酐单体的非限制性实例包括衍生自上述酸的化合物(例如纯酸酐或这类物质的混合物)。优选的酸酐包括丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐和马来酸酐。如果需要,也可以使用上述酸的盐。

合适的其他单体包括上述的(甲基)丙烯酸烷基酯、乙烯基单体等。通常优选避免使用胺官能单体。

乙烯基芳族单体优选与酸官能单体共聚合。合适的这类单体包括结构表示为 $\text{Ar-C}(\text{R}^8)=\text{C}(\text{R}^9)(\text{R}^{10})$ 的那些单体,其中 R^8 、 R^9 和 R^{10} 为

氢或 1 到 5 个碳原子的烷基且 Ar 为取代或未取代的芳基。举例说明的这些单体为苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等。乙烯基芳族单体的量可为酸官能聚合物的 0-80%，优选 5-50%，且最优选 5-40%。

其他常用的单体为结构为 $R^{11}(R^{12})C=C(R^{13})-CN$ 的不饱和腈，其中 R^{11} 和 R^{12} 为氢、1 到 18 个碳原子的烷基、甲苯基、苄基或苯基，且 R^{13} 为氢或甲基。最常用的是丙烯腈和甲基丙烯腈。腈单体的量可为酸官能聚合物的 0-40%。

其他合适的单体为丙烯酸、甲基丙烯酸或它们的混合物与 C1-C16 链烷醇的酯。优选的酯为丙烯酸或甲基丙烯酸的甲酯、乙酯、丙酯、正丁酯、异丁酯和 2-乙基己基酯。

也可以使用(甲基)丙烯酸羟烷酯单体例如丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯或它们的混合物。

为某种用途可以在聚合物中包含丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或 N-烷氧基甲基(甲基)丙烯酰胺例如 N-异丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺。或者，包含共聚合的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的聚合物可与甲醛和链烷醇进行后反应以制备 N-烷氧基甲基化聚合物。

酸官能聚合物可通过将合适的单体以适当的量、在合适的载体(例如有机液体介质)中聚合而制备。优选用于聚合反应的液体介质为醇混合物。催化剂或聚合反应引发剂通常以常用量用于酸官能聚合物的聚合反应中。可采用任何自由基引发剂。偶氮烷、过氧化物、过苯甲酸叔丁酯、过氧新戊酸叔丁酯和过氧异丁酸叔丁酯是合适的。

合适的酸官能聚合物的酸值("AN")为至少 30，优选至少 100，更优选至少 150，且最优选至少 200mg KOH/克固体。合适的酸官能聚合物的酸值("AN")为最多 500，优选最多 400，更优选最多 350，且最优选最多 320mg KOH/克固体。例如 23%重量的 MAA 可提供约 150 AN 的聚合物。

合适的酸官能聚合物的数均分子量(M_n)为至少 2,000，优选至少 3,000，更优选至少 4,000，且最优选至少 5,000。合适的酸官能聚合

物的数均分子量(M_n)为最多 15,000, 优选最多 12,000, 更优选最多 9,000, 且最优选最多 6,000。

在一个优选的实施方案中, 所述酸官能聚合物可从包含(以重量计)5 到 20 份苯乙烯、30 到 70 份(甲基)丙烯酸烷基酯和 30 到 70 份酸官能单体的反应混合物制得。在一个具体的实施方案中, 所述酸官能聚合物可从包含(以重量计)10 份苯乙烯、45 份甲基丙烯酸丁酯和 45 份 MAA 的反应混合物制得。在另一个具体的实施方案中, 所述酸官能聚合物可从包含(以重量计)30 份苯乙烯、10 份丙烯酸乙酯和 60 份 MAA 的反应混合物制得。这些实施方案说明合适的这类聚合物。

环氧乙烷官能聚合物(或用于制备这类聚合物的单体)和酸官能聚合物(或用于制备这类聚合物的单体)优选在叔胺和少量水的存在下反应。在这种情况下, 酸基、环氧乙烷基和胺形成季铵盐。这个键是很有利的, 因为它不仅连接了聚合物还提高了所结合的聚合物的水分散性。也应该指出的是酸基和环氧乙烷基也可以形成酯。某些这种反应是可能的, 尽管要求水分散性时这种键并不太符合要求。

在一个实施方案中, 如以下所述的叔胺水溶液(或分散体)与环氧乙烷官能聚合物在合适的载体(例如合适的有机液体)中的溶液(或分散体)或与环氧乙烷官能聚合物和酸官能聚合物的溶液(或分散体)混合。可以使用各种载体溶解或分散(优选溶解)所述环氧乙烷官能聚合物和酸官能聚合物。最常用的载体为醇(如异丙醇、丁醇、2-羟基-4-甲基戊烷、2-乙基己基醇、环己醇), 二醇(如乙二醇、二甘醇、1,3-丁二醇), 醚醇(如乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二甘醇单甲醚), 它们的混合物以及多种脂族和芳族烃(特别是如果与至少一种上述物质混合使用时)。

尽管确切的反应方式并不完全清楚, 但认为两种反应之间存在竞争。一种反应包括所述叔胺首先与酸官能聚合物反应形成胺中和离子, 该离子随后与环氧乙烷官能聚合物反应。第二个反应可包括

游离叔胺直接与环氧乙烷官能聚合物反应。在这两种情形中，各自形成的产物为环氧乙烷官能聚合物与酸官能聚合物的羟基酯和聚合物季铵/胺混合盐(得自叔胺、环氧乙烷官能聚合物和酸官能聚合物)。可选择反应条件(包括水作为反应改性剂)以有利于酯化反应或季铵化反应。高水平的季铵化改善了水分散性，而高水平的酯化提供了更高的粘度和可能凝胶状的材料。通过改变反应物的比率和反应条件，产物的固体含量、粘度、颗粒尺寸和应用属性可以在大范围内变动。

当叔胺与包含环氧乙烷基团的材料的反应在水的存在下进行时可以提供包含羟基和季铵氢氧化物的产物。

本发明水性涂料组合物的制备优选采用至少一种叔胺(包含例如通式为 $R^{14}R^{15}R^{16}N$ 的胺，其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 为取代或未取代一价烷基(优选包含 1 到 8 个碳原子，更优选包含 1 到 4 个碳原子))进行。

合适的叔胺的一些实例为三甲胺、二甲基乙醇胺(也称作二甲基氨基乙醇)、甲基二乙醇胺、乙基甲基乙醇胺、二甲基乙基胺、二甲基丙胺、二甲基 3-羟基-1-丙胺、二甲基苄胺、二甲基 2-羟基-1-丙胺、二乙基甲胺、二甲基 1-羟基-2-丙胺、三乙胺、三丁胺、N-甲基吗啉和它们的混合物。

叔胺的其他实例公开于例如美国专利 6,300,428、6,087,417、4,247,439、5,830,952、4,021,396、5,296,525、4,480,058、4,442,246、4,446,258 和 4,476,262，这些文献通过引用而结合到本文中。

最优选三甲胺或二甲基乙醇胺用作所述叔胺。

制备本发明水性涂料组合物所需的叔胺的量由多种因素确定。最少需要至少 0.8 当量的叔胺/当量环氧乙烷基团，优选至少 2 当量，更优选至少 3 当量叔胺/当量环氧乙烷基团以形成稳定的分散体。当酸官能聚合物中的酸基数目与环氧乙烷官能聚合物中的环氧乙烷基团数目的比率增大时，也增大胺的量以保持酸官能聚合物的水分散性。认为该过量的胺与一些或全部过量的聚合物的酸基形成盐。优选相对于酸基当量总数不过量的胺用于本发明的涂料组合物。

已经发现胺/环氧乙烷化学计量比(A:Ox)可影响组合物的粘度。通常当 A:Ox 比率增大时, 粘度减小。也应该指出的是这种趋势可能不总是成立的, 因为已经发现分散条件也影响粘度。优选 A:Ox 比率为至少 0.8:1, 更优选至少 2: 1, 且最优选至少 2.5:1。优选 A:Ox 比率为最多 5: 1, 更优选最多 4: 1, 且最优选最多 3.5:1。在聚合物已经分散后可加入另外的胺来进一步调节粘度。

环氧乙烷官能聚合物/酸官能聚合物的重量比通常为至少 90:10, 优选至少 87:13, 且更优选至少 84:16。环氧乙烷官能聚合物/酸官能聚合物的重量比通常为最多 50: 50, 优选最多 70:30, 且更优选最多 80:20。

本发明水性涂料组合物的制备可无须考虑各个组分的添加顺序。尽管优选水分散性聚合物从预先制备的聚合物(例如环氧乙烷官能乙烯基加聚物和酸官能聚合物)制得, 但某一种聚合物的单体可与其他聚合物(预先制得或原位制备)反应。如果需要, 酸官能聚合物可与叔胺结合以在与环氧乙烷官能聚合物或生成环氧乙烷官能聚合物的单体反应之前至少部分中和所述酸官能聚合物。

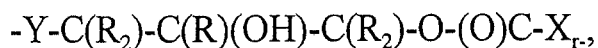
然而优选首先将环氧乙烷官能聚合物在合适的载体(例如有机液体)存在下溶解于酸官能聚合物中。加入合适的叔胺(通常溶于水)完成聚合物酸的聚合季铵盐的制备。随后可以加入额外的水以获得水性分散体。也可以加入额外的胺以确保分散性或调节粘度。

优选反应可在至少为室温(例如 25°C)的温度下进行, 更优选至少 50°C, 且最有选至少 90°C。优选反应可在低于反应介质的沸点的温度下进行, 且更优选温度最高为 100°C。在这个温度范围内具有快速的反应。

在另一种优选的制备涂料组合物的方法中, 环氧乙烷官能聚合物溶于合适的载体如乙二醇或二甘醇的单丁醚, 随后加入合适的叔胺。聚合季铵氢氧化物的制备基本完成后, 将其与酸官能聚合物(溶解或分散于合适的载体中)混合并搅拌。后一种溶液或分散体也可包

含任何另外的合适的胺(溶于水并为涂料组合物的分散性所需)。混合各组分完成水性涂料组合物的制备。所述步骤顺序也可在介于室温和低于反应介质沸点的温度下进行。

所得的产物为包含已交联的聚合物的已固化膜,所述已交联聚合物具有以下通式的交联段:



其中: Y 为二价有机基团(优选 C1 到 C6 有机基团),更优选包含 C(O)O 部分的二价有机基团; X 为二价有机基团(优选 C1 到 C6 有机基团); R 为 H 或 C1 到 C6 有机基团,优选 H; r 为 0 或 1,优选 0。

已经发现使用上述分散体的涂料组合物可使用一种或多种任选的固化剂(即交联树脂,有时称作“交联剂”)来配制。具体的交联剂的选择通常取决于所配制的具体产物。例如有些涂料组合物高度着色(例如金色涂料)。这些涂料通常可使用本身为黄色的交联剂来配制。相反,白色涂料一般使用非黄色交联剂或仅使用少量黄色交联剂来配制。优选固化剂基本上不含游离态 BPA 和芳族缩水甘油醚化合物(例如 BADGE、BFDGE 和环氧线形酚醛树脂)。

可以使用任何已知的羟基反应性固化树脂。例如可以使用酚醛塑料和氨基塑料固化剂。

酚醛塑料树脂包含醛与酚的缩合产物。甲醛和乙醛是优选的醛。可以使用各种酚例如苯酚、甲酚、对苯基苯酚、对叔丁基苯酚、对叔戊基苯酚和环戊基苯酚。

氨基塑料树脂为醛(例如甲醛、乙醛、巴豆醛和苯甲醛)与包含氨基或酰氨基的物质(例如脲、三聚氰胺和苯基胍胺)的缩合产物。

合适的交联树脂的实例包括但不限于:苯基胍胺-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、酯化三聚氰胺甲醛和脲-甲醛树脂。在实施本发明时优选所使用的交联剂包含三聚氰胺-甲醛树脂。特别有用的交联剂的一个具体实例为完全烷基化的三聚氰胺-甲醛树脂,该市售树脂商品名为 CYMEL 303 得自 Cytec Industries, Inc.。

其他通常合适的固化剂的实例为嵌段或非嵌段脂族、环脂族或芳族二价、三价或多价异氰酸酯,例如 1,6-己二异氰酸酯、环己基-1,4-二异氰酸酯等。

所需的固化剂(即交联剂)水平将取决于固化剂的类型、烘焙时间和温度以及聚合物的分子量。交联剂的量通常为至少 5%重量(wt.%),优选至少 10%重量,更优选至少 15%重量。交联剂的量通常为最多 50%重量,优选最多 40%重量,且更优选至少 30%重量。这些重量百分比基于涂料组合物中的树脂固体的总重量计算。

本发明的涂料组合物也可包含其他的任选聚合物,所述聚合物不会对涂料聚合物或由其所得的已固化涂料组合物产生不良影响。这些任选的聚合物通常作为填充材料包含于涂料组合物中,尽管它们可作为交联材料包含或提供所需的属性。优选的任选聚合物基本上不含游离态 BPA 和芳族缩水甘油醚化合物(例如 BADGE、BFDGE 和环氧线形酚醛树脂)。

这类另外的聚合物材料可为非反应性,并因此简单地用作填充剂。或者,这类另外的聚合物材料或单体可与水分散性聚合物、环氧乙烷官能聚合物和/或酸官能聚合物反应。如果适当选择,这类聚合物和/或单体可参与交联反应。

在水分散性聚合物分散于载体中后,可以将一种或多种任选的聚合物或单体(例如用于形成这类任选聚合物的单体)加入到组合物中。或者,一种或多种任选的聚合物或单体(例如用于形成这类聚合物的单体)可被加入到反应的不同阶段(即在水分散性聚合物分散于载体中之前)的反应混合物中。

例如非反应性填充剂聚合物可在将水分散性聚合物分散于载体中之后加入。或者,非反应性填充剂聚合物可在将水分散性聚合物分散于载体中之前加入,非反应性填充剂聚合物的加入可在环氧乙烷官能乙烯加聚物和酸官能乙烯加聚物在叔胺的存在下的反应之前、期间或之后进行。

这类任选的非反应性填充剂聚合物包含例如聚酯、丙烯酸类树脂、聚酰胺、聚醚和线形酚醛树脂。

如果需要，反应性聚合物可加入到本发明的组合物中以提供用于各种用途(包括交联)的额外的官能度。

这类反应性聚合物的实例包括例如官能化聚酯、丙烯酸类树脂、聚酰胺和聚醚。

可包含足够量的一种或多种任选的聚合物(例如填充剂聚合物)以提供预定的用途，但其量不会对涂料组合物或由其所得的已固化涂料组合物产生不利的影响。

本发明的涂料组合物也可包含其他任选的组分，所述组分不会对涂料组合物或由其所得的已固化涂料组合物产生不利的影响。这些任选的组分通常包含于涂料组合物中以增强组合物的美学性质，方便组合物的制造、加工、处理和应用，以及进一步改善涂料组合物或由其所得的已固化涂料组合物的具体功能属性。

这些任选的组分包括例如催化剂、染料、颜料、调色剂、增量剂、填充剂、润滑剂、抗腐蚀剂、流动调节剂、触变剂、分散剂、抗氧化剂、增粘剂、光稳定剂和它们的混合物。可包含足够量的各种任选的组分以提供预定的用途，但其量不会对涂料组合物或由其所得的已固化涂料组合物产生不利的影响。

一种任选的组分为提高固化速率的催化剂。如果使用，催化剂的量优选为非挥发性材料重量的至少 0.05%，且更优选至少 0.1%。如果使用，催化剂的量优选为非挥发性材料重量的最多 1%，且更优选最多 0.5%。

催化剂的实例包括但不限于强酸(例如十二烷基苯磺酸(ddbsa，市售为 CYCAT 600)、甲磺酸(msa)、对甲苯磺酸(pta)、二壬基萘二磺酸(dnnds)和三氟甲磺酸)、季铵化合物、磷化合物和锡和锌化合物，例如卤化四烷基铵、四烷基或四芳基磷碘化物或乙酸盐、2-乙基己酸锡、2-乙基己酸锌、三苯基膦和本领域技术人员已知的类似催化剂。

另一种有用的任选组分为润滑剂，例如蜡，所述蜡可通过将润滑性质赋予到已涂覆的金属基材平板而促进金属闭合的制造。涂料组合物中润滑剂的量优选为非挥发性材料重量的 0 到 2%，且最好为 0.1 到 2%。优选的润滑剂包括例如巴西棕榈蜡和聚乙烯型润滑剂。

另一种有用的任选组分为颜料，例如二氧化钛。涂料组合物中的颜料(例如二氧化钛)的量任选为涂料组合物中的固体总重量的 0 到 70%重量，更优选 0 到 50%重量且最优选 0 到 40%重量。

上述涂料组合物特别适于用作包装制品(例如两片罐、三片罐等)的涂料。两片罐是通过将罐体(通常为拉制金属罐体)与罐底(通常为拉制金属罐底)接合而制造。本发明的涂料适用于食品接触情形并可用于这种罐的内壁。

如上所述，本发明证明作为喷涂液体涂料用于两片拉制和轧平的马口铁食品罐(以下称作“马口铁 D&I 罐”)内部具有高度的实用性。本发明也提供了在其他应用中的实用性。这些另外的应用包括但不限于：洗涂、卷材涂漆、片材涂布和侧缝涂布例如食品罐侧缝涂布。

洗涂的商业描述为在两片拉制和轧平("D&I")罐的外侧涂布薄层保护涂料。这些 D&I 罐的外侧通过将预制的两片 D&I 罐通过涂料幕而被洗涂。罐被倒置，即在通过所述幕时罐的开口端朝下。该涂料幕具有“瀑布样”外观。一旦这些罐通过涂料幕，则液体涂料材料有效地涂布每个罐的外部。过量的涂料通过利用“气刀”来移除。一旦所需量的涂料涂布到每个罐的外部，每个罐通过热和/或紫外和/或电磁固化炉来干燥和固化涂料。已涂布罐在固化炉的区域内的停留时间为 1-5 分钟。该炉内的固化温度将为 150-220 °C。

卷材涂漆被描述为由金属(例如钢或铝)组成的连续卷材的涂布。一经涂布，所述涂布卷材经受短程热和/或紫外和/或电磁固化循环，所述固化循环导致涂料的干燥和固化。卷材涂漆提供了已涂布的金

属(例如钢和/或铝)基材, 所述基材可被制成成型制品例如两片拉制食品罐、三片食品罐、食品罐底、拉制和轧平罐、饮料罐底等。

片材涂布被描述为已经预切为正方形或矩形的“片材”的各种材料(例如钢或铝)的独立的片块的涂布。这些片材的常见尺寸为约 1 平方米。一经涂布, 每个片材被固化。一经干燥和固化, 已涂布基材的片材被收集和准备用于后续制造。卷材涂漆提供了已涂布的金属(例如钢和/或铝)基材, 所述基材可成功地被制成成型制品例如两片拉制食品罐、三片食品罐、食品罐底、拉制和轧平罐、饮料罐底等。

侧缝涂布被描述为液体涂料喷涂于已成型的三片食品罐的焊接区域。在制备三片食品罐时, 将已涂布基材的矩形片块成型为圆柱体。圆柱体是通过矩形的每个边利用热焊接而焊接为永久成型。一经焊接, 每个罐通常需要液体涂料层, 所述液体涂料层保护所暴露的“焊缝”免受后来的腐蚀或其他的对所容纳食品的影响。具有这种作用的液体涂料被专称为“侧缝条”。常见的侧缝条被喷涂并通过除小型热和/或紫外和/或电磁炉之外的焊接操作余热而迅速固化。

也可以考虑其他的商业涂布应用和固化方法, 例如电泳涂漆、挤压涂装、层压、粉末涂装等。在一个当前优选的实施方案中, 涂料组合物适用于食品接触情形且具有 24%重量到 30%重量的固体和小于 0.36 kg/liter(3 磅/加仑)的 VOC。

实施例

下列实施例用于帮助理解本发明且但无意于限制它的范围。除非另有说明，否则所有的份和百分比均按重量计。所引用的释义通过下列试验来评估：

涂覆均匀性/金属暴露：

这个试验方法确定未被有效地通过喷涂而涂布的罐内表面的量。这种测定通过使用电导溶液(1%NaCl 的去离子水溶液)而进行。将已涂布的罐用这种电导溶液充装。将一个电极连接到罐的外侧(未涂覆，导电)并将第二个电极浸入盐溶液，位于罐内部的中间位置。如果罐内部存在任何未涂布的金属，则这两个电极之间通过电流并在 LED 显示器中记录为值。该 LED 以毫安为单位或更常见以“mAs”为单位显示传导的电流。所通过的电流与未被有效地用涂料覆盖的金属的量直接成正比例。目标是获得罐内部 100%涂料覆盖，这将导致 LED 读数为 0.0 mAs。商业可接受金属暴露值通常小于平均 3.0 mAs。

涂料覆盖性/润湿：

这个试验大体上为对涂料有效地“润湿”或均匀涂布于所喷涂罐内表面的能力的目测评估。喷涂涂料需要均匀涂布而没有视觉缺陷，例如小孔、洒散、皲裂等，这些缺陷可导致更高的金属暴露值或其他视觉不良现象。极好的等级表明罐具有商业可接受的品质。等级量表采用语言表示且定义如下：**优异**：无视觉缺陷；**良好**：非常少，极微的缺陷；**合理**：几乎没有显著缺陷；**差**：频繁出现显著缺陷。

起泡：

这个试验大体上为已喷涂罐内部位置的涂料起泡或形成不合需要的气泡的趋势的视觉检查。罐内部的涂料出现肉眼可见的起泡是

商业上不合需要的。起泡等级“极好”表示罐被认为具有商业品质。等级量表采用语言表示且定义如下：**极好**：无肉眼可见的起泡；**良好**：非常少，极微的起泡；**合理**：频繁出现小起泡；**差**：频繁出现大起泡。

已固化膜性能：

许多食品被商业“包装”于已涂布的马口铁 D&I 罐中。为涂料研究和开发的目标，已经研发出几种涂料“筛选试验”以帮助预测涂料是否具有所需的着色、粘合力 and 腐蚀性能而被接受用作商业制造和包装的 D&I 马口铁罐的内面涂料。特别有兴趣的是食品消毒循环(更常见是指“食品杀菌”)下的涂料性能。这种杀菌是过热和加压蒸汽和/或水中进行的包装罐的热消毒。

常见的商业消毒杀菌是将包装食品罐通过过热蒸汽或水 10 分钟到几个(1-3)小时的时间周期，取决于例如罐尺寸和所关心的食品的因素。蒸汽或水的温度为约 121°C。在这些杀菌条件下所述罐的内面涂料可开始失效于涂料性能如耐污染性、粘合力或抗腐蚀性。内面涂料的功能是提供罐免受来自被包装产品的影响(腐蚀、着色抵抗力)以及保护被包装产品免受来自罐的影响(金属暴露、粘合力)。D&I 罐内面涂料在包装、消毒或存储条件下的这些区域显示出惊人的失效是商业上不合需要的。因为如此，已经有效地研发出试验协议以预测任何预期的新 D&I 罐内部的商业性能。

特别有兴趣的是罐的“顶部空间”区域，该区域的性能要求最为困难。顶部空间是罐顶部的小区域(常见为 0.5-1.0cm)，其中没有食品。每个罐的顶部空间留用于允许产品在杀菌过程中的膨胀而不会由于罐内容物的压力而使罐爆裂。有时在罐的拱形顶盖和加强筋段进行另外的评估。

为进行这个评估，采用即将测试的涂料变量制造足够数量的试验罐。一旦罐用所关心的涂料完全涂布，选择几种食品试验介质来

进行食品抗力试验。对于金色变量，所选择的产品为许多通常商业包装于金色 D&I 罐的产品的代表。一旦选择实际的食物，它们在商业采用的温度下充装于罐体。更多详情或引用应参考商业制罐指南。通常每个罐充装到 1.25 cm 以内(顶部空间)以允许产品在杀菌期间的膨胀。一经充装，每个罐通过具有合适直径的食品罐底的二重卷封而近似密闭。一经封罐，罐根据商业实践进入杀菌消毒循环(时间、温度)。杀菌消毒后，罐被充分冷却并用常规手动开罐刀开启。一经开启，倒空内容物，用清水漂洗罐内部，罐沿侧壁向下在四处切开，“展平的”罐被充分干燥。在这个阶段，罐准备好进行下列膜评估：

粘合力：

罐的顶部空间区域按“三连游戏”图案用尖锐物体“画交叉阴影线”。一旦画出这个交叉阴影线，该区域用 Scotch®#610 带检查以评估涂料在这个区域维持粘合力的能力。粘合力等级量表为 0-10，其中“10”是指 100%的涂料在这个区域维持粘合力。当这个区域内 100%的涂料被带脱除时，给出“0”。所报告的粘合力等级为三个罐的平均等级。

腐蚀：

罐的顶部空间用肉眼分析明显的腐蚀的存在。腐蚀等级量表也为 0-10，其中“10”表示没有肉眼可见的存在，而“0”表示 100%的顶部空间区域显示腐蚀。所报告的腐蚀等级为三个罐的平均等级。

以下为所采用的充装和杀菌条件：

1. 奶油玉米(Creamed corn)在充装和封闭罐之前预热到 71°C。杀菌条件 121°C 下 1.5 小时。
2. 盐水胡萝卜(Carrots in Brine): 盐水溶液在充装和封闭罐之前预热到 88°C。杀菌条件 121°C 下 1.5 小时。
3. 绿豆在室温下充装。杀菌条件 121°C 下 1.5 小时。

4. 菠菜在充装和封闭罐之前预热到 88°C。杀菌条件 121°C 下 1.5 小时。
5. 鸡肉汤在充装和封闭罐之前预热到 82°C。杀菌条件 121°C 下 1.5 小时。
6. 番茄在充装和封闭罐之前预热到 88°C。杀菌条件 121°C 下 1.5 小时。
7. 豌豆在充装和封闭罐之前预热到 71°C。杀菌条件 121°C 下 1.5 小时。

实施例 1

制备环氧乙烷官能聚合物

实施例 1, 试验 1

将一个 5 升的烧瓶配备搅拌器、回流冷凝管、热电偶、加热套和氮气层。在一个独立的容器中制备包含 1162 份苯乙烯、888 份甲基丙烯酸羟乙酯、64.1 份甲基丙烯酸缩水甘油酯和 90.4 份过氧辛酸叔丁酯的单体预混物。将 245 份丁醇和 804 份乙二醇一丁醚加入 5 升烧瓶中。将烧瓶加热到 98°C, 并加入 14.2 份过氧辛酸叔丁酯。5 分钟后, 在温度维持在 97°C 到 101°C 下将所述预混物在两个半小时内加入烧瓶中。制备包含 105 份乙二醇一丁醚和 45.1 份过氧辛酸叔丁酯的引发剂预混物。加毕所述单体预混物, 预混物容器用 43 份乙二醇一丁醚漂洗。立即在一个小时内加入引发剂预混物。加毕所述引发剂预混物, 容器用 27 份乙二醇一丁醚漂洗。将该批料在 98°C 到 99°C 下保持 1 小时。结束时, 加入 4.34 份过氧辛酸叔丁酯且将该批料保持 1 小时。结束时第二次加入 4.34 份过氧辛酸叔丁酯且将该批料再保持 1 小时。结束时第三次加入 4.34 份过氧辛酸叔丁酯且将该批料保持 1 小时。随后将该批料冷却, 得到具有 62.5%NV 的聚合物, 环氧乙烷值为 0.018 eq/100 克固体树脂, 酸值为 2.6, 且粘度(26.7°C) 为 210,000 厘泊。

按照上述过程制备另外一批料，提供了具有 62.6 % NV 的聚合物，环氧乙烷值为 0.019，酸值为 2.5 且粘度为 222,000 厘泊。第二批另外的物料提供了具有 64.8 % NV 的聚合物，环氧乙烷值为 0.019，酸值为 1.8 且粘度为 268,000 厘泊。

实施例 1，试验 2

将一个 5 升的烧瓶配备搅拌器、回流冷凝管、热电偶、加热套和氮气层。在一个独立的容器中制备包含 1162 份苯乙烯、888 份甲基丙烯酸羟乙酯、64.1 份甲基丙烯酸缩水甘油酯和 90.4 份过氧辛酸叔丁酯的单体预混物。将 524.5 份丁醇和 524.5 份乙二醇一丁醚加入 5 升烧瓶中。将烧瓶加热到 98°C，并加入 14.2 份过氧辛酸叔丁酯。5 分钟后，在温度维持在 97°C 到 101°C 下将所述预混物在两个半小时内加入烧瓶中。制备包含 105 份乙二醇一丁醚和 45.1 份过氧辛酸叔丁酯的引发剂预混物。加毕所述单体预混物，预混物容器用 43 份乙二醇一丁醚漂洗。立即在一个小时内加入引发剂预混物。加毕所述引发剂预混物，容器用 27 份乙二醇一丁醚漂洗。将该批料在 98°C 到 99°C 下保持 1 小时。结束时，加入 4.34 份过氧辛酸叔丁酯且将该批料保持 1 小时。结束时第二次加入 4.34 份过氧辛酸叔丁酯且将该批料再保持 1 小时。结束时第三次加入 4.34 份过氧辛酸叔丁酯且将该批料保持 1 小时。随后将该批料冷却，得到具有 62.3%NV 的聚合物，环氧乙烷值为 0.020 eq/100 克固体树脂，且粘度(26.7°C)为 183,000 厘泊。

使用上述方法制备另外一批料，提供了具有 62.4% NV 的聚合物，环氧乙烷值为 0.018 到 0.019，粘度为 166,000 到 175,200 厘泊。

实施例 1，试验 3

将一个 12 升的烧瓶配备搅拌器、回流冷凝管、热电偶、加热套和氮气层。在一个独立的容器中制备包含 1726.1 份苯乙烯、1319.2

份甲基丙烯酸羟乙酯、95.2份甲基丙烯酸缩水甘油酯和134.3份过氧辛酸叔丁酯的单体预混物。将363.9份丁醇和1194.3份乙二醇一丁醚加入12升烧瓶中。将烧瓶加热到98°C，并加入21.0份过氧辛酸叔丁酯。5分钟后，在温度维持在97°C到101°C下将所述预混物在三个半小时内加入烧瓶中。制备156份乙二醇一丁醚和67份过氧辛酸叔丁酯的引发剂预混物。加毕所述单体预混物，预混物容器用63.9份乙二醇一丁醚漂洗。立即在一个小时内加入引发剂预混物。加毕所述引发剂预混物，容器用39.6份乙二醇一丁醚漂洗。将该批料在98°C到99°C下保持1小时。结束时，加入6.5份过氧辛酸叔丁酯且将该批料保持1小时。结束时第二次加入6.5份过氧辛酸叔丁酯且将该批料再保持1小时。结束时第三次加入6.5份过氧辛酸叔丁酯且将该批料保持1小时。随后将该批料冷却，得到具有64.5%NV的聚合物，环氧乙烷值为0.018 eq/100克固体树脂，且酸值为3.3。

重复一批料，提供了具有64.2%NV的聚合物，环氧乙烷值为0.017 eq/100克固体树脂，酸值为2.2且布氏(Brookfield)粘度为216,400厘泊。

实施例1，试验4

将一个12升的烧瓶配备一个搅拌器、回流冷凝管、热电偶、加热套和氮气层。在一个独立的容器中制备包含1412.4份苯乙烯、1079.4份甲基丙烯酸羟丙酯、77.9份甲基丙烯酸缩水甘油酯和109.9份过氧辛酸叔丁酯的单体预混物。将297.8份丁醇和967.3份乙二醇一丁醚加入12升烧瓶中。将烧瓶加热到94°C，并加入17.3份过氧辛酸叔丁酯。5分钟后，在温度维持在97°C到100°C下将所述预混物在三个半小时内加入烧瓶中。制备127.7份乙二醇一丁醚和54.8份过氧辛酸叔丁酯的引发剂预混物。加毕所述单体预混物，预混物容器用52.3份乙二醇一丁醚漂洗。立即在一个小时内加入引发剂预混物。加毕所述引发剂预混物，容器用32.4份乙二醇一丁醚漂洗。将该批料在

98°C 到 99°C 下保持 1 小时。结束时，加入 5.3 份过氧辛酸叔丁酯且将该批料保持 1 小时。结束时第二次加入 5.3 份过氧辛酸叔丁酯且将该批料再保持 1 小时。结束时第三次加入 5.3 份过氧辛酸叔丁酯且将该批料保持 1 小时。随后将该批料冷却，得到具有 63.6%NV 的丙烯酸预聚物，环氧乙烷值为 0.021 eq/100 克固体树脂，酸值为 2.0 且布氏(Brookfield)粘度为 89,900 厘泊。

实施例 2

制备酸官能聚合物

实施例 2, 试验 1

在一个独立的容器中制备 163.6 份冰甲基丙烯酸、163.6 份甲基丙烯酸丁酯、36.4 份苯乙烯和 23.4 份过氧化苯甲酰(70%水润湿)的预混物。将一个 1 升的烧瓶配备一个搅拌器、回流冷凝管、热电偶、加热套和氮气层。将 10%的预混物与 129.6 份丁醇和 9.8 份去离子水加入该烧瓶中。将 183.0 份丁醇和 12.2 份去离子水加入剩余的预混物。烧瓶中流动氮气层，将内容物加热到 93°C。当内容物达到 93°C 时，停止外部加热并允许材料升温 15 分钟。15 分钟后，该批料温度为 97°C，在温度维持为 97°C 到 100°C 下，在 2 小时内将剩余的预混物均匀加入。通过减缓搅拌控制起泡。3 个小时后停止加热并加入 75 份乙二醇一丁醚。所得的丙烯酸预聚物为 44.9% NV，酸值为 300，且粘度为 24,000 厘泊。

采用相同的方法制备另外两批物料。另外的第一批提供了具有 44.7% NV 的聚合物，酸值 304，粘度 30,100 厘泊。另外的第二批提供了 44.7% NV 的聚合物，酸值 306，粘度 27,500 厘泊。

实施例 2, 试验 2

在一个独立的容器中制备 512.6 份冰甲基丙烯酸、512.6 份丙烯酸丁酯、114.0 份苯乙烯和 73.2 份过氧化苯甲酰(70%水润湿)的预混

物。将一个3升的烧瓶配备一个搅拌器、回流冷凝管、热电偶、加热套和氮气层。将10%的预混物与405.9份丁醇和30.6份去离子水加入该烧瓶中。将496.1份丁醇和38.3份去离子水加入剩余的预混物。烧瓶中流动氮气层，将内容物加热到93°C。当内容物达到93°C时，停止外部加热并允许材料升温15分钟。15分钟后，该批料温度为97°C，在温度维持为97°C到100°C下，在2小时内将剩余的预混物均匀加入。加毕预混物，用5份丁醇漂洗预混物容器。该批料在此温度下维持两个半小时。停止加热并加入317.7份乙二醇一丁醚。所得的丙烯酸预聚物为44.4% NV，酸值为314，且粘度为5,080厘泊。

实施例3

制备分散体

实施例3，试验1

按如上所述配备一个3升烧瓶。向此烧瓶中加入894.6份实施例1试验2的丙烯酸预聚物、277.3份实施例2试验1的预聚物和13.7份去离子水。将烧瓶的内容物加热到99°C。一旦达到此温度，在5分钟内加入30.3份二甲基乙醇胺。将该批料在96°C到99°C下维持4小时。在4小时结束时，停止加热，在高速搅拌下在1小时15分钟内加入1036份去离子水同时使温度下降。所得的分散体为30.4% NV，颗粒尺寸为0.25微米，pH为6.75，酸值为49.3，且布氏粘度为307厘泊。

实施例3，试验2

采用实施例3试验1所述的方法，使用881份实施例1试验2的丙烯酸预聚物、273.1份实施例2试验2的预聚物、13.5份去离子水、29.8份二甲基乙醇胺和1020份去离子水制备分散体。所述分散

体具有 30.3 % NV，颗粒尺寸为 0.21 微米，pH 为 6.96，且布氏粘度为 3,700 厘泊。

重复的一批物料具有 30.4% NV，颗粒尺寸为 0.22 微米，且粘度为 7,500 厘泊。

实施例 3，试验 3

采用实施例 3 试验 1 所述的方法，使用 1417 份实施例 1 试验 2 的丙烯酸预聚物、434.8 份实施例 2 试验 1 的预聚物、21.5 份去离子水、47.5 份二甲基乙醇胺和 945 份去离子水制备分散体。所述分散体具有 37.8 % NV，颗粒尺寸为 0.25 微米，pH 为 6.71，酸值为 47.1，且布氏粘度为 14,300 厘泊。

重复的一批物料具有 37.7% NV，颗粒尺寸为 0.29 微米，酸值为 50.0，且粘度为 16,600 厘泊。第三批物料具有 37.8% NV，颗粒尺寸为 0.29 微米，酸值为 50.2，且粘度为 16,600 厘泊。

实施例 3，试验 4

采用实施例 3 试验 1 所述的方法，使用 1672 份实施例 1 试验 1 的丙烯酸预聚物、513 份实施例 2 试验 1 的预聚物、25.4 份去离子水、56.0 份二甲基乙醇胺和 1115.1 份去离子水制备分散体。所述分散体具有 37.9 % NV，颗粒尺寸为 0.30 微米，酸值为 50.2，且布氏粘度为 8,270 厘泊。

重复的第一批物料具有 37.3% NV，颗粒尺寸为 0.25 微米，酸值为 50.2，且布氏粘度为 8,150 厘泊。重复的第二批物料具有 37.9% NV，颗粒尺寸为 0.29 微米，酸值为 49.2，且布氏粘度为 15,580 厘泊。

实施例 3，试验 5

采用实施例 3 试验 1 所述的方法，使用 4920.6 份实施例 1 试验 3 的丙烯酸预聚物、1509.3 份实施例 2 试验 1 的预聚物、74.8 份去离子水、164.6 份二甲基乙醇胺和 3280.7 份去离子水制备分散体。所述

分散体具有 38.2% NV, 颗粒尺寸为 0.31 微米, pH 为 6.84, 且布氏粘度为 27,500 厘泊。

重复的第一批物料具有 38.0% NV, 颗粒尺寸为 0.34 微米, pH 为 6.91, 且布氏粘度为 32,000 厘泊。

实施例 3, 试验 6

按如上所述配备一个 12 升烧瓶。向此烧瓶中加入 4740.4 份实施例 1 试验 3 的丙烯酸预聚物和 1454 份实施例 2 试验 1 的预聚物。将烧瓶的内容物加热到 98°C。一旦达到此温度, 在 5 分钟内加入 72 份去离子水和 158.6 份二甲基乙醇胺。该批物料在 99°C 到 100°C 下维持三个半小时。在三个半小时结束时, 将温度调整到 90°C 到 95°C, 加入 791.1 份 Rutaphen 9989 LB(60%固体酚溶液, 得自 Bakelite AG)、401.1 份 Santolink EP 560(80%固体酚溶液, 得自 Solutia)和 326 份 Varcum 2227-B-55(55%固体酚溶液, 得自 Reichhold)。将该批料维持 30 分钟。停止加热, 在高速搅拌下在 3 小时内加入 3160.6 份去离子水同时使温度下降。第二天再加入另外的 2963 份去离子水。所得的分散体为 37.5% NV, pH 为 7.21。

实施例 3, 试验 7

按如上所述配备一个 12 升烧瓶。向此烧瓶中加入 4072.2 份实施例 1 试验 4 的丙烯酸预聚物和 1249.3 份实施例 2 试验 1 的预聚物。将烧瓶的内容物加热到 97°C。一旦达到此温度, 在 5 分钟内加入 61.8 份去离子水和 136.3 份二甲基乙醇胺。将该批料在 99°C 到 100°C 下维持 4 小时。在 4 小时结束时, 停止加热, 在高速搅拌下在 2 小时内加入 2715.2 份去离子水同时使温度下降。加毕, 立即在 15 分钟内加入 400 份去离子水。所得的分散体为 36.9% NV, 颗粒尺寸为 0.29 微米, pH 为 6.84, 酸值为 56.6, 且布氏粘度为 6320 厘泊。

实施例 4

制备糊状组合物

实施例 4, 试验 1

在一个容器中混合 481.1 份实施例 3 试验 3 的产物、518.9 份氧化锌颜料、130 份去离子水、33 份乙二醇一丁醚和 85.3 份二甘醇一丁醚。一旦混合均匀, 将内容物置于砂磨机研磨, 直到获得 >7 的细度。

实施例 4, 试验 2

在一个合适的容器中混合 383.8 份实施例 3 试验 4 的产物、416.2 份氧化锌颜料和 170.0 份二甘醇一丁醚。一旦混合均匀, 将内容物置于砂磨机研磨, 直到获得 >7.5 的细度。

实施例 4, 试验 3

通过混合 125 份实施例 3 试验 3 的产物、46.6 份去离子水、0.5 份二甲基乙醇胺、5 份乙二醇一丁醚和 250 份 TiO_2 颜料而制备包含 TiO_2 颜料的白色糊状物。随后将该混合物用 Hockmeyer 叶片搅拌以进行研磨。一经研磨, 该材料用 40 份实施例 3 试验 3 的产物、28 份去离子水和 0.8 份二甲基乙醇胺进行还原。

实施例 4, 试验 4

在一个合适的容器中, 将 378.15 份实施例 3 试验 5 的产物与 98.4 份去离子水、1.5 份二甲基乙醇胺、756.15 份 TiO_2 颜料、15.15 份乙二醇一丁醚和 42.6 份去离子水用 Hockmeyer 叶片混合。一经研磨, 该材料用 121.05 份实施例 3 试验 5 的产物、84.6 份去离子水和 1.0 份二甲基乙醇胺进行还原。

实施例 4, 试验 5

在一个合适的容器中将 60 份 3610HVL 涂料(得自 The Valspar Corporation)和 40 份氧化锌颜料混合。一经混合均匀, 将内容物置于砂磨机研磨, 直到获得 >7.5 的细度。

实施例 4, 试验 6

在一个合适的容器中, 将 1238.4 份实施例 3 试验 4 的产物、1288.4 份氧化锌颜料和 522.2 份二甘醇一丁醚混合。一经混合均匀, 将内容物置于砂磨机研磨, 直到获得 >7 的细度。

实施例 4, 试验 7

在一个合适的容器中, 将 1471.5 份实施例 3 试验 6 的产物与 277.9 份去离子水、5.5 份二甲基乙醇胺、2776.1 份 TiO_2 颜料、55.7 份乙二醇一丁醚和 156.4 份去离子水用 Hockmeyer 叶片混合。一经研磨, 该材料用 470.9 份实施例 3 试验 6 的产物、284.1 份去离子水和 1.8 份二甲基乙醇胺进行还原。

实施例 5

制备金色涂料组合物

实施例 5, 试验 1

在一个配备有塑料搅拌桨的玻璃夸脱瓶中混合 715 份实施例 3 试验 1 的产物。在搅拌下缓慢加入 44.2 份 Rutaphen 9989 LB、22.5 份 Santolink EP 560、18.2 份 Varcum 2227-B-55 和 5.4 份实施例 4 试验 5 氧化锌糊状物。不断加入去离子水直到粘度经 4 号福特杯(Ford cup)测试为 20.4 秒。该材料随后用去离子水和二甲基乙醇胺调制为 30% NV 和经 4 号福特杯测试为 21.2 秒的粘度。

使用实施例 5 试验 1 所述的方法制备另外的金色涂料:

表 5

实施例 5, 试验:	2	3	4	5	6	7	8	9
组分(重量份)								
实施例 3, 试验 2	800	878	715	774.6	-	-	-	-
实施例 3, 试验 1	-	-	-	-	715	-	-	-
实施例 3, 试验 4	-	-	-	-	-	723.1	1674	604
实施例 4, 试验 5	-	4.3	5.4	-	5.4	7.1	-	-
实施例 4, 试验 1	-	-	-	-	-	-	-	6.3
Rutaphen 9989	-	-	44.2	47.9	44.2	58.6	135.7	49
Santolink EP560	-	-	22.5	24.4	22.5	29.8	69.1	24.9
Varcum 227-B-55	-	-	18.2	19.7	18.2	24.0	55.6	20.1
水	20.2	22.5	118.6	108.4	80.9	107.3	248	89.4

实施例 6

制备白色涂料组合物

实施例 6, 试验 1

在一个配备有金属搅拌桨的夸脱罐中加入 115.9 份实施例 3 试验 1 的产物。在搅拌下加入 115.9 份 PW0099B TiO₂ 颜料, 17.2 份乙二醇一丁醚和 2.2 份二甲基乙醇胺。研磨该材料直到获得经 Hegman 磨削计测试为 7 到 7.5 的细度。随后加入另外的 439.6 份实施例 3 试验 1 的产物。混合后, 加入 2.6 份实施例 4 试验 5 氧化锌糊状物、18.0 份 Cymel 303、9.7 份双酚 A 基酚溶液和 227.0 份去离子水并搅拌均匀。随后将该混合物用二甲基乙醇胺调制至经 4 号福特杯测试为 25.6 秒的粘度。

实施例 7

制备金色和白色涂料组合物

实施例 7, 试验 1 和 2

表 7 详细说明了金色和白色涂料的制剂组分。每种涂料在 4 升聚乙烯塑料容器中制备。该容器使用一个不锈钢“Hochmeyer 型”混

合叶片来提供搅拌和后续混合。采用 1000 RPM 的搅拌速率来制备各涂料。将各个原材料顺序地加入该容器并使搅拌速率保持在 1000 RPM。一旦加入一种组分，允许 5-10 分钟的时间以使该组分充分掺混且涂料混合物完全均匀。一旦加入全部的组分，允许该涂料继续混合另外的 20-30 分钟以确保全部组分充分掺混。在这个 20-30 分钟的“保留时间”后，将各涂料通过内孔径为 10 微米的纤维过滤器。这是用于确保该涂料中没有任何不合需要的颗粒、不溶性物质，所述颗粒和物质可能对涂层的可涂布性或已固化膜的性能产生不利影响。

表 7

实施例 7, 试验:	1	2
组分	%重量	%重量
实施例 3 试验 5 分散体	47.63%	36.36%
实施例 4 试验 4 二氧化钛糊状物	0.00%	22.54%
实施例 4 试验 2 氧化锌糊状物	0.69%	0.25%
去离子水	16.60%	0.00%
Rutaphen 9989 酚醛树脂	3.90%	0.73%
Santolink EP 560 酚醛树脂	1.90%	0.00%
Varcum 2227 酚醛树脂	1.60%	0.00%
Cymel 303	0.00%	1.76%
乙二醇-丁醚	0.00%	0.90%
去离子水	22.91%	35.26%
N-丁醇	4.50%	1.80%
二甲基乙醇胺	0.27%	0.40%
总计:	100.00%	100.00%
涂料粘度(#福特杯, 25°C)	16.0 秒	24.0 秒

实施例 8

制备另外的金色和白色涂料组合物

实施例 8, 试验 1 和 2

研发和测试另外的涂料的喷涂性能。如下所述, 发现这些涂料具有显著改善的喷涂性能。按实施例 7 所述制备这些涂料, 所不同的是溶剂体系。这两种涂料的制剂见下列表 8A 和 8B。

实施例 8, 试验:	1	2
组分	%重量	%重量
实施例 3 试验 5 树脂基	0.00%	36.33%
实施例 3 试验 6 树脂基	65.24%	0.00%
去离子水	23.20%	0.00%
实施例 4 试验 4 二氧化钛糊状物	0.00%	22.52%
实施例 4 试验 2 氧化锌糊状物	0.22%	0.25%
乙二醇-丁醚	3.98%	0.00%
去离子水	5.61%	0.00%
乙二醇-己醚	1.14%	0.00%
Rutaphen 9989 酚醛树脂	0.00%	0.73%
Cymel 303	0.00%	1.76%
乙二醇-丁醚	0.00%	0.90%
去离子水	0.61%	35.32%
N-丁醇	0.00%	1.79%
二甲基乙醇胺	0.00%	0.4%
总计:	100.00%	100.00%
涂料粘度(#福特杯, 25°C)	20.0 秒	24.6 秒

实施例 8, 试验:	3	4
组分	%重量	%重量
实施例 3 试验 7 树脂基	54.21%	38.40%
去离子水	8.53%	33.44%
Rutaphen 9989 LB	4.31%	0.73%
Santolink EP 560	2.19%	0.00%
Varcum 2227-B-55	1.77%	0.00%
Cymel 303	0.00%	1.75%
去离子水	6.26%	0.00%
乙二醇-丁醚	3.74%	0.90%
去离子水	7.58%	0.00%
乙二醇-己醚	1.10%	0.00%
实施例 4 试验 6 氧化锌糊状物	0.83%	0.26%
去离子水	3.94%	0.00%
去离子水	5.17%	0.00%
实施例 4 试验 7 TiO ₂ 糊状物	0.00%	22.42%
丁醇	0.00%	1.79%
二甲基乙醇胺	0.37%	0.28%
Cycat 600	0.00%	0.03%
总计:	100.00%	100.00%
涂料粘度(#福特杯, 25°C)	20.0 秒	20.0 秒

实施例 9
白色涂料与参照物性能对比

表 9		
	10Q51EE 参照物**	实施例 6 试验 1
	拱形顶盖/加强筋/顶部空间	拱形顶盖/加强筋/顶部空间
绿豆&2.5%盐水		
腐蚀	10/10/6-10	10/10/7-10
粘合力	10/10/7-10	10/10/10
胡萝卜&2.5%盐水		
腐蚀	10/10/9-10	10/10/10
粘合力	10/10/9-10	10/10/10
豌豆试验		
腐蚀	10/10/6-10	10/10/4-9
粘合力	10/10/5-9	10/10/4-9
表面锈斑*	8-9	7-9
面食制品		
腐蚀	10/10/7-8	10/10/8-9
粘合力	10/10/8-9	10/9-10/10
表面锈斑	8-9	8
鸡肉汤		
腐蚀	10/10/8-9	10/10/9-9
粘合力	10/10/9-10	10/10/9-10
表面锈斑	9	8
盐水		
腐蚀	10/10/10	10/10/10
粘合力	10/10/10	10/9-10/9-10
番茄紫苏汤		
腐蚀	10/10/10	10/10/10
粘合力	10/10/9-10	10/10/10
表面锈斑	8	8

*表面锈斑试验采用一个单一全面读数。

**白色涂料的参照物为 10Q51EB，为由 The Valspar Corporation 提供的商业上可接受的涂料。

实施例 10 金色涂料性能

表 10

	参照物*(10Q25)	实施例 5 试验 2	实施例 5 试验 3	实施例 5 试验 4	实施例 5 试验 5	实施例 5 试验 7	实施例 5 试验 8	实施例 5 试验 9
2.5%盐水								
腐蚀	9/9/7	9.5/7/7	10/7.5/7	10/7.5/7	9.5/6/7	10/10/9.5	10/10/5.5	10/10/9
粘合力	10/10/10	10/5.5/6.5	10/10/6.5	9/6.5/8.5	10/4.5/6	10/9.5/9.5	8.5/6.5/6.5	10/9.5/9
NE Clam								
腐蚀	10/10/8	10/10/4.5	10/10/7	10/10/8	10/10/8	10/10/9	10/10/10	10/10/9
粘合力	10/10/9.5	10/10/5	10/10/6	10/10/8	10/10/8	10/10/9.5	10/10/9.5	10/10/9.5
锈斑	9	6.5	7.5	7	7.5			
蕃茄紫苏								
腐蚀	10/10/9.5	10/10/7	10/10/6.5	10/10/9	10/10/8			
粘合力	10/10/8	10/10/7.5	10/10/7.5	10/10/8.5	10/10/8.5			
鸡肉汤								
腐蚀						10/10/10	10/10/10	10/10/10
粘合力						10/10/10	10/10/10	10/10/10
锈斑						10/4/7.5	4/3.5/7.5	10/7.5/8
豌豆试验								
粘合力						10/10/9.5	10/8.5/7	7/10/8
锈斑						0/3/6	0/4/7	0/4/7

*金色涂料的参照物为 10Q25AB, 由 The valspar Corporation 提供的商业上可接受的涂料。

实施例 11

喷涂试验

本发明的一个潜在的用途是作为水性喷涂涂料用于马口铁拉制和扎平(D&I)两片食品罐的内部。这些类型的罐在食品罐工业中更为流行。

为促进涂料样品“喷涂”到市售的预制马口铁 D&I 罐的内部，降低每种涂料的粘度以使每种涂料通过福特粘度杯(#4 口)的流速为 16-30 秒。该粘度测量采用清洁经过滤的涂料在 25°C 下进行。

每种涂料的涂覆采用市售(得自 H. L Fisher Co)实验室级 D&I 喷涂器进行。该实验室设备被认为是商业 D&I 喷涂器的有效的复制品。

每种涂料的涂覆和试验在市售马口铁 D&I 罐上进行，所述罐的商业尺寸为“300 x 407”。这是指商业罐的尺寸为高 0.113m 且直径 0.076 m。该尺寸的罐的内表面积为 0.032 m²。所有用于试验的罐还具有常用的“侧壁加强筋”，所述加强筋赋予罐改善的抗压扁性。此外，每种罐具有“翻边”，使得用市售约“300 直径”的食品罐底有效地接合/封闭所述罐。

对金色涂料而言，在 D&I 罐内部涂覆足够量的湿涂料以得到总固化膜重为 250.0 mg/罐。涂覆白色涂料得到总固化膜重为 350.0 mg/罐。这些涂布量与目前全尺寸商业涂布马口铁 D&I 罐的制造采用的涂布量一致。

这些罐采用市售(得自 Ross Co)实验室级 D&I 罐烘箱进行热固化。该烘箱被控制为提供与商业涂布马口铁 D&I 罐制造所采用的热剂量一致的剂量。各个罐在烘箱内的停留时间为约 5.5 分钟。各个罐所得到的最高温度为约 221°C。各个罐处于最低温度为 213 °C 下约 2.0 分钟。该热干燥过程后，收集对每种涂料的外观、均匀性(干膜连续性)和其他涂覆相关的属性的评估。这些分析详情见下表 11。

涂料代码	10Q25AB*	实施例 7 试验 1	10Q51EA*	实施例 7 试验 2
基材	市售 “300 x 407” 马口铁 D&I 罐			
膜重	240-260mg/罐		340-360mg/罐	
涂覆均匀性/金属暴露范围: 平均:	0.0-1.8 mAs 0.7 mAs	0.0-7.0 mAs 2.0 mAs	0.0-7.0 mAs 0.6 mAs	0.0-2.0 mAs 0.4 mAs
涂料覆盖性/润湿	优异	良好	良好	良好
起泡	优异	合理	优异	合理

*得自 The Valspar Corporation 的市售产品

实施例 12

已固化膜性能

金色和白色样品评价了已固化膜的性能并与适当的商业上可接受的白色和金色 D&I 喷涂参照涂料进行比较。该试验的结果见表 12A 和 12B。

表 12A		
	10Q25AB	实施例 7 试验 1
<u>碎豌豆火腿熏肉汤</u>		
粘合力	10	9
腐蚀	10	9
<u>2.5%盐水鲜胡萝卜</u>		
粘合力	10	8
腐蚀	10	8
<u>三豆沙拉</u>		
粘合力	10	10
腐蚀	8	8
<u>番茄紫苏汤</u>		
粘合力	9	9
腐蚀	8	6
<u>鸡肉汤</u>		
粘合力	10	10
腐蚀	10	10
<u>新英格兰烧蛤糊</u>		
粘合力	9	8
腐蚀	7	4
<u>番茄酱面</u>		
粘合力	8	8
腐蚀	5	7
<u>切德奶酪芝士汤</u>		
粘合力	8	9
腐蚀	8	8

表 12B		
	10Q51EA	实施例 7 试验 2
<u>奶油玉米</u>		
粘合力	10	10
腐蚀	10	7
<u>2.5%盐水鲜胡萝卜</u>		
粘合力	9	10
腐蚀	9	10
<u>2.5%盐水鲜绿豆</u>		
粘合力	10	9
腐蚀	10	7
<u>鲜菠菜</u>		
粘合力	9	10
腐蚀	9	6
<u>鸡肉汤</u>		
粘合力	10	10
腐蚀	10	10
<u>番茄丁</u>		
粘合力	9	10
腐蚀	2	3
<u>2.5%盐水鲜豌豆</u>		
粘合力	10	10
腐蚀	10	10

实施例 13

金色&白色涂料的喷涂性质

金色和白色涂料的喷涂性能性质的评价见下表 13 所示。

	10Q25AB*	实施例 8 试验 1	10Q51EA*	实施例 8 试验 2
基材	市售“300 x 407”马口铁 D&I 罐			
膜重	240-260mg/罐		340-360mg/罐	
涂覆均匀性/金属暴露范围:	0.0-2.0mAs	0.0mAs	0.0-2.5mAs	0.0-3.0 mAs
平均:	0.5 mAs	0.0 mAs	0.8 mAs	0.8 mAs
涂料覆盖性/润湿	优异	优异	良好	良好
起泡	优异	良好	优异	良好

*得自 The Valspar Corporation 的市售产品

实施例 14

将一个 12 升的烧瓶配备搅拌器、回流冷凝管、热电偶、加热套和氮气层。在一个独立的容器中制备包含 1030.8 份苯乙烯、787.8 份甲基丙烯酸羟丙酯、56.9 份甲基丙烯酸缩水甘油酯和 80.3 份过氧辛酸叔丁酯的单体预混物。将 217.3 份丁醇和 706.0 份乙二醇一丁醚加入 12 升烧瓶中。将烧瓶加热到 98°C，并加入 12.6 份过氧辛酸叔丁酯。5 分钟后，在温度维持在 96°C 到 100°C 下将所述预混物在三个半小时内加入烧瓶中。制备第二份 93.2 份乙二醇一丁醚和 40.0 份过氧辛酸叔丁酯的引发剂预混物。加毕所述单体预混物，预混物容器用 38.0 份乙二醇一丁醚漂洗。立即在一个小时内加入第二份引发剂预混物。加毕所述引发剂预混物，容器用 23.7 份乙二醇一丁醚漂洗。将该批料在 98°C 到 99°C 下保持 1 小时。结束时，加入 3.8 份过氧辛酸叔丁酯且将该批料保持 1 小时。结束时第二次加入 3.8 份过氧辛酸叔丁酯且将该批料再保持 1 小时。结束时第三次加入 3.8 份过氧辛酸叔丁

酯且将该批料保持1小时。随后将该批料冷却。第二天将该批料加热到50°C并加入950.5份实施例2试验1的产物和47.1份去离子水。随后将该批料加热到96°C到100°C,在5分钟内加入103.6份二甲基乙醇胺。该批料在99°C到100°C保持4小时。4小时结束时,加入17.5份二甲基乙醇胺、511.9份Rutaphen 9989 LB(得自Bakelite AG的60%固体酚溶液)、264.4份Santolink EP 560(得自Solutia的80%固体酚溶液)和215.3份Varcum 2227-B-55(得自Reichhold的55%固体酚溶液)并搅拌15分钟且加热。15分钟后,停止加热,在1小时45分钟内加入2370.0份去离子水。随后在8分钟内加入2411.7份去离子水。随后将该批料冷却。第二天将该批料加热回流并脱除1300份馏出物。所得的分散体为34.1%NV, pH为6.88, 颗粒尺寸为0.37微米, 4号福特粘度为17秒。

本发明优选的实施方案经如此描述, 本领域技术人员将理解此处的教导同样适用于此处所附加的权利要求书范围内的其他实施方案中。所有专利、专利文件和公告的完全公开通过引用结合到本文中, 如同被单独引用。