(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104350114 A
(43)申请公布日 2015.02.11

(21)申请号 201380024249.X
(22)申请日 2013.04.18
(30)优先权数据
61/644,764 2012.05.09 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.11.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/037132 2013.04.18
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/169459 EN 2013.11.14
(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州
申请人 伊士曼化工公司
(72)发明人 J·N·阿依洛普洛斯
G·E·斯皮尔曼 C·斯坦特斯
B·凯恩茨
(74)专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 11484
代理人 陈静
(51)Int.Cl.
C09D 167/00(2006.01)
C08G 63/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书22页

(54)发明名称

聚酯组合物及其制备方法

(57)摘要

本发明提供聚酯组合物、制备聚酯组合物的方法、由聚酯组合物制备的涂料组合物、以及由这样的涂料制备的涂料层。根据本发明的热固性聚酯组合物包含以下物质的反应产物:(a)一种或多种多酸,其包含总重量为至少50重量%的一种或多种芳族二酸;和(b)一种或多种多元醇,其包含总重量为至少40重量%的1,4-环己烷二甲醇和2,2,4,4-四甲基环丁烷二醇;其中所述聚酯组合物的玻璃化转变温度为70至125℃,数均分子量为6,000至20,000,羟值为4至18。

CN 104350114 A

1. 一种聚酯组合物，其包含以下物质的反应产物：

一种或多种多酸，其包含总重量为至少 50 重量％的一种或多种芳族二酸；和

一种或多种多元醇，其包含总重量为至少 40 重量％的 1,4- 环己烷二甲醇和 2,2,4,4- 四甲基环丁烷二醇；

其中所述聚酯组合物的玻璃化转变温度为 70 至 125℃，数均分子量为 6,000 至 20,000，羟值为 4 至 18。

2. 制备聚酯组合物的方法，包括：

选择一种或多种多酸，其包含总重量为至少 50 重量％的一种或多种芳族二酸；

选择一种或多种多元醇，其包含总重量为至少 40 重量％的 1,4- 环己烷二甲醇和 2,2,4,4- 四甲基环丁烷二醇；

使所述一种或多种多酸和一种或多种多元醇在热量的存在下接触；和

从而形成所述聚酯组合物；

其中所述聚酯组合物的玻璃化转变温度为 70 至 125℃、数均分子量为 6,000 至 20,000、羟值为 4 至 18。

3. 涂料组合物，其包含权利要求 1 的热固性聚酯组合物以及一种或多种交联剂。

4. 含水分散体，其包含权利要求 1 的热固性聚酯组合物。

5. 溶液混合物，其包含权利要求 1 的热固性聚酯组合物以及一种或多种溶剂。

6. 涂料层，其源自权利要求 3 的涂料组合物。

7. 涂布的基材，其包括基材以及与所述基材的至少一个表面相连的权利要求 3 的涂料组合物。

聚酯组合物及其制备方法

[0001] 相关申请的引用

[0002] 本申请要求 2012 年 5 月 9 日提交的美国临时申请 61/644,764 的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及聚酯组合物、制备聚酯组合物的方法、由聚酯组合物制备的涂料组合物、以及由这样的涂料制备的涂料层。

背景技术

[0004] 涂料组合物可以施涂于食品和 / 或饮料金属罐的内部以防治内容物接触容器的金属表面。与容器内容物的接触可导致金属容器的腐蚀以及包装产品的污染。环氧树脂涂料用于金属容器，是由于它们较好的性能；但是，近来，由于对食品包装价值链的期望，因此期望开发可替换的涂料技术，可使下一代涂料具有改善的性质。基于聚酯树脂的体系已经多年用于一些包装涂料应用。但是，配制下述聚酯体系是存在问题的，该体系表现出多种性质的适当平衡，所述性质例如是挠性、耐化学系和耐腐蚀性、和粘合性。本发明如下解决聚酯树脂的缺点：限定表现出用于包装涂料的较好性质平衡的组合物。

发明内容

[0005] 本发明提供聚酯组合物、制备聚酯组合物的方法、由聚酯组合物制备的涂料组合物、以及由这样的涂料制备的涂料层。

[0006] 在一种实施方式中，本发明提供聚酯组合物，其包含以下物质的反应产物：(a) 一种或多种多酸，其包含总重量为至少 50 重量％的一种或多种芳族二酸；和 (b) 一种或多种多元醇，其包含总重量为至少 40 重量％的 1,4- 环己烷二甲醇和 2,2,4,4- 四甲基环丁烷二醇；其中所述聚酯组合物的玻璃化转变温度为 70 至 125℃，数均分子量为 6,000 至 20,000 道尔顿，羟值为 4 至 18mgKOH/g。

[0007] 在可替换的实施方式中，本发明进一步提供制备聚酯组合物的方法，其包括：(1) 选择一种或多种多酸，其包含总重量为至少 50 重量％的一种或多种芳族二酸；(2) 选择一种或多种多元醇，其包含总重量为至少 40 重量％的 1,4- 环己烷二甲醇和 2,2,4,4- 四甲基环丁烷二醇；(3) 使所述一种或多种多酸和一种或多种多元醇在热量的存在下接触；和 (4) 从而形成所述聚酯组合物；其中所述聚酯组合物的玻璃化转变温度为 70 至 125℃、数均分子量为 6,000 至 20,000、羟值为 4 至 18。

[0008] 在另一种可替换的实施方式中，本发明进一步提供涂料组合物，其包含上述聚酯组合物和一种或多种交联剂。

[0009] 在另一种可替换的实施方式中，本发明进一步提供粉末制剂，其源自上述聚酯和用于粉末涂料的交联剂组合物。

[0010] 在另一种可替换的实施方式中，本发明进一步提供包含上述聚酯组合物的含水分散体。在另一种可替换的实施方式中，本发明进一步提供溶液混合物，其包含上述聚酯组合

物和一种或多种溶剂。

[0011] 在另一种可替换的实施方式中，本发明进一步提供源自任何上述涂料组合物的涂料层。

[0012] 在另一种可替换的实施方式中，本发明进一步提供涂布的基材，其包括基材和与所述基材的至少一个表面相连的上述涂料组合物的任一种。

[0013] 在可替换的实施方式中，本发明提供根据前述实施方式任一项（除了所述那些）的聚酯组合物、制备聚酯组合物的方法、由聚酯组合物制备的涂料组合物、以及由这样的涂料制备的涂料层。

具体实施方式

[0014] 本发明提供聚酯组合物、制备聚酯组合物的方法、由聚酯组合物制备的涂料组合物、以及由这样的涂料制备的涂料层。

[0015] 在一种实施方式中，本发明提供聚酯组合物，其包含以下物质的反应产物：(a) 一种或多种多酸，其包含总重量为至少 50 重量％的一种或多种芳族二酸；和 (b) 一种或多种多元醇，其包含总重量为至少 40 重量％的 1,4- 环己烷二甲醇和 2,2,4,4- 四甲基环丁烷二醇；其中所述聚酯组合物的玻璃化转变温度为 70 至 125℃，数均分子量为 6,000 至 20,000 道尔顿，羟值为 4 至 18mgKOH/g。

[0016] 一种或多种多酸

[0017] 一种或多种多酸包含总重量为至少 50 重量％、例如 60 至 100 重量％、或在可替换的实施方式中为 70 至 100 重量％、或在可替换的实施方式中为 80 至 100 重量％的一种或多种芳族二羧酸（二酸）。适宜的芳族二羧酸包括但不限于具有至多约 20 个碳原子的那些，这包括但不限于对苯二甲酸，邻苯二甲酸，间苯二甲酸，邻苯二甲酸酐，5- 叔丁基间苯二甲酸，氯桥酸，偏苯三甲酸酐，4,4’- 联苯二甲酸，1,4- 萘二甲酸，1,5- 萘二甲酸，2,6- 萘二甲酸，2,7- 萘二甲酸，和反式 -4,4’- 芪二甲酸，以及它们的酯。一种或多种多酸也可以包括一种或多种饱和以及不饱和的脂族或脂环族二羧酸，例如但不限于，马来酸，马来酸酐，丙二酸，富马酸，琥珀酸，琥珀酸酐，戊二酸，己二酸，2- 甲基 -1,6- 己酸，庚二酸，辛二酸，十二烷二酸，四氢邻苯二甲酸酐，六氢邻苯二甲酸，六氢邻苯二甲酸酐，桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐，壬二酸，富马酸，癸二酸，四氯邻苯二甲酸酐，环己烷二甲酸，及其混合物。

[0018] 一种或多种多元醇

[0019] 一种或多种多元醇包含一种或多种二醇组分，其中一种或多种二醇组分是脂环族二醇，其包含总重量为至少 40 重量％（例如，至少 50 重量％）、或至少 50 至 95 重量％、或在可替换的实施方式中为 60 至 90 重量％、或在可替换的实施方式中为 70 至 90 重量％、或在可替换的实施方式中为 80 至 90 重量％的 1,4- 环己烷二甲醇和 2,2,4,4- 四甲基环丁烷二醇。一种或多种多元醇可以进一步包括一种或多种选自以下的物质：1,2- 环己烷二甲醇，1,3- 环己烷二甲醇，1,2- 环己二醇，1,3- 环己二醇，1,4- 环己二醇，1,2- 丙二醇，新戊二醇，1,3- 丙二醇，聚乙二醇，聚四亚甲基二醇，对 - 二甲苯二醇，二甘醇，三甘醇，一缩二丙二醇，二缩三丙二醇和高级聚丙二醇，丁二醇，1,5- 戊二醇和其它戊二醇，己二醇，癸二醇，和十二烷二醇，甘油，三羟甲基丙烷，三羟甲基乙烷，二季戊四醇，1,3- 亚丁基 - 乙基丙二醇，2- 甲基 -1,3- 丙二醇，1,4- 苄基二甲醇，2,4- 二甲基 -2- 乙基己烷 -1,3- 二醇，异丙叉二

(对 - 亚苯基 - 氧基丙醇 -2),2- 丁基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇,及其混合物。

[0020] 聚酯组合物

[0021] 本发明聚酯组合物的玻璃化转变温度为 70 至 125℃,例如,为 75 至 125℃;或在可替换的实施方式中,为 85 至 125℃ ;或在可替换的实施方式中,为 90 至 120℃。聚酯组合物的数均分子量为 6,000 至 20,000 道尔顿,例如,为 8,000 至 20,000 道尔顿 ;或在可替换的实施方式中,为 8,000 至 18,000 道尔顿 ;或在可替换的实施方式中,为 8,000 至 15,000 道尔顿。聚酯组合物的羟值为 4 至 18,例如,为 5 至 18,或在可替换的实施方式中,为 7 至 15mgKOH/g。

[0022] 在制备聚酯组合物的方法中,使一种或多种多酸(其包含总重量为至少 50 重量%的一种或多种芳族二酸)和一种或多种多元醇(其包含总重量为至少 40 重量%的 1,4- 环己烷二甲醇和 2,2,4,4- 四甲基环丁烷二醇)在热量的存在下彼此接触 ;由此形成本发明聚酯组合物,其中所述聚酯组合物的玻璃化转变温度为 70 至 125℃,数均分子量为 6,000 至 20,000 道尔顿,羟值为 4 至 18mgKOH/g。缩聚反应步骤可以通过本领域技术人员公知的任何常规方法完成。

[0023] 本发明聚酯组合物可以通过常规缩聚技术制备,例如描述于以下的那些 :Zeno W.Wicks, Jr, Frank N.Jones, S.Peter.Pappas “Organic Coatings, Science and Technology,” pp 246-257(John Wiley&Sons,1999, second edition) 以及其中的参考文献,或 Houben-Weyl,“Methoden der Organischen Chemie, Band E20, Makromolekulare Soffe,Polyester”pp 1405-1429.(Georg Thieme Verlag,Stuttgart 1987) 以及其中的参考文献。在一种实施方式中,将二醇或多元醇和二羧酸或多羧酸组分装入常规聚合容器中,使其在约 150℃至 280℃反应几小时。任选地,酯化催化剂可以用于减少反应时间。可优选使用两步法以得到 OH 官能的聚酯。在一种实施方式中,首先制备羧基官能的聚酯,然后其在之后的步骤中与多元醇如二醇反应,以形成具有羟基官能度的聚酯。

[0024] 溶液混合物

[0025] 可以将本发明的聚酯组合物配制成一种或多种溶液混合物。这样的溶液混合物包含一种或多种本发明聚酯组合物和一种或多种溶剂。这样的溶剂包括但不限于,烃溶剂,例如甲苯,二甲苯,己烷,庚烷,乙苯,Aromatic 100(购自 ExxonMobil Chemical Company),Aromatic 150(购自 ExxonMobil Chemical Company),石油溶剂油 (white spirits) 和 / 或其混合物 ;含氧溶剂,例如烷基酯,酮,二醇,二醇醚,2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇单异丁酸酯,醇,二醇醚酯,矿物油精,和 / 或其组合。这样的溶液混合物可以包含 25 至 80 重量%的一种或多种溶剂,基于溶液混合物的重量。这样的溶液混合物可以包含 20 至 75 重量%的一种或多种聚酯组合物,基于溶液混合物的重量。可以将一种或多种溶液混合物配制成一种或多种如下所述的涂料组合物。

[0026] 含水分散体

[0027] 可以将本发明的聚酯组合物配制成一种或多种含水分散体。这样的含水分散体可以包含一种或多种本发明聚酯组合物和一种或多种稳定剂在水和任选的一种或多种中和剂的存在下的熔融捏合产物。在可替换的实施方式中,可以将本发明聚酯组合物配制成分散体,而无需熔融捏合装置,但条件是将本发明聚酯组合物改性成本申请所述的自分散的聚酯组合物。可以将一种或多种含水分散体配制成上述一种或多种涂料组合物。

[0028] 含水分散体包含 10 至 75 重量%的固体内容物，基于分散体的重量，例如，为 35 至 75 重量% ；或在可替换的实施方式中，为 35 至 65 重量%。

[0029] 含水分散体包含 50 至 99 重量%的一种或多种本发明聚酯组合物，基于含水分散体的固体内容物的总重量。

[0030] 含水分散体可以包含流体介质中的溶剂以及助溶剂。

[0031] 在另一种实施方式中，可以通过可共聚的烯键式不饱和单体在本发明聚酯组合物的存在下的原位聚合反应将本发明聚酯组合物改性以形成可自分散的聚酯丙烯酸酯。实例包括烯键式不饱和单官能或多官能酸、烯键式不饱和单官能或多官能酸酯、酰胺、腈以及乙烯基单体和乙烯基酯与聚酯在反应流体存在或不存在的情况下根据本领域技术人员已知的适当方法的反应。

[0032] 在另一种实施方式中，可以通过与环氧树脂的反应改性本发明聚酯组合物以形成聚酯环氧树脂嵌段混杂共聚物。用于制备稳定剂的适宜的环氧树脂可以根据本领域技术人员熟知的常规过程通过使聚环氧化物与适宜的多亲核试剂反应获得。适宜的环氧化物包括但不限于，缩水甘油醚、和其它包含环氧基团的分子。适宜的多亲核试剂包括但不限于，多元酚、和聚酚、聚硫醇、脂族聚醇或多元酸或多胺。示例性的适宜的环氧化物，例如，包括但不限于，每个多缩水甘油醚分子包含至少两个缩水甘油醚基团的缩水甘油醚（例如至少二缩水甘油醚）与多元酚中包含至少两个羟基基团的多元酚（如，至少二元酚或二酚）在常规催化剂的存在下在升高的温度在溶剂存在或不存在的情况下反应。另一类环氧树脂可以根据本领域技术人员熟知的常规过程通过下述步骤获得 ：使例如每个多缩水甘油醚分子包含至少两个缩水甘油醚基团的多缩水甘油醚（例如至少二缩水甘油醚）与每个多元酸分子包含至少两个羧基基团的多元酸（例如至少二元的多羧酸）在常规催化剂的存在下在升高的温度在溶剂存在或不存在的情况下反应。所得聚酯环氧嵌段共聚物也可以根据本领域技术人员已知的适当方法通过与丙烯酸类单体的反应改性以形成水可分散的聚合物。

[0033] 含水分散体的稳定剂组分

[0034] 含水分散体可以包含至少一种或多种稳定剂以促进形成稳定的分散体。含水分散体包含至多 100 重量%的一种或多种稳定剂，基于分散体的固体内容物的总重量。本申请包括并公开了 1 至 100 重量%的所有单个数值和子范围 ；例如，该重量百分比可以为从下限值 1 重量%、3 重量%、5 重量%、10 重量%到上限值 15 重量%、25 重量%、35 重量%、45 重量%、50 重量%、75 重量%、85 重量%、95 重量%、或 100 重量%。例如，分散体可以包含 1 至 25 重量%的一种或多种稳定剂 ；或在可替换的实施方式中，为 1 至 35 重量%的一种或多种稳定剂 ；或在可替换的实施方式中，为 1 至 40 重量%的一种或多种稳定剂 ；或在可替换的实施方式中，为 1 至 45 重量%的一种或多种稳定剂 ；或在可替换的实施方式中，为 1 至 65 重量%的一种或多种稳定剂 ；或在可替换的实施方式中，为 1 至 75 重量%的一种或多种稳定剂 ；或在可替换的实施方式中，为 1 至 85 重量%的一种或多种稳定剂 ；或在可替换的实施方式中，为 1 至 100 重量%的一种或多种稳定剂，基于分散体的固体内容物的总重量。在一种实施方式中，本发明聚酯组合物是可自分散的 ；因此，含水分散体可以包含至多 100 重量%的可自分散的聚酯组合物，其也可以用作稳定剂，基于分散体的固体内容物的总重量。当本发明的聚酯不是可自分散的时，含水分散体包含小于 50 重量%的一种或多种稳定剂，基于分散体的固体内容物的总重量。

[0035] 在一种实施方式中，稳定剂是下述第二聚酯：(i) 其具有羧酸基团且酸值等于或大于 15，例如等于或大于 20，基于第二聚酯的固体内容物；或 (ii) 能够为自分散的磺基聚酯。

[0036] 这样的第二聚酯可以是上述本发明聚酯组合物，条件是本发明聚酯组合物 (i) 其具有羧酸基团且酸值等于或大于 15，例如等于或大于 20，基于本发明聚酯组合物的固体内容物；或 (ii) 能够自分散。

[0037] 羧化的第二聚酯是高酸性的、水可分散的、亲水的聚酯，其用作使本发明聚酯组合物分散的主稳定剂。羧化的第二聚酯的酸值通常为大于或等于 15mg KOH/g（基于树脂固体），例如为 20 至 80mg KOH/g（基于树脂固体）。高酸性稳定的聚酯也可以具有羟基官能度，但不是必需的。优选地，高酸性稳定的聚酯的 OH 值为至少 2mg KOH/g（基于树脂固体），优选为 5mg KOH/g 或更大，最优选为 20mg KOH/g 或更大。高酸性稳定的聚酯可以通过常规缩聚技术制备，例如描述于以下的那些：Zeno W.Wicks，Jr，Frank N.Jones，S.Peter.Pappas“Organic Coatings，Science and Technology，”pp 246-257(John Wiley&Sons，1999，second edition) 以及其中的参考文献，或 Houben-Weyl，“Methoden der Organischen Chemie，Band E20，Makromolekulare Soffe，Polyester”pp 1405-1429.(Georg Thieme Verlag，Stuttgart 1987) 以及其中的参考文献。在一种实施方式中，将二醇或多元醇和二羧酸或多羧酸组分装入常规聚合容器中，使其在约 150℃至 280℃反应几小时。任选地，酯化催化剂可以用于减少反应时间。可优选使用两步法以得到羧基官能的聚酯。在一种实施方式中，首先制备 OH 官能的聚酯，由此如果有的话只有极少的游离羧酸和 / 或羧酸酯官能度，然后其在之后的步骤中与环状二羧酸酐在开环反应和单酯形成反应中反应，然后形成游离羧酸和 / 或羧酸酯基团。设计第一步的树脂中过量的 OH 官能度的方式使得在与多酸官能的分子反应之后，最终树脂将提供羧基封端的聚酯树脂，其中酸值通常等于或大于 15mg KOH/g（基于树脂固体），例如为 20 至 80mg KOH/g（基于树脂固体）。

[0038] 高酸性稳定的聚酯的羧酸组分可以包含一种或多种 COOH 官能度为至少 2 的脂族、脂环族、芳脂族、和 / 或芳族羧酸，或它们的酸酐。可用于形成高酸性稳定的聚酯的适宜和典型的二羧酸或多羧酸或它们相应的烷基酯包括但不限于，饱和以及不饱和的二羧酸，例如但不限于，马来酸，马来酸酐，丙二酸，富马酸，琥珀酸，琥珀酸酐，戊二酸，己二酸，2- 甲基 -1,6- 己酸，庚二酸，辛二酸，十二烷二酸，邻苯二甲酸，邻苯二甲酸酐，5- 叔丁基间苯二甲酸，四氢邻苯二甲酸酐，六氢邻苯二甲酸，六氢邻苯二甲酸酐，桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐，壬二酸，富马酸，癸二酸，四氯邻苯二甲酸酐，氯桥酸，间苯二甲酸，偏苯三甲酸酐，对苯二甲酸，萘二甲酸，环己烷二甲酸，及其混合物。

[0039] 高酸性稳定的聚酯的二醇组分可以是乙二醇，二甘醇，三甘醇和 / 或高级聚乙二醇，丙二醇，一缩二丙二醇，二缩三丙二醇和 / 或高级聚丙二醇，1,3- 丙二醇，1,4- 丁二醇和其它丁二醇，1,5- 戊二醇和 / 或其它戊二醇，己二醇，环己二醇，癸二醇，和 / 或十二烷二醇，甘油，三羟甲基丙烷，三羟甲基乙烷，新戊二醇，季戊四醇，环己烷二甲醇，分子量为约 500 或更小的聚乙二醇或聚丙二醇，二季戊四醇，1,3- 亚丁基 - 乙基丙二醇，2- 甲基 -1,3- 丙二醇，1,4- 苄基二甲醇，2,4- 二甲基 -2- 乙基己烷 -1,3- 二醇，异丙叉二（对 - 亚苯基 - 氧基丙醇 -2)，及其混合物。在一些实施方式中，脂族二醇可以包含 2 至 8 个碳原子，例如 1,3- 环己烷二甲醇，1,4- 环己烷二甲醇（或 1,3 环己烷二甲醇和 1,4 环己烷二甲醇的混合物，可

以为顺式或反式），2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇（可以为顺式的、反式的、或其混合物），4,4’ - 二羟基 -2,2’ - 二苯基丙烷或其混合物。

[0040] 在另一种实施方式中，稳定剂是包含无需借助于中和剂即可直接分散在热水中的磺基聚酯的第二聚酯。磺基聚酯基本上由以下组成：(a) 包含一种或多种磺基单体的二羧酸组分，(b) 二醇组分，其由通常用于制造聚酯的一种或多种二醇组成，包括但不限于二甘醇，1,4- 环己烷二甲醇（顺式或反式），1,3- 环己烷二甲醇（顺式或反式），及其混合物。适宜的磺基单体包括但不限于 5- 钠代磺基间苯二甲酸二甲酯 (dimethyl-5-sodiosulfoisophthalate)，和 5- 钠代磺基间苯二甲酸。二羧酸组分通常也包含一种或多种用于制备聚酯的常规二羧酸，包括但不限于，例如，间苯二甲酸。磺基聚酯的玻璃化转变温度 (Tg) 通常为 20-60℃。

[0041] 用于本发明的磺基聚酯描述于 U.S. 3,546,008 ；U.S. 4,340,519 ；U.S. 3,734,874 ；U.S. 3,779,993 ；和 U.S. 4,233,196，其中涉及公开这些磺基聚酯的参考文献通过参考并入本申请。有用的磺基聚酯购自 Eastman Chemical，例如，Eastman AQ29，Eastman AQ38，和 Eastman AQ55。这种适宜的磺基聚酯通常是预中和的。

[0042] 必须选择稳定剂（第二聚酯）的组成，使得其表现出与本发明聚酯组合物良好的相容性。

[0043] 在选择的实施方式中，稳定剂包括表面活性剂。可用的其它稳定剂包括但不限于，具有 12 至 60 个碳原子的长链脂肪酸、脂肪酸盐、或脂肪酸烷基酯。在其它实施方式中，长链脂肪酸或脂肪酸盐可以具有 12 至 40 个碳原子。

[0044] 可用于本发明实践的另外的稳定剂包括但不限于，阳离子表面活性剂，阴离子表面活性剂，或非离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的实例包括但不限于，磺酸盐、羧酸盐、和磷酸盐。阳离子表面活性剂的实例包括但不限于季胺。非离子表面活性剂的实例包括但不限于包含环氧乙烷的嵌段共聚物和有机硅表面活性剂。用于本发明实践的稳定剂可以是外部表面活性剂或内部表面活性剂。外部表面活性剂是在分散体制备中不发生化学反应结合进基础聚合物中的表面活性剂。用于本申请的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十二烷基磺酸盐。内部表面活性剂是在分散体制备中会发生化学反应结合进基础聚合物中的表面活性剂。用于本申请的内部表面活性剂的实例包括 2,2- 二羟甲基丙酸及其盐。YMER N-120 是可商购自 Perstorp 的示例性的内部表面活性剂。可用于本发明的实践的另外的表面活性剂包括阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、或其组合。各种可商购的表面活性剂可以用于本申请公开的实施方式，这包括：OP-100（硬脂酸钠），OPK-1000（硬脂酸钾），和 OPK-181（油酸钾），各购自 RTD Hallstar ；UNICID 350，购自 Baker Petrolite ；DISPONIL FES 77-IS，DISPONIL TA-430，Disponil FES-32，和 Diponil FES-993，各购自 Cognis ；RHODAPEX CO-436，SOPROPHOR 4D384，3D-33，和 796/P，RHODACAL BX-78 和 LDS-22，RHODAFAC RE-610，和 RM-710，和 SUPRAGIL MNS/90，各购自 Rhodia ；和 TRITON QS-15，TRITON W-30，DOWFAX 2A1，DOWFAX 3B2，DOWFAX 8390，DOWFAX C6L，TRITON X-200，TRITON XN-45S，TRITON H-55，TRITON GR-5M，TRITON BG-10，和 TRITON CG-110，各购自 The Dow Chemical Company，Midland，Michigan，和 ESPERSE 等级 E-100，E-506，E-328，E-355，和 E-600，各购自 Ethox Chemicals，LLC。

[0045] 可使用的另外的稳定剂是由以下组成的溶液或悬浮液聚合物：烯键式不饱和单体

例如丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸和它们的 (C_1-C_{30}) 酯或酰胺 ;丙烯酰胺 / 甲基丙烯酰胺和它们的 N- 取代的衍生物 ;丙烯腈 ;苯乙烯和取代的苯乙烯衍生物。

[0046] 示例性的聚合物稳定剂包括但不限于,两性共聚物组合物,该共聚物包括以下物质的反应产物 (i)5 至 95wt. %的一种或多种亲水单体和 (ii)5 至 95wt. %的一种或多种可共聚的烯键式不饱和疏水单体。这些物质特别是当中和时是可溶于水或可乳化的,并且可以用作胶体稳定剂。示例性的稳定剂例如,包括但不限于,丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸月桂酯。

[0047] 适宜制备两性共聚物组合物的代表性非离子、可溶于水的单体包括但不限于,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,甲基丙烯酸羟基乙酯,丙烯酸羟基乙酯,丙烯酸羟基丙酯,甲基丙烯酸羟基丙酯,叔丁基丙烯酰胺,N- 羟甲基丙烯酰胺,(甲基)丙烯酸烷基酯如(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸乙酯,乙烯基单体如乙烯、苯乙烯、二乙烯基苯、二 - 异丁基乙烯、乙酸乙烯基酯和 N- 乙烯基吡咯烷酮,和烯丙基单体如(甲基)丙烯酸烯丙基酯。

[0048] 适宜制备两性共聚物组合物的代表性阳离子、可溶于水的单体包括但不限于,胺官能化的单体的季铵盐,胺官能化的单体如丙烯酰胺,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,N- 羟甲基丙烯酰胺,(甲基)丙烯酸乙基酯三丁基铵 (TBAEMA),DMAEMA,DMAPMAM,二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC),甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵 (MAPTAC),丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵 (APTAC),N- 乙烯基吡咯烷酮,乙烯基咪唑,聚季铵 (polyquaternium)-11 和聚季铵 -4。

[0049] 适宜制备两性共聚物组合物的“阴离子”或“含酸单体”包括但不限于,包含羧酸基团、膦酸基团、次膦酸基团、亚磺酸基团和磺酸基团的烯键式不饱和单体。适宜的实例包括(甲基)丙烯酸、马来酸、琥珀酸、衣康酸、乙烯基膦酸和乙烯基磺酸。

[0050] 在可替换的实施方式中,一种或多种稳定剂可以基于树脂例如聚酯、环氧树脂、聚酰胺树脂来使用,这些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。

[0051] 作为稳定剂的聚酯丙烯酸酯可以经由可共聚的烯键式不饱和单体在聚酯存在下的原位聚合反应形成。实例包括烯键式不饱和单官能或多官能的酸、烯键式不饱和单官能或多官能的酸酯、酰胺、腈以及乙烯基单体和乙烯基酯与聚酯在反应液体存在或不存在的情况下反应。溶剂中的聚酯丙烯酸酯可以根据本领域技术人员已知的适当方法干燥。

[0052] 用于制备稳定剂的适宜的环氧树脂可以根据本领域技术人员熟知的常规过程通过使聚环氧化物与适宜的多亲核试剂反应获得。适宜的环氧化物包括但不限于,缩水甘油醚、和其它包含环氧基团的分子。适宜的多亲核试剂包括但不限于,多元酚、和聚酚、聚硫醇、脂族多元醇或多元酸或多胺。示例性的适宜的环氧化物,例如,包括但不限于,每个多缩水甘油醚分子包含至少两个缩水甘油醚基团的缩水甘油醚(例如至少二缩水甘油醚)与多元酚中包含至少两个羟基基团的多元酚(如,至少二元酚或二酚)在常规催化剂的存在下在升高的温度在溶剂存在或不存在的情况下反应。另一类环氧树脂可以根据本领域技术人员熟知的常规过程通过下述步骤获得 :使例如每个多缩水甘油醚分子包含至少两个缩水甘

油醚基团的多缩水甘油醚（例如至少二缩水甘油醚）与每个多元酸分子包含至少两个羧基基团的多元酸（例如至少二元的多羧酸）在常规催化剂的存在下在升高的温度在溶剂存在或不存在的情况下反应。

[0053] 用于制备稳定剂的环氧丙烯酸酯可以经由可共聚的烯键式不饱和单体在环氧树脂存在下的原位聚合反应形成。实例包括但不限于，烯键式不饱和单官能或多官能的酸、烯键式不饱和单官能或多官能的酸酯、酰胺、腈以及乙烯基单体和乙烯基酯与环氧树脂在反应液体存在或不存在的情况下反应。可替换地，聚合酸官能的丙烯酸类树脂可以与环氧树脂在适宜催化剂的存在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技术人员已知的适当方法干燥。在一种实施方式中，表面活性剂可以包含酸官能化的聚酯和环氧树脂的反应产物。

[0054] 在一种实施方式中，可以通过可共聚的烯键式不饱和单体在本发明聚酯组合物的存在下的原位聚合反应将本发明聚酯组合物改性以形成可自分散的聚酯丙烯酸酯。实例包括烯键式不饱和单官能或多官能酸、烯键式不饱和单官能或多官能酸酯、酰胺、腈以及乙烯基单体和乙烯基酯与聚酯在反应流体存在或不存在的情况下根据本领域技术人员已知的适当方法的反应。

[0055] 中和剂

[0056] 本发明聚酯组合物、稳定剂以及改性的聚酯丙烯酸酯和 / 或聚酯环氧共聚物丙烯酸酯可以用中和剂来部分中和或完全中和。在某些实施方式中，以摩尔计，稳定剂的中和可以为 30 至 250％；或在可替换的实施方式中，以摩尔计，稳定剂中和可以为 50 至 200％；或在可替换的实施方式中，以摩尔计，稳定剂中和可以为 50 至 150％；或在可替换的实施方式中，以摩尔计，稳定剂中和可以为 50 至 120％。例如，中和剂可以是碱，如氢氧化铵、氢氧化钠、或氢氧化钾。例如，其它中和剂可以包括氢氧化锂或氢氧化钠。在另一种可替换的实施方式中，中和剂可以，例如，是碳酸盐。在另一种可替换的实施方式中，中和剂可以，例如，是任何胺，如单乙醇胺、或 2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇 (AMP)。用于本申请公开的实施方式的胺可以包括二乙醇胺，三乙醇胺，和 TRIS AMINO™（各购自 Angus），NEUTROL™ TE（购自 BASF），以及三异丙醇胺，二异丙醇胺，和 N,N- 二甲基乙醇胺（各购自 The Dow Chemical Company，Midland，MI）。其它有用的胺可以包括氨，单甲胺，二甲胺，三甲胺，单乙胺，二乙胺，三乙胺，单正丙胺，丁胺，二丁胺，三丁胺，二甲基苄胺，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，1,2- 二氨基丙烷，三（羟基甲基）- 氨基甲烷，乙二胺 N,N,N’N’- 四 (2- 羟基丙基）乙二胺，N,N,N’,N’ 四甲基丙二胺，3- 甲氧基丙胺，亚氨基二 - 丙胺等。在一些实施方式中，可以使用胺的混合物或胺和其它表面活性剂的混合物。在一种实施方式中，中和剂可以是聚合胺，例如二亚乙基三胺。本领域普通技术人员将知道，对适当的中和剂的选择取决于所配制的特定组合物，并且知道这样的选择是在本领域普通技术人员知识范围之内的。在一种实施方式中，沸点低于 250℃的胺可以用作中和剂。

[0057] 流体介质

[0058] 含水分散体还包含流体介质。流体介质是水。含水分散体包含 25 至 90 重量％的水，基于分散体的重量；例如，分散体包含 25 至 85 重量％的水，基于分散体的重量；或在可替换的实施方式中包含 35 至 75 重量％的水，基于分散体的重量；或在可替换的实施方式中

包含 40 至 75 重量%的水，基于分散体的重量；或在可替换的实施方式中包含 40 至 65 重量%的水，基于分散体的重量。可以优选地控制分散体的水含量，由此固体内容物为 10 至 75 重量%，基于分散体的重量。例如，分散体包含 20 至 70 重量%的固体内容物，基于分散体的重量；或在可替换的实施方式中包含 25 至 70 重量%的固体内容物，基于分散体的重量；或在可替换的实施方式中包含 35 至 70 重量%的固体内容物，基于分散体的重量；或在可替换的实施方式中包含 35 至 65 重量%的固体内容物，基于分散体的重量；或在可替换的实施方式中包含 40 至 70 重量%的固体内容物，基于分散体的重量；或在可替换的实施方式中包含 40 至 65 重量%的固体内容物，基于分散体的重量；或在可替换的实施方式中包含 45 至 65 重量%的固体内容物，基于分散体的重量；或在可替换的实施方式中包含 50 至 70 重量%的固体内容物，基于分散体的重量。

[0059] 形成含水分散体

[0060] 含水分散体可以通过任何数目的本领域技术人员已知的方法形成。分散设备可以间歇、半间歇、或连续的模式操作。混合机的实例包括转子 - 定子混合机、微型流化器、高压均化器、超声装置、碰撞射流装置、Cowles™ 桨叶、行星式混合机、和熔融捏合装置例如挤出机。

[0061] 在一种实施方式中，将本发明聚酯组合物、一种或多种稳定剂与水和任选的一种或多种中和剂（例如氨、氢氧化钾、胺、或其中两种或更多种的组合）在挤出机中熔融捏合从而形成分散体。在一些实施方式中，首先将分散体稀释至包含 1 至 20 重量%（如，1 至 5 重量%或 1 至 3 重量%）的水，然后进一步稀释至包含 15 至 90 重量%的水，基于分散体的重量。在一种实施方式中，进一步的稀释可以经溶剂完成。在一种实施方式中，分散体不含任何溶剂。

[0062] 可以使用任何本领域已知的熔融捏合方法。在一些实施方式中，使用捏合机、BANBURY® 混合机、单螺杆挤出机、或多螺杆挤出机例如双螺杆挤出机、与转子定子混合机联用的熔体泵。制备根据本发明的分散体的方法没有特别限制。例如，在某些实施方式中，挤出机例如双螺杆挤出机可以与背压式调节器、熔体泵、或齿轮泵联用。示例性的实施方式也提供碱容器和原始水容器，所述两者各自包括泵。所需量的碱和原始水分别由碱容器和原始水容器提供。可以使用任何适宜的泵，在一些实施方式中，在预热器中预加热碱和原始水。

[0063] 一种或多种呈例如粒料、粉末、或薄片形式的本发明聚酯组合物从进料器进料到挤出机的入口，其中树脂在该挤出机中熔融。一种或多种另外的组分可以任选地与一种或多种本发明聚酯组合物同时经进料器进料到挤出机中；或在可替换的实施方式中，可以将一种或多种另外的组分混配进一种或多种本发明聚酯组合物，然后经进料器进料到挤出机中。在可替换的实施方式中，可以任选地进一步将一种或多种另外的组分经乳化区之前的入口计量到包含一种或多种本发明聚酯组合物的熔融混配物中。在一些实施方式中，将稳定剂通过并且与一种或多种本发明聚酯组合物一起添加到一种或多种本发明聚酯组合物中，在其它实施方式中，将稳定剂单独供入到双螺杆挤出机中。然后将树脂熔体从挤出机的混合和传送区域递送至挤出机的乳化区域，在乳化区域通过入口添加来自水和碱容器的初始量的水和碱。在一些实施方式中，可以向该水流中额外地或者排他地添加稳定剂。在一些实施方式中，可以经水入口添加使用来自挤出机的稀释和冷却区域中的水容器的另外的

稀释水。通常，在冷却区域中将分散体稀释至含有至少 30wt％的水。而且，可以将稀释的混合物稀释任何次，直至达到所需的稀释水平。在一些实施方式中，通过使用适当的热交换器在离开挤出机之后进一步冷却分散体。在其它实施方式中，不将水添加到双螺杆挤出机中，而是在熔体已经从挤出机离开之后，将水添加到包含树脂熔体的流中。以此种方式，消除了挤出机中积累的蒸汽压，并且分散体在二级混合装置例如转子定子混合机中形成。

[0064] 在另一种实施方式中，含水分散体可以在不使用熔融捏合挤出机的情况下在连续高剪切混合机中形成。在该实施方式中，将包含一种或多种液体或熔融本发明聚酯组合物的第一流从适宜的液体泵例如注射泵、齿轮泵、或螺杆泵 (progressive cavity pump) 提供到连续高剪切混合机中。第一流流动通过第一管道并且连续地与第二流（其包含流动通过第二管道的连续液相）合并。第一和第二流在稳定剂与任选的中和剂的存在下合并进分散机中。这些试剂可以添加到第一流或第二流中，或者作为单独的流。包含水的第三流可以在分散机的下游添加。可以调节各流的流动速率，从而得到具有所需含量聚合物相和百分比固含量的分散体。分散机可以是连续内嵌混合机中的任一种，所述混合机例如 IKA 高剪切混合机、Oakes 转子定子混合机、Ross 混合机、Silverson 混合机、或离心泵。分散机的 rpm 设定值可以用于帮助控制在分散体中的分散的疏水相的粒度。可以加热该系统从而提供适合泵送的粘度。蒸汽形成通过使用接近工艺出口的背压调节器、齿轮泵、计量泵、或其它适宜的装置控制压力而减少。在一些实施方式中，通过使用适当的热交换器在离开分散机之后进一步冷却分散体。

[0065] 在另一种实施方式中，含水分散体可以在间歇或半间歇高剪切混合机中形成，其中混合机可以，例如置于加压釜内部从而例如减少蒸汽形成。在加工过程中从釜中移除全部或至少一部分分散体，并任选地通过使用适当的热交换器而冷却。

[0066] 涂料组合物

[0067] 可以将本发明的聚酯组合物配制成一种或多种涂料组合物。这样的涂料组合物包括本发明聚酯组合物或其衍生物和一种或多种交联剂。涂料组合物可以包含至少 50 重量％的一种或多种聚酯组合物或其衍生物，基于涂料组合物的固体内容物，例如，为 50 至 95 重量％；或在可替换的实施方式中，为 60 至 95 重量％。涂料组合物可以包含至多 50 重量％的一种或多种交联剂，基于涂料组合物的固体内容物，例如，为 5 至 50 重量％；或在可替换的实施方式中，为 10 至 40 重量％。涂料组合物可以源自包含一种或多种本发明聚酯组合物的含水分散体或溶液混合物。

[0068] 另外的涂料组合物组分

[0069] 可以任选地将本发明的涂料组合物与以下物质共混：一种或多种含水粘合剂组合物，例如丙烯酸类胶乳，乙烯基丙烯酸类胶乳，苯乙烯丙烯酸类胶乳，乙酸乙烯基酯乙烯胶乳，环氧分散体，聚酯分散体，聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚酯分散体，聚氨酯分散体，醇酸树脂分散体，聚烯烃分散体，及其组合；或基于溶剂的丙烯酸类、乙烯基丙烯酸类、苯乙烯丙烯酸类、乙酸乙烯基酯乙烯、环氧树脂、聚氨酯、聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚酯、醇酸树脂、聚烯烃聚合物组合物，任选的一种或多种填料；任选的一种或多种添加剂，例如催化剂、润湿剂、消泡剂、流动剂、脱模剂、增滑剂、抗粘连剂、掩饰硫着色的添加剂、颜料润湿 / 分散剂、抗沉淀剂、UV 稳定剂、粘合促进剂；任选的一种或多种润滑剂如脂肪酸酯蜡、基于硅的蜡、基于氟的蜡、聚乙烯或任何其它类似的聚烯烃蜡、巴西棕榈蜡、羊毛脂蜡等；任选的一种

或多种腐蚀抑制剂如铝、和锌；任选的一种或多种颜料，例如二氧化钛、硫酸钡、云母、碳酸钙、二氧化硅、氧化锌、磨碎玻璃、三水合铝、滑石、三氧化锑、飞灰、和粘土等；任选的一种或多种助溶剂，例如二醇、二醇醚、2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇单异丁酸酯、醇、矿物油精、芳族溶剂和苯甲酸酯等；任选的一种或多种分散剂，例如氨基醇、和多羧酸酯；任选的一种或多种表面活性剂；任选的一种或多种防腐剂，例如生物灭杀剂、防霉剂、杀真菌剂、除海藻剂、及其组合；任选的一种或多种增稠剂，例如基于纤维素类的增稠剂，例如羟基乙基纤维素、疏水改性的碱溶性乳液 (HASE 增稠剂，例如 UCAR POLYPHOBE TR-116) 和疏水改性的乙氧基化氨基甲酸酯增稠剂 (HEUR)；或任选的一种或多种另外的中和剂，例如氢氧化物、胺、氨、和碳酸盐；任选的一种或多种溶剂或聚结剂。

[0070] 而且，可以将本发明的涂料组合物与一种或多种分散体、乳液、悬浮液、胶体悬浮液等共混。

[0071] 例如，本发明的涂料组合物可以与聚氨酯分散体、醇酸树脂分散体、环氧分散体、聚烯烃分散体、乙酸乙烯基酯乳液、丙烯酸类乳液、乙酸乙烯基酯乙烯乳液和 / 或类似物共混。添加本申请所述的另外的组分可以作为制备本发明涂料组合物的方法的一部分实现，或者可以将另外的组分添加到例如包含本发明聚酯组合物的含水分散体或溶液混合物中。

[0072] 交联剂

[0073] 本发明的涂料组合物包含至少一种或多种交联剂以促进交联和 / 或任选的一种或多种催化剂以增加交联的速率。这样的催化剂通常是已知的，对适当的催化剂的选择通常取决于对交联剂的选择和对其它因素例如这种交联的条件的选择。这样的催化剂包括但不限于，根据交联剂的类型 - 强酸，弱酸或包含金属的化合物，例如十二烷基苯磺酸，对甲苯磺酸，二 - 壬基萘二磺酸，甲烷磺酸，磷酸或弱酸例如铵盐或磷盐或锡，铋，锆或铝螯合化合物。示例性的催化剂包括但不限于购自 King Industries 的 NACURE™、K-Kure™ 和 K-Kat™，购自 Cytec Industries 的 CYCAT™，和 / 或购自 Arkema Inc 的 FASCAT™。本发明的涂料组合物包含 0.5 至 50 重量％的一种或多种交联剂，基于分散体固含量的总重量。本申请包括并公开了 0.5 至 50 重量％的所有单个数值和子范围；例如，重量百分比可以为下限值 0.5 重量％、1 重量％、3 重量％、5 重量％、10 重量％、15 重量％、或 20 重量％至上限值 10 重量％、12 重量％、15 重量％、18 重量％、20 重量％、25 重量％、30 重量％、35 重量％、40 重量％、45 重量％、或 50 重量％。例如，本发明的涂料组合物可以包含 1 至 18 重量％的一种或多种交联剂；或在可替换的实施方式中，为 1 至 15 重量％的一种或多种交联剂；或在可替换的实施方式中，为 1 至 12 重量％的一种或多种交联剂；或在可替换的实施方式中，为 1 至 10 重量％的一种或多种交联剂；或在可替换的实施方式中，为 1 至 20 重量％的一种或多种交联剂；或在可替换的实施方式中，为 1 至 30 重量％的一种或多种交联剂；或在可替换的实施方式中，为 1 至 40 重量％的一种或多种交联剂；或在可替换的实施方式中，为 1 至 45 重量％的一种或多种交联剂；或在可替换的实施方式中，为 1 至 50 重量％的一种或多种交联剂，基于本发明涂料组合物的固体内容物的总重量。在选择的实施方式中，交联剂可以，例如，是酚醛树脂，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，甘脲甲醛树脂，酐树脂，含环氧基团的树脂，例如环氧树脂、含环氧基团的聚酯或丙烯酸类树脂和封闭或未封闭的异氰酸酯树脂，以及其两种或更多种的组合，条件是这些交联剂的组合是相容的。

[0074] 交联剂可以是下述化合物，该化合物与本发明涂料组合物配制物中包含的反应性官能团反应；从而促进它们的交联。这样的官能团可以存在于本发明聚酯组合物以及包含第二聚酯的稳定剂中。

[0075] 交联剂中的可交联的官能团是能够与本发明聚酯组合物或包含第二聚酯的稳定剂的反应性官能团反应的基团。例如，碳二酰亚胺基团、噁唑啉基团、异氰酸酯基团、环氧基团、羟甲基基团、醛基团、酸或酸酐基团、羟基基团、吖丙啶基基团或硅烷基团可以用于交联剂。

[0076] 使包含含水分散体的本发明涂料组合物中的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前述酸基团与含多价金属离子的物质例如氧化锌的反应实现的。

[0077] 分散体中包含的羧酸也可以在与多官能烯属不饱和物质在强酸催化下的反应中交联。多官能的碳酸盐也可以与羧酸反应从而得到酯连接基并释放二氧化碳。

[0078] 在可替换的实施方式中，交联可以经通过添加过氧化物引发的自由基交联而交联，或经过辐射如电子束而交联。

[0079] 关于可交联的官能团，一个或多个可交联的官能团可以存在于交联剂中。在可替换的实施方式中，两个或更多个可交联的官能团可以存在于单个分子中。

[0080] 具有上述可交联的官能团的交联剂可以是溶剂型物质或是在水中分散的或可在水中分散的或可溶于水的物质。在一种实施方式中，示例性的交联剂包括但不限于，含水的单体或聚合物质，该物质每分子包含两个或更多个噁唑啉基团、碳二酰亚胺基团、环氧基团、异氰酸酯基团、羟甲基基团等或这些基团中的几种。

[0081] 示例性的噁唑啉交联剂是在其分子中具有两个或更多个噁唑啉基团的含水聚合物，该物质可以通过使含噁唑啉基团的单体和按照需要的烯键式不饱和单体聚合而获得。可替换地，噁唑啉交联剂也可以通过腈基团和氨基乙醇基团之间的反应、羟基烷基酰胺基团的脱水反应等获得。

[0082] 具有两个或更多个碳二酰亚胺基团的交联剂可以由二异氰酸酯化合物通过二异氰酸酯化合物的缩合反应和伴随的脱羧反应制得。二异氰酸酯化合物的实例包括但不限于，1,5- 萘二异氰酸酯、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、己烷亚甲基二异氰酸酯、环己烷 -1,4- 二异氰酸酯、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、和四甲基二甲苯二异氰酸酯等。这些化合物也可以作为混合物使用。

[0083] 可以加入单官能的异氰酸酯以控制树脂分子的链长度，例如可以使用苯基异氰酸酯、甲苯基异氰酸酯、环己基异氰酸酯、二甲基苯基异氰酸酯、丁基异氰酸酯、和萘基异氰酸酯。

[0084] 二异氰酸酯物质可以部分地与具有羟基基团、亚氨基基团、氨基基团、羧基基团、巯基基团、环氧基团等的脂族化合物、脂环族化合物、或芳族化合物反应。

[0085] 在二异氰酸酯化合物的缩合反应和伴随的脱羧反应中，可以使用碳二酰亚胺催化剂。可用作这样的催化剂的是，例如，磷杂环戊烯氧化物 (phospholene oxides)，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、及其 3- 磷杂环戊烯异构体。

[0086] 为将含碳二酰亚胺基团的聚合物转化为含水聚合物，将亲水链段结合到含碳二酰亚胺基团的聚合物的分子结构中。例如，含碳二酰亚胺基团的含水聚合物可以通过提供包含可与异氰酸酯基团反应的官能团的亲水链段而获得。可用作亲水链段的是：二烷基氨基烷基胺的季铵盐（如，2- 二甲基氨基乙醇的季铵盐）；二烷基氨基烷基胺的季铵盐（如，3- 二甲基氨基 - 正丙胺）；具有至少一个反应性羟基基团的烷基磺酸盐（如，羟基丙烷磺酸钠）；末端封端有烷氧基基团的聚环氧乙烷或聚环氧丙烷和聚环氧丙烷（如，其末端位置封端有甲氧基基团或乙氧基基团的聚环氧乙烷）的混合物。

[0087] 作为包含环氧基团的含水交联剂，其实例包括山梨糖醇多缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、聚甘油多缩水甘油醚、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、和月桂醇环氧乙烷缩水甘油醚等。除了上述之外，作为实例而提及的是：可溶于水的环氧树脂，其通过使羧基化合物（通过聚环氧乙烷多元醇化合物和酸酐化合物之间的反应获得）和在其分子内具有两个或更多个环氧基团的环氧树脂反应获得；和可以自乳化的环氧树脂组合物，其通过将可溶于水的环氧树脂和在其分子内具有两个或更多个环氧基团的环氧树脂混合获得。这样的树脂可以例如以商业名称 XZ 92533.00、XZ 92598.00 和 XZ 92446.00 购自 The Dow Chemical Company，Midland，MI。酐化合物的实例包括但不特定地限于，优选为芳族酐如邻苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、和均苯四甲酸酐；和环状脂族酐，例如马来酸酐、琥珀酸酐、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、链烯基琥珀酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、和甲基六氢邻苯二甲酸酐。对于在其分子内具有两个或更多个环氧基团的环氧树脂没有限制，因此环氧官能度大于或等于 2 的所有已知的环氧树脂都可以使用。实例是由表氯醇和多羟基化合物获得的多缩水甘油醚，例如苯酚线型酚醛清漆、和甲酚线型酚醛清漆双酚 A、双酚 F、双酚 S、间苯二酚、对苯二酚或邻苯二酚；环氧烷烃 - 加成的双酚 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；和多羧酸例如己二酸、邻苯二甲酸、二聚酸等的多缩水甘油酯和多缩水甘油胺。

[0088] 包含异氰酸酯基团的含水交联剂是，例如：多异氰酸酯，主要包含选自下列中的至少一种：含异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯、含脲二酮 (urethodione) 基团的多异氰酸酯，含脲二酮基团 / 异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯，含氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯，含脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯，含缩二脲基团的多异氰酸酯，含碳二酰亚胺基团的多异氰酸酯，和含脲二酮基团的多异氰酸酯，其各自包含 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯和 / 或异佛尔酮二异氰酸酯作为原料；和可自乳化的多异氰酸酯，其通过使具有至少一个活性氢基团（可以与异氰酸酯基团或包含至少三个聚 - 环氧乙烷单元的聚乙烯醚醇反应）的亲水表面活性剂与脂肪酸酯反应获得，其中脂肪酸和作为原料的含羟基化合物的碳原子数目的总和为 8 或更多，并且其具有至少一个可以与异氰酸酯基团反应的活性氢基团。除了上述之外，可以提及的是通过 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯和 / 或异佛尔酮二异氰酸酯和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团的多异氰酸酯，或通过这些二异氰酸酯化合物的脲基甲酸酯化反应、碳二酰亚胺化反应、脲二酮化反应、和缩二脲化反应获得的多异氰酸酯。

[0089] 含醛的适宜的交联剂的实例是酚醛树脂、氨基甲醛树脂或其组合。

[0090] 酚醛交联剂包括但不限于，醛与酚的反应产物。优选的醛非限制性地包括甲醛和乙醛。可以使用多种酚类，其例如但不限于苯酚、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 等及其组合。酸官能的酚也可以用于制备酚醛树脂。交联剂可以是未醚化的或用醇或多元醇醚化的。这些酚醛树脂可以是溶于溶剂的或可在水中自乳化的或可以通过使用胶体稳定剂例如聚乙烯醇来稳定化。

[0091] 氨基甲醛交联剂包括但不限于，醛与含氨基或酰胺基基团的分子的反应产物。示例性的醛包括但不限于，甲醛和乙醛。可以使用多种含氨基或酰胺基基团的分子，例如但不限于脲、三聚氰胺、苯并胍胺、乙酰胍胺、甘脲等。适宜的氨基交联剂包括三聚氰胺 - 甲醛树脂、脲 - 甲醛树脂、苯并胍胺 - 甲醛树脂、乙酰胍胺 - 甲醛树脂、甘脲 - 甲醛树脂。氨基甲醛树脂的羟甲基基团也可以用单羟基脂族醇（如甲醇和 / 或正丁醇）中的至少一种部分或完全醚化。这些氨基甲醛树脂可以是溶于溶剂的或可在水中自乳化的或可以通过使用胶体稳定剂例如聚乙烯醇来稳定化，所述胶体稳定剂可以用于使氨基甲醛分散体稳定。

[0092] 可溶于水或可在水中分散并且可针对本发明目的使用的可商购的氨基 - 甲醛树脂包括 Cymel™ 301、Cymel™ 303、Cymel™ 370、和 Cymel™ 373（全部为 Cytec Surface Specialties，Brussels，Belgium 的产品）。用于与氨基化合物反应形成树脂质物质的其它醛是巴豆醛，丙烯醛，或产生醛的化合物如六亚甲基 - 四胺、三聚乙醛等。

[0093] 包含含水分散体的本发明涂料组合物中的羧酸基团的另一类交联剂是可溶于水的羟基烷基酰胺交联剂，例如二 (N，N’- 二羟基乙基）己二酰胺等。这样的化合物可以商业名称 PRIMID™ 交联剂树脂商购自瑞士的 EMS-PRIMID，例如 PRIMID™ XL-522、PRIMID™ SF-4510 和 PRIMID™QM-1260。

[0094] 作为本发明涂料组合物配制工艺的一部分，可以将一种或多种交联剂添加到本发明涂料组合物中；或在可替换的实施方式中，可以将一种或多种交联剂作为它们配制工艺的一部分添加到包含本发明聚酯组合物的含水分散体或溶液混合物中。

[0095] 可以在配制工艺的任何阶段将一种或多种交联剂添加到溶剂型配制物中。

[0096] 在一种实施方式中，根据包含在涂布的容器内的食品或饮料的类型、和根据所需的涂料性质，有利的是将几种交联剂混合或者一些交联剂可能比另一些交联剂更适合。一些交联剂可能不适用于所有的应用。一些交联剂可能需要针对适当的固化添加催化剂。

[0097] 交联剂将有助于构建热固性网络体系，这可以通过与不包含交联剂的等同配制物相比较高的 MEK 双摩擦 (Double Rubs) 值说明。

[0098] 涂料应用和形成涂布的容器或闭合装置

[0099] 包含本发明聚酯的涂料组合物可以用在任何适当的基材上，所述基材包括但不限于金属，木材，塑料，皮革，玻璃，混凝土等。在一种实施方式中，包含本发明聚酯的涂料组合物可以用于形成涂料层。本发明的涂料组合物可以用于，例如，容器，例如罐、涂料应用、或闭合装置涂料应用。这种涂布的容器装置包括但不限于，罐例如饮料罐、食品罐；气溶胶容器例如用于非食品产品的那些，例如发胶、染发剂、或颜色喷漆；圆桶；小桶；提桶；装饰罐 (decorative tins)；敞开盘状物；管子，瓶，整体汽缸座等。涂布制品例如闭合装置包括但不限于，帽，盖如酸奶酪和黄油容器的基于薄铝箔的盖，或冠形塞子；玻璃瓶和瓶子的闭合装置例如滚搽式闭合装置，真空闭合装置，防盗闭合装置，罐闭合装置的易剥落盖，以及罐的易开端和常规端。罐可以是 2 部件罐或 3 部件罐。饮料罐包括但不限于，啤酒罐、碳酸软饮料罐、能量饮料罐、动力饮料罐、水罐、果汁罐、茶罐、咖啡罐、牛奶罐等。食品罐包括但不限于，蔬菜罐、水果罐、肉罐、汤罐、即食膳食罐、鱼罐、食用油罐、沙司罐等。这样的罐可以具

有任何形状；例如，这样的罐可以具有圆柱形状、立方体形状、球形、半球性、瓶状、伸长的立方体形状、浅的或高的形状、圆的或矩形的形状或任何其它适宜的形状。根据本发明的涂布的在制品例如容器装置可以经任何常规的方法形成。例如，涂布的容器装置可以经冲压、拉制、重拉制、壁熨烫、压弯、压突缘、压纹、凹陷 (debossing)、翻边、颈缩 (necking)、拉伸、吹制 - 拉伸和任何其它适宜的常规方法成型。这样的方法通常是本领域普通技术人员所知的。本发明涂料组合物可以，例如，施涂于基材例如金属片或金属箔，然后可以使涂布的基材成型为涂布的容器装置或涂布的闭合装置。在可替换的实施方式中，基材可以成型为容器装置或闭合装置，然后使容器装置或闭合装置涂布有一种或多种本发明涂料组合物以形成涂布的容器装置或涂布的闭合装置。本发明涂料组合物可以经任何方法施涂；例如，经辊涂、喷涂、粉末涂布、浸涂、电镀涂布、印刷、洗涂、流涂、帘涂来施涂。

[0100] 基材包括一种或多种金属，该金属包括但不限于铝和铝合金、电解镀锡冷轧低碳软钢（“ETP”）、电解铬 / 氧化铬涂布的冷轧低碳软钢 (ECCS)、和任何其它预处理的钢；或一种或多种聚合物，例如一种或多种聚烯烃，例如聚乙烯和 / 或聚丙烯。预处理可以包括但不限于，用磷酸、磷酸锆、磷酸铬等以及硅烷的处理，这针对例如初步防腐蚀保护和改善粘合性的原因。基材可以包括片材、带状物或圈。基材可以包括一个或多个层，并且各层的厚度可以为 0.01μm 至 2mm；例如，为 0.01μm 至 1.5mm；或在可替换的实施方式中，为 0.01μm 至 1mm；或在可替换的实施方式中，为 0.01μm 至 0.5mm；或在可替换的实施方式中为 0.01μm 至 0.2mm；或在可替换的实施方式中为 0.01μm 至 0.1mm，或在可替换的实施方式中为 0.01μm 至 100μm；或在可替换的实施方式中，为 0.01μm 至 50μm；或在可替换的实施方式中，为 1μm 至 50μm；或在可替换的实施方式中，为 1μm 至 15μm。基材可以预涂布有一种或多种预涂料组合物。这种预涂料组合物可以任选地进一步包括但不限于，一种或多种树脂粘合剂、一种或多种树脂交联剂、一种或多种溶剂、一种或多种添加剂、和一种或多种颜料。示例性的树脂粘合剂包括但不限于，环氧树脂、聚酯、包含有机溶胶 / 乙烯基物质的聚氯乙烯、酚类树脂、醇酸树脂、油性树脂、丙烯酸类树脂等。示例性的交联剂包括但不限于，酚醛树脂；氨基 - 甲醛树脂，包括但不限于脲 - 甲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、苯并胍胺 (benzoguanamine) 甲醛树脂；酐树脂，封闭的异氰酸酯树脂和含环氧基团的树脂，包括但不限于，环氧树脂、含环氧基团的聚酯、丙烯酸类树脂、乙烯基树脂等。示例性的溶剂和增稠剂包括但不限于，二醇醚，醇，芳族化合物例如芳族烃，石油溶剂油，支化的酮和酯。示例性的添加剂包括但不限于，催化剂、润滑剂、润湿剂、消泡剂、流动剂、脱模剂、增滑剂、抗粘连剂、掩饰硫着色的添加剂、颜料润湿 / 分散剂、抗沉淀剂、UV 稳定剂、粘合促进剂。颜料包括但不限于二氧化钛，氧化锌，氧化铝，锌和铝。基材也可以预涂布有一种或多种预涂布的层压组合物。这样的组合物可以，例如，包括聚乙烯、聚丙烯、或聚酯组合物，并且可以或作为膜经膜层压法或经熔融 - 挤出涂布法施涂于金属表面上。

[0101] 施涂于基材至少一个表面的本发明涂料组合物可以经任何常规的干燥方法干燥。这样的常规干燥方法包括但不限于，空气干燥、对流烘箱干燥、热空气干燥、和 / 或红外烘箱干燥。在干燥工艺过程中，一种或多种本发明聚酯组合物、稳定剂、或其组合（包括一种或多种交联剂）的交联可能发生。另外的固化可能通过辐射固化例如电子束固化发生。施涂于基材至少一个表面的一种或多种本发明涂料组合物可以在任何温度干燥；例如，其可以在等于或大于本发明聚酯组合物的熔点温度的温度干燥；或在可替换的实施方式中，

其可以在小于稳定剂的熔点的温度干燥。施涂于基材至少一个表面的一种或多种本发明涂料组合物可以在约 60° F(15.5℃) 至约 700° F(371℃) 的温度干燥小于约 40 分钟、例如小于 20 分钟、或小于 10 分钟、或小于 5 分钟、或小于 2 分钟、或小于 1 分钟、或小于 20 秒的期间。本申请包括并公开了约 60° F(15.5℃) 至约 700° F(371℃) 的所有单个数值和子范围 ;例如,施涂于基材至少一个表面的一种或多种本发明涂料组合物可以在约 60° F(15.5℃) 至约 500° F(260℃) 的温度干燥小于约 40 分钟、例如小于 20 分钟、或小于 10 分钟、或小于 5 分钟、或小于 2 分钟、或小于 1 分钟的期间,或在可替换的实施方式中,施涂于基材至少一个表面的一种或多种本发明涂料组合物可以在约 60° F(15.5℃) 至约 450° F(232.2℃) 的温度干燥小于约 40 分钟、例如小于 20 分钟、或小于 10 分钟、或小于 5 分钟、或小于 2 分钟、或小于 1 分钟的期间。可以将施涂于基材至少一个表面的一种或多种本发明涂料组合物的温度提升至等于或大于本发明聚酯组合物的熔点温度的温度,保持小于约 40 分钟的期间。本申请包括并公开了小于约 40 分钟的所有单个数值和子范围 ;例如,可以将该温度提升至等于或大于本发明聚酯组合物的熔点温度的温度,保持小于约 20 分钟的期间,或在可替换的实施方式中,可以将该温度提升至等于或大于本发明聚酯组合物的熔点温度的温度,保持小于约 5 分钟的期间,例如,保持约 0.5 至 300 秒的期间。在另一种可替换的实施方式中,可以将施涂于基材至少一个表面的一种或多种本发明涂料组合物的温度提升至小于本发明聚酯组合物的熔点温度的温度,保持小于 40 分钟的期间。本申请包括并公开了小于约 40 分钟的所有单个数值和子范围 ;例如,可以将该温度提升至小于本发明聚酯组合物的熔点温度的温度,保持小于约 20 分钟的期间,或在可替换的实施方式中,保持小于约 5 分钟的期间,或在另一种可替换的实施方式中保持约 0.5 至 300 秒的期间。

[0102] 涂布的基材可以进一步涂布有一种或多种常规的涂料组合物,或者可以将其层压至一个或多个其它的层。这样的常规涂料组合物通常是本领域普通技术人员已知的,并且它们可以包括但不限于,环氧树脂涂料组合物、基于丙烯酸酯的涂料组合物、和基于聚酯的涂料组合物。层压法是公知的,示例性的层压层可以包括但不限于,聚酯层压材料、基于聚烯烃的层压材料例如聚丙烯层压材料。

[0103] 作为一个或多个交联的涂布层,施涂于基材 (例如预涂布的基材) 至少一个表面的包含一种或多种本发明聚酯组合物的一种或多种本发明涂料组合物具有的甄馏 (retort) 前划格法附着力等级 (cross cut adhesion rating) 可以为至少 3B ;例如,4B 或 5B,根据 ASTM-D 3359-08 测量。作为一个或多个交联的涂布层,施涂于基材至少一个表面的包含一种或多种本发明聚酯组合物的一种或多种本发明涂料组合物具有的楔形弯曲通过等级 (wedge bend pass rating) 可以为至少 50%,例如,为至少 70%,或在可替换的实施方式中,为至少 80%,或在可替换的实施方式中,为至少 90%,经 Gardner “COVERALL”弯曲检测器 IG 1125 测量。

[0104] 实施例

[0105] 以下实施例说明本发明但不意在限制本发明的范围。

[0106] 本发明聚酯 1

[0107] 将 21.2 克 1,4- 环己烷二甲醇、26.0 克 1,3- 环己烷二甲醇、24.8 克 2,2,4,4- 四甲基环丁二醇、3.6 克三羟甲基乙烷、49.9 克对苯二甲酸二甲酯、二甲苯和催化剂 (各自为

0.1 重量%的二丁基氧化锡和单丁基氧化锡）添加到圆底烧瓶中。在温和氮气吹扫下在混合下，使用油浴将内容物加热至约 200℃。使反应器在油浴中放置约 19 小时，然后将浴温升至约 220℃并在该温度保持约 4 小时。然后将温度降至约 200℃，添加 42.8 克间苯二甲酸，将其混合约 45 分钟。然后将温度升至约 220℃并保持约 6 小时，然后升至约 240℃并保持约另外 3.5 小时。然后将温度降至约 220℃，向反应器施加温和的真空（小于 3.5mm Hg）。将真空和温度保持恒定约 2 小时。之后，从油浴中取出反应器，使其冷却至室温，分离所得聚酯，测定其物理性质。然后将聚酯溶解于溶剂共混物（1:1 甲苯 /PM 乙酸酯，基于重量），从而按约 40 重量%固体指标聚酯溶液。

[0108] 本发明聚酯 2

[0109] 按照与本发明聚酯 1 的制备方法相同的过程进行制备，所不同的是使用以下单体组成：60.1 克对苯二甲酸二甲酯，51.6 克间苯二甲酸，19.5 克 1,4- 环己烷二甲醇，23.9 克 1,3- 环己烷二甲醇，43.4 克 2,2,4,4- 四甲基环丁二醇和 2.4 克三羟甲基乙烷。

[0110] 本发明聚酯 3

[0111] 按照与本发明聚酯 1 的制备方法相同的过程进行制备，所不同的是使用以下单体组成：49.9 克对苯二甲酸二甲酯，42.8 克间苯二甲酸，16.2 克 1,4- 环己烷二甲醇，22.1 克 2- 丁基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇，36.0 克 2,2,4,4- 四甲基环丁二醇和 2.0 克三羟甲基乙烷。

[0112] 对比聚酯 1

[0113] 对比聚酯 1 是 Dynapol L952，其可商购自 Evonik。

[0114] 对比聚酯 2

[0115] 按照与本发明聚酯 1 的制备方法相同的过程进行制备，所不同的是使用以下单体组成：100.0 克对苯二甲酸二甲酯，85.5 克间苯二甲酸，83.3 克新戊二醇 (NPG) 和 37.4 克 1,4- 环己烷二甲醇。

[0116] 本发明涂料配制物 1-9：

[0117] 本发明涂料配制物 1-9(ICF 1-9) 根据表 1 中报告的配制物组分制备。ICF1-9 包括溶剂，本发明聚酯 1 或 2 或 3，交联剂和酸催化剂 (Nacure 5925)。交联剂是 Cymel 303、Cymel 1123 和 Phenodur VPR 1785，全部商购自 Cytec。使涂料在 200℃固化 10 分钟，测试它们的性质。涂料性质报告于表 2。由本发明涂料配制物 1-9（实施例 1-9）制备的本发明涂料显示了最好的以下性质的平衡：耐溶剂 (MEK) 性，挠性（楔形弯曲%通过）和耐乳酸甄馏性。

[0118] 表 1

[0119]

配制物	ICF-1	ICF-2	ICF-3	ICF-4	ICF-5	ICF-6	ICF-7	ICF-8	ICF-9
本发明聚酯 1 @ 40%固体	12.5	12.5	12.5	0	0	0	0	0	0
本发明聚酯 2 @ 40%固体	0	0	0	12.5	12.5	12.5	0	0	0
本发明聚酯 3 @ 40%固体	0	0	0	0	0	0	12.5	12.5	12.5
Cymel 303	2.15	0	0	2.15	0	0	2.15	0	0
Cymel 1123	0	2.15	0	0	2.15	0	0	2.15	0
Phenodur VPR1785	0	0	12.85	0	0	12.85	0	0	12.85
Nacure 5925	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
溶剂(PM 乙酸酯)	9.25	9.25	12.1	9.25	9.25	12.1	9.25	9.25	12.1

[0120] 表 2

[0121]

聚酯/配制物	Mn	Mw	Tg(°C)	OH#	MEK(DR)	楔形弯曲(%通过)	干燥附着力	Konig硬度(秒)	甄馏乳酸(121°C/30 min)		
									外观	发白	附着力
本发明聚酯1	9600	136000	96	16	--	--	--	--	--	--	--
ICF-1(实施例1)					200+	87	5B	174	好	4	4B
ICF-2(实施例2)					200+	93	5B	179	好	5	3B
ICF-3(实施例3)					200+	52	5B	189	好	5	4B
本发明聚酯2	9300	45000	108	7	--	--	--	--	--	--	--
ICF-4(实施例4)					200	80	5B	204	好	5	5B
ICF-5(实施例5)					200	90	5B	194	好	5	4B
ICF-6(实施例7)					95	53	4B	221	好	5	4B
本发明聚酯3	9600	42000	92	9							
ICF-7(实施例7)					200	84	5B	208	好	4	5B
ICF-8(实施例8)					125	92	5B	216	好	4	3B
ICF-9(实施例9)					100	40	5B	219	好	5	5B

[0122] 对比涂料配制物1-4：

[0123] 对比涂料配制物1-4(CCF 1-4)根据表3中报告的配制物组分制备。CCF1-4包括溶剂，对比聚酯1或2，交联剂和酸催化剂(Nacure 5925)。交联剂是Cymel 303、Cymel 1123

和 Phenodur VPR 1785，全部商购自 Cytec。使涂料在 200℃固化 10 分钟，测试它们的性质。涂料性质报告于表 4。对比涂料配制物 1-4（对比实施例 1-4）得到的涂料对于以下性质中的一种或多种具有差的性能：耐溶剂（MEK）性，挠性（楔形弯曲％通过）和耐乳酸甄馏性。

[0124] 表 3

[0125]

	CCF-1	CCF-2	CCF-3	CCF-4
对比聚酯 1@40％固体	12.5	12.5	12.5	0
对比聚酯 2@40％固体	0	0	0	12.5
Cymel 303	2.15		0	0
Cymel 1123	0	2.15	0	0
Phenodur VPR1785	0	0	12.85	
Nacure 5925	0.035	0.035	0.035	0.035
溶剂（PM 乙酸酯）	9.25	9.25	12.1	9.25

[0126] 表 4

[0127]

聚酯/配制物	Mn	Mw	Tg(°C)	OH#	MEK(DR)	楔形弯曲(%通过)	干燥附着力	Konig 硬度(秒)	甄馏乳酸(121°C/30 min)		
									外观	发白	附着力
对比聚酯 1	15400	33500	72	10	--	--	--	--	--	--	--
CCF-1(对比实施例 1)					70	84	5B	189	差	4	0B
CCF-2(对比实施例 2)					200	100	5B	183	好	5	0B

[0128]

CCF-3(对比实施例3)					110	25	5B	196	好	5	4B
对比聚酯2	9300	18300	68	1	--	--	--	--	--	--	--
CCF-4(对比实施例4)					15	11	5B	202	好	2	0B

[0129] 测试方法

[0130] 测试方法包括以下：

[0131] 在甄馏之前的划格法附着力（干燥附着力）

[0132] 划格法附着力根据 ASTM-D 3359-02 如下测量：通过带状物测试，方法 B. 使用 BYK 1.5mm 的 11 刀片划格法检测器测量附着力。该方法通过在膜中形成的切口上施用和移除 Scotch#410 双面胶带提供评价涂料膜与金属基材的附着力的过程。用手指平滑地将一片胶带的中心置于栅格之上以及栅格区域中，并使之就位。为确保与膜的良好接触，用木质压舌板紧紧地摩擦胶带。在施用 90±30 秒的期间中，通过抓住自由端并快速（并非猛拉）以尽可能接近 180 度的角度将其撕开将胶带移除。使用照明放大镜检查从基材或从之前的涂料上移除涂料的栅格区域。根据表 A 中的标准将附着力定级。

[0133] 在甄馏之后的划格法附着力

[0134] 除了在水甄馏暴露之前在干燥的板上测试划格法附着力之外，划格法附着力测试在从高压釜移除的一小时内进行并按照划格法附着力部分中描述的附着力对其进行定级。根据表 A 给出的标准将附着力定级：

[0135] 表 A：附着力定级标准

[0136]

5B	切口的边缘完全平滑；没有栅格的正方形分离。
4B	涂料的小剥落物在交叉处分离；小于 5%的区域受到影响。
3B	涂料的小剥落物沿切口的边缘和在切口的交叉处分离。栅格的 5-15%的区域受到影响。
2B	涂料沿边缘和在正方形的一部分剥落。栅格的 15-35%的区域受到影响。

[0137]

1B	涂料沿切口边缘在以大的条状物剥落并且整个正方形分离。栅格的35-65%的区域受到影响。
0B	剥落和分离比1B差

[0138] 耐甄馏性（乳酸）

[0139] 将涂布的板浸没在单独的可加压玻璃大口杯的2％乳酸溶液中，该烧杯包含在二级容器盘中，并将其放进Tuttnauer 10″直径x 18″深Chamber Autoclave型号1Z-TUT-EZ-10中，其中使板在121℃甄馏30分钟。取出板，并干燥。然后按照通过表B所示的发白（涂料的发白外观）确定的等级1-5(5-最好，1-最差）定级涂料外观。

[0140] 表B：涂料抗发白性等级

[0141]

5	无发白
4	非常轻微的发白
3	轻微的发白
2	发白
1	强烈的发白

[0142] MEK双摩擦

[0143] 1.5磅球状斧锤的圆形端用于进行MEK双摩擦测试，这是通过将～1000-2000g的力施加于涂料进行的。将4”x 4”见方的粗棉布绑在锤的末端并将其浸没在甲基乙基酮(MEK)中。使锤与涂料接触，并使其在约6”x 1”的区域来回移动，其中在整个涂料表面来回移动一次认为是一次双摩擦。以约一次双摩擦每秒的速率进行双摩擦。不在锤上施加另外的压力。在每25次双摩擦之后，重新浸湿棉纸。重复双摩擦步骤，直至涂料被擦掉，即至少一部分金属基材暴露出来（不包括测试区域的1/2”端部分）。当双摩擦步骤达到200次双摩擦时，测试结束，并将200+次双摩擦报告为最终结果。

[0144] 楔形弯曲

[0145] 楔形弯曲经Gardner″COVERALL″弯曲检测器IG 1125测量。用于该测试的设备由两个部件组成以将其转化为弯曲机器。将钢杆（心轴）安装在基材的前面。在3mm杆心轴上弯曲100mm宽的涂布的测试板；因此，在弯曲处的外面出现涂料。将弯曲的板插入楔形心轴。将撞击件，即金属砝码，升至40厘米高度，然后落下。在第一次弹回时捡起撞击件，对其进行固定护。将板中圆柱形折痕折成圆锥形。涂布的板的边缘用硫酸铜的溶液(10克硫酸铜、90克水和3克硫酸的混合物）摩擦。若涂料的任何地方出现裂痕；出现暗点，那么表示失败。沿楔形弯曲的长度（为100mm)的完整无缺区域的长度以毫米计测量并表示为百分比通过率。

[0146] 在不背离本发明精神和本质特征的情况下，可以按其它形式实施本发明，因此，当指明本发明的范围时，应该参照所附权利要求书，而非参照前述说明书。