



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101258207 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200680032736. 0

*C08G 18/54* (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 08. 24

*C08G 18/40* (2006. 01)

(30) 优先权数据

11/220, 354 2005. 09. 06 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 03. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/033083 2006. 08. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02007/030334 EN 2007. 03. 15

(73) 专利权人 威士伯采购公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 P·迈尔 J·罗宾逊 A·弗里茨

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理

有限责任公司 11258

代理人 李剑 南霆

(56) 对比文件

EP 0411690 A1, 1991. 02. 06,

US 5491202 A, 1996. 02. 13,

US 6787188 B1, 2004. 09. 07, 全文.

US 2005/0014012 A1, 2005. 01. 20,

审查员 杨伟超

(51) Int. Cl.

*C09D 167/00* (2006. 01)

*C08L 67/00* (2006. 01)

*C09D 175/06* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

交联的聚酯保护性涂料

(57) 摘要

本发明涉及衍生自官能聚酯树脂、交联剂和酚醛树脂的保护性涂料体系。也提供了一种采用该保护性涂料体系涂覆金属基底的方法, 由此制得交联的保护性涂层。还提供了一种由该涂料体系制得的复合材料, 一些实施方式中, 适用于制作金属食品储存容器。该复合材料可以特别适用于制作食品储存容器和“易开”端盖, 其中该交联的保护性涂层与食品相接触。

1. 一种适用于食品或饮料罐的与食品接触涂层的涂料组合物,包含:  
羟基官能聚酯树脂,  
羧基官能聚酯树脂,其显示的酸值为 100 ~ 300mgKOH/g,  
交联剂,和  
一种或多种酚醛树脂;  
其中,该组合物为可硬化涂料组合物的形式,并且包含实质上非水的有机溶剂。
2. 权利要求 1 的涂料组合物,其中该组合物包含小于 100ppm 的 BPA、BPF、BADGE 和 BFDGE。
3. 权利要求 1 或 2 的涂料组合物,其中该羟基官能聚酯树脂显示的羟基数为 5 ~ 200mgKOH/g。
4. 权利要求 1 的涂料组合物,其中该羟基官能聚酯树脂的存在量为可硬化涂料组合物的 75 ~ 90 重量%,基于不挥发的固体。
5. 权利要求 1 的涂料组合物,其中该羧基官能聚酯树脂的存在量为可硬化涂料组合物的 0.1 ~ 5 重量%,基于不挥发的固体。
6. 权利要求 1 的涂料组合物,其中该交联剂为封端异氰酸酯交联剂,其存在量为可硬化涂料组合物的 1 ~ 5 重量%,基于不挥发的固体。
7. 权利要求 1 的涂料组合物,其中该一种或多种酚醛树脂的存在量为可硬化涂料组合物的 1 ~ 5 重量%,基于不挥发的固体。
8. 权利要求 1 的涂料组合物,其中进一步包含甲阶酚醛树脂,其存在量为可硬化涂料组合物的 2 ~ 5 重量%,基于不挥发的固体。
9. 一种将可硬化涂料组合物施用到金属基底上的方法,其包括:将第一可硬化涂料组合物施用到金属基底的至少一个表面上,  
将第二可硬化涂料组合物施用到第一可硬化涂料组合物之上,所述第二可硬化涂料组合物包含权利要求 1 ~ 8 中任一项的涂料组合物;和  
将该第一和第二可硬化涂料组合物固化以在金属基底上提供硬化复合涂层。
10. 权利要求 9 的方法,其中该第一可硬化涂料组合物与该第二可硬化涂料组合物在化学组成上实质上相同。
11. 一种金属食品容器,其具有至少一个内表面,其上涂覆有依据权利要求 9 的方法制得的硬化涂料组合物。
12. 权利要求 11 的金属食品容器,其中该金属食品容器为具有至少一个易开端盖的多部分罐,其具有用权利要求 9 的硬化涂料组合物涂覆的至少一个内表面。

## 交联的聚酯保护性涂料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及保护性涂料组合物和涂覆适用于制作,例如,包装容器的金属基底的方法。本发明进一步涉及在适用于制作金属食品包装容器和“易开”端盖的金属基底上涂覆可交联的组合物的方法,其中该保护性涂层与食品相接触。

### [0002] 发明背景

[0003] 将保护性涂料施用到金属食品和饮料容器(例如,罐)内部以阻止内容物与容器的金属表面接触。容器内容物与金属内表面接触,特别是在包括酸性产品如软饮料和番茄汁时,可以导致金属容器的腐蚀且导致内容物的污染和变质。也将保护性涂料施用到食品和饮料容器的内部,由此阻止在食品的灌装管线与容器盖子之间容器的顶部空间中的腐蚀(这点对于高盐含量的食品来说特别麻烦)。

[0004] 通常用薄的热固性膜涂覆金属容器内部以保护金属内表面不受其内容物的影响。已采用各种天然和合成树脂以及它们的混合物作为内部罐保护性涂料,包括聚(氯乙烯)树脂、环氧官能树脂、醇酸/氨基塑料树脂和油性树脂材料。通常将这些可热固化的组合物以在挥发性有机溶剂中一种或多种树脂的溶液或分散体来施用。

[0005] 热固化的保护性涂料组合物通常应显示足够的粘着力和柔韧性以在容器制作期间保持膜完整性。该涂料组合物也需要足够的粘着力和柔韧性以经受住产品包装期间容器所经受的加工条件。其它期望的固化涂层的性能特征包括腐蚀保护性和足够的耐化学性、耐磨性和耐擦伤性。金属食品容器内部上所用的涂层优选地还满足政府规章要求。

[0006] 最近已采用多涂层涂料体系来涂覆食品和饮料容器的内部,其中外涂层或漆含有用酚树脂交联的环氧树脂。这种环氧基的“Gold lacquer”通常显示良好粘着力且可以用于储存酸性食品和饮料。但是,认为一些环氧基涂料;其含可迁移的双酚 A(BPA)、双酚 F(BPF)、双酚 A 二缩水甘油醚(BADGE)和双酚 F 二缩水甘油醚(BFDGE);对于食品储存来说是不期望的。

[0007] 目前,食品包装工业和消费者团体正在寻找由无可迁移的 BPA、BPF、BADGE 和 BFDGE 的涂料组合物制成的涂覆金属包装制品;其显示优异抗腐蚀性和耐化学性;和在容器制作期间可接受的粘着力与柔韧性。本领域仍旧在寻找作用于金属食品容器的保护性涂层的理想涂料组合物。

### [0008] 发明概述

[0009] 本发明涉及用于涂覆金属基底的可硬化保护性涂料组合物。本发明也涉及实质上无可迁移的 BPA、BPF、BADGE 和 BFDGE 的涂料组合物。本发明还涉及适用于将保护性涂料施用到适合与食品接触的金属容器的内衬的方法。例如,本发明的示例性固化涂料组合物显示了用作包装食品和饮料中采用的金属容器和“易开”端盖的内部上的保护性涂料体系的适当化学和物理性能。

[0010] 本发明的一方面提供了一种可硬化包装涂料组合物,其包括羟基官能聚酯树脂、羧基官能聚酯树脂、交联剂和酚醛树脂。一些目前优选的实施方式中,该可硬化包装涂料组合物实质上无可迁移的 BPA、BPF、BADGE 和 BFDGE。

[0011] 另一方面,本发明提供了一种可硬化包装涂料组合物,其包括官能聚酯树脂、封闭异氰酸酯交联剂和酚醛树脂。一些目前优选的实施方式中,该可硬化包装涂料组合物包括羧基官能聚酯树脂和羟基官能聚酯树脂中的至少一种。一些特别优选的实施方式中,该可硬化包装涂料组合物进一步包括甲阶酚醛树脂(resole-formaldehyde resin)、实质上非水的载体液体、催化剂、或颜料中的一种或多种。

[0012] 另一方面,本发明提供了一种用依据本发明的可硬化包装涂料组合物涂覆金属基底的方法。该方法包括将第一可硬化涂料组合物施用到基底的至少一个表面上;将第二可硬化涂料组合物施用到第一可硬化涂料组合物之上,其中该第二可硬化涂料组合物包括羟基官能聚酯树脂、羧基官能聚酯树脂、交联剂、和酚醛树脂;且将该第一和第二可硬化涂料组合物固化以在基底上提供硬化复合涂层。

[0013] 一些实施方式中,该第一可硬化涂料组合物的化学组成在化学上不同于第二可硬化涂料组合物的化学组成。一种目前优选的实施方式中,该第一可硬化涂料组合物与该第二可硬化涂料组合物在化学组成上实质上相同。其它目前优选的实施方式中,将该第一和第二可硬化涂料组合物的每一种以约 6 ~ 约 12g/m<sup>2</sup> 的涂布量来施用,基于不挥发的固体。

[0014] 本发明的另一方面中,提供了一种金属食品容器,其中使用依据本发明的硬化包装涂料组合物涂覆该容器的至少一个内表面。优选地,该金属容器为具有至少一个易开端盖的多部分罐,具有用依据本发明的硬化涂料组合物涂覆的至少一个内表面。

[0015] 该硬化复合包装涂料组合物优选地保持金属腐蚀抑制性,赋予抗食品暴露的耐化学性,且通过足够用于容器制作的良好金属基底粘着力和柔韧性实现了固化膜完整性。一些优选的实施方式中,该硬化复合涂料组合物也提供了改进的抗酸性食品性能,且特别适用于制作具有“易开”端盖的容器。

[0016] 在优选实施方式的下列详细描述中,给出了本发明的一种或多种实施方式的详细内容。

[0017] 优选实施方式的详细描述

[0018] 定义

[0019] 如本文中所使用的那样,术语“BADGE 和 BFDGE”表示选自非固化和固化状态的双酚 A 二缩水甘油醚 (BADGE) [2,2'-双(4-羟基苯基)丙烷双(2,3-环氧丙基)醚]、和双酚 F 二缩水甘油醚 (BFDGE)。

[0020] 术语“实质上无”特定的可迁移的化合物表示,本发明的组合物含有小于 100ppm 的所述可迁移的化合物。

[0021] 术语“基本上无”特定的可迁移的化合物表示,本发明的组合物含有小于 5ppm 的所述可迁移的化合物。

[0022] 术语“完全无”特定的可迁移的化合物表示,本发明的组合物含有小于 20ppb 的所述可迁移的化合物。

[0023] 术语“可迁移的”表示,在将涂层(通常约 1mg/cm<sup>2</sup> 厚)暴露于 121°C 下的 10 重量%(即,10% w/w)乙醇溶液 2 小时之后暴露于 49°C 下的溶液 10 天时,该化合物可以从固化涂层中提取出来。

[0024] 如果不采用术语“可迁移的”来使用前述短语(例如,“实质上无 BPA、BPF、BADGE 和 BFDGE”),那么本发明的组合物含有少于前述量的该化合物,不论该化合物在该涂层中是

可迁移的或是被结合为该涂层的组分。

[0025] 如本文中所以使用的那样,术语“多涂层涂料体系”定义为需要将至少两个涂覆层施用到特定基底表面上的涂料体系。涂覆层可以是化学上不同的(例如,采用化学上不同于第二涂料组合物的第一涂料组合物的“双涂层涂料体系”)或者化学上相同的(例如,采用化学组成与第二涂料组合物实质上相同的第一涂料组合物的“双道涂料体系”)。

[0026] 术语“双涂层涂料体系”定义为其中将仅两个化学上不同的涂料组合物施用到特定基底表面上的多涂层涂料体系。

[0027] 术语“第一涂料组合物”定义为将施用到基底表面上或者基底表面与“第二涂料组合物”之间的涂料组合物,且等同于用于双涂层涂料体系的基础涂层、底漆或者浆料。

[0028] 术语“第二涂料组合物”定义为将施用到所施用的第一涂料组合物之上的涂料组合物,且等同于用于双涂层涂料体系的外涂层或漆。

[0029] 术语“固化涂料组合物”定义为位于基底上的粘附的(共)聚合物涂料,由至少部分固化或者硬化涂料组合物获得,例如,通过成膜、交联等。

[0030] 术语“涂料固体”定义为包括固化后保留在涂覆基底上的“固化涂料组合物”中的所有不挥发的材料。

[0031] 术语“(共)聚合物”定义为由单一反应单元(例如,单体)获得的大分子均聚物,或者由多种反应单元获得的大分子共聚物,或其混合物。

[0032] 术语“功能聚酯树脂”定义为包括一个或多个羟基和/或一个或多个羧基的聚酯(共)聚合物。

[0033] 术语“分散于”,对于聚合物“分散于”载体液体中,表示可以将该聚合物混入到载体液体中以形成宏观上均匀的、单相或多相(例如,固体/液体)流体混合物,且旨在包括溶液和混合物,其中该载体液体使分散的聚合物溶剂化、溶胀、和彻底或部分溶解。

[0034] 术语“实质上非水的载体液体”用于表示一种载体液体,其中水,即使存在的话,仅构成小于该载体液体的约5% w/w。

[0035] 术语“交联剂”用于表示含有两个或更多个能够进行分子间或分子内化学反应的基团的化合物。

[0036] 术语“易开”,对于端盖来说,表示制作期间部分切穿的容器末端或盖子,保留了完整无缺的内部保护性涂层,由此有利于消费者采用环形-拉开启或者类似开启工具打开该罐子。这样的容器可以特别适用于真空包装食品的储存。

[0037] 示例性涂料组合物

[0038] 本发明涉及用于金属基底的可硬化涂料组合物和保护性涂料体系,包括官能聚酯树脂、交联剂、和酚醛树脂。在目前优选的实施方式中,该功能聚酯树脂为羟基官能聚酯树脂和羧基官能聚酯树脂的混合物,且该交联剂为含有至少两个封闭异氰酸酯基团的封闭异氰酸酯交联剂。更优选的实施方式中,该可硬化涂料组合物包括一种或多种甲阶酚醛树脂、实质上非水的载体液体、催化剂或颜料。该可硬化涂料组合物优选地实质上无可迁移的BPA、BPF、BADGE和BFDGE。更优选地,该涂料组合物基本上无可迁移的BPA、BPF、BADGE和BFDGE。最优选地,该涂料组合物完全无BPA、BPF、BADGE和BFDGE。

[0039] 该涂料组合物含有至少一种官能聚酯树脂。依据本发明,可以使用单一的官能聚酯树脂或者一种或多种官能聚酯树脂的混合物。该涂料组合物中,官能聚酯树脂或者树脂

混合物的存在量通常为约 50%~约 99%，更优选为约 70%~约 95%，最优选为约 75%~约 90% w/w，基于不挥发的固体。

[0040] 该官能聚酯树脂的化学组成广泛地包括含一个或多个羟基和 / 或羧基的聚酯树脂。适宜的聚酯树脂可以是饱和的、不饱和的、直链或支化的，前提是该树脂含有至少一个羟基或者羧基官能团。一些实施方式中，可以使用含有至少一个羟基和至少一个羧基的单一官能聚酯树脂。这种实施方式中，该聚酯树脂显示的羟基数通常为约 5~约 150mgKOH/g 官能聚酯树脂，基于不挥发的固体，且羧基数为约 50~约 250mgKOH/g 官能聚酯树脂，基于不挥发的固体。

[0041] 一些目前优选的实施方式中，采用羟基官能聚酯树脂和羧基官能聚酯树脂的混合物，优选地羟基官能聚酯树脂与羧基官能聚酯树脂的重量比为约 50 : 1~约 600 : 1 重量份，基于不挥发的固体。优选地，该涂料组合物中羧基官能聚酯树脂为该涂料组合物的约 0%~约 5% w/w，更优选为约 0.1%~约 1.5% w/w，最优选为约 0.3%~约 0.5% w/w，基于不挥发的固体。

[0042] 当使用羟基官能聚酯树脂和羧基官能聚酯树脂的混合物时，该羟基官能聚酯树脂显示的羟基数优选为约 5~约 200mgKOH/g，更优选为约 50~约 175mgKOH/g，最优选为约 75~约 150mgKOH/g 官能聚酯树脂，基于不挥发的固体。同样，优选地选择该羧基官能聚酯树脂以使得显示的酸值 (AN) 为约 100~约 300mgKOH/g，更优选为约 150~约 275mgKOH/g，最优选为约 180~约 250mgKOH/g 官能聚酯树脂，基于不挥发的固体。

[0043] 可以采用 ISO 标准 XP-000892989 中所述的滴定法来测量酸值。可以采用相同标准试验方法来测量羟基数，用盐酸在乙醇中的溶液替代在乙醇滴定剂中的氢氧化钾，且以氢氧化钾的摩尔当量的形式来表示盐酸的中和终点当量。

[0044] 依据本发明的优选的官能聚酯树脂通常为显示的数均分子量为约 500~约 10,000 道尔顿 (Da) 的大分子，更优选为约 1,000~约 7,500Da，最优选为约 2,000~约 5,000Da。一些实施方式中，该官能聚酯树脂显示的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 大于约 50°C，更优选大于约 60°C。优选地，该官能聚酯树脂显示的  $T_g$  小于约 100°C，更优选小于约 90°C。

[0045] 适宜的官能聚酯树脂通常通过依据已知工艺的缩合 (酯化) 来制备 [参见，例如，Zeno Wicks, Jr., Frank N. Jones 和 S. Peter Pappas, *OrganicCoatings :Science and Technology*, 卷 1, 第 122-132 页 (John Wiley & Sons :New York, 1992)]。该官能聚酯树脂通常衍生自至少一种多官能醇 (多元醇) 的混合物，通常为二羟基或三羟基醇，用过量的至少一种二羧酸或酸酐的混合物酯化，通常为芳族二羧酸或酸酐。

[0046] 该官能聚酯树脂通常由芳族或脂肪族多羧酸或酸酐，和芳族或脂肪族二醇、三醇、或多元醇来制备。将该二醇、多羧酸和 / 或酸酐以恰当比例混合，并采用标准酯化 (缩合) 工序进行化学反应，由此提供在聚酯树脂的末端具有官能团、优选羟基的聚酯。通过在反应中利用过量二醇、三醇、或多元醇，可以使羟基位于聚酯的末端。通常采用三醇或多元醇来提供支化 (相对于直链) 的聚酯。

[0047] 适宜多羧酸或酸酐的实例包括、但并非限于，马来酸酐、马来酸、富马酸、琥珀酸酐、琥珀酸、己二酸、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、六氢邻苯二甲酸酐、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、壬二酸、癸二酸、四氯邻苯二甲酸酐、氯菌酸、间苯二甲酸、偏苯三酸酐、对苯二甲酸、萘二羧酸、环己烷二羧酸、戊二酸、及其混合物。

也理解的是,可以使用多羧酸的可酯化的衍生物,如多羧酸的二甲基酯或酸酐,来制备该聚酯。

[0048] 通常,使用二羧酸和它们的可酯化的衍生物,例如,邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,4-环己烷二羧酸、琥珀酸、癸二酸、甲基四氢邻苯二甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、十二烷二酸、己二酸、壬二酸、萘二羧酸、均苯四酸和 / 或二聚体脂肪酸、其酸酐和 / 或低级烷基酯,例如甲基酯。也可以采用三羧酸,例如,偏苯三酸。

[0049] 优选的多羧酸和它们的可酯化的衍生物含有芳族官能团。优选的芳族二羧酸的实例为邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和二聚体脂肪酸;偏苯三酸为优选的芳族三羧酸。特别优选的是对苯二甲酸和间苯二甲酸。如果它们以酸酐存在,也可以使用这些酸的酸酐衍生物。

[0050] 优选地,小于 10% w/w 的二羧酸含量包括其它脂肪酸多官能羧酸。其它脂肪酸多官能羧酸的实例为丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、二聚体脂肪酸、马来酸和二聚体脂肪酸。该聚酯中也可以包括羟基酸,如 12-羟基硬脂酸、乳酸和 2-羟基丁酸。

[0051] 适宜二醇、三醇、和多元醇的实例包括、但并非限定于,乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、甘油、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三丙二醇、新戊二醇、季戊四醇、1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷、己二醇、环己烷二甲醇、重均分子量 ( $M_w$ ) 为约 500Da 或更低的聚乙二醇或聚丙二醇、亚异丙基双(p-亚苯基-氧丙醇-2),及其混合物。

[0052] 该多元醇混合物可以包括至少一种三羟基醇(例如,三醇),但是主要由一种或多种二羟基醇(例如甘醇或者二醇)组成。适宜的二羟基醇包括,例如,三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和甘油。优选的二羟基醇为三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷。适宜的一羟基醇包括,例如,乙二醇、丙二醇、1,2-和 / 或 1,3-丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁基乙基丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、环己烷二甲醇、甘油、1,6-己二醇、新戊二醇、季戊四醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,4-苜蓿基二甲醇和乙醇、和 2,4-二甲基-2-乙基己烷-1,3-二醇。最优选的是二醇,包括乙二醇、丙二醇、二乙二醇、和新戊二醇。本领域技术人员将理解,为了提供羟基封端的聚酯,通常应保持多元醇相对于二羧酸以摩尔计过量约 0.02 ~ 约 0.784,优选以摩尔计约 0.04 ~ 约 0.554。

[0053] 类似地,本领域技术人员将理解,为了提供羧基封端的聚酯,通常优选地采用两步法。首先,制备羟基官能聚酯,并随后使末端羟基与摩尔过量的二羧酸反应。通常应保持二羧酸相对于多元醇过量以摩尔计约 0.02 ~ 约 0.784,且优选为以摩尔计约 0.04 ~ 约 0.554。可以加入适量(例如,1 ~ 5% w/w)的三官能单体,例如偏苯三酸酐,以增加聚酯树脂的数均羧基官能度。

[0054] 各种商业上可获得的官能聚酯树脂适用于本发明。例如,示例性的 URALAC™ 聚酯树脂(例如 URALAC ZW5007SH™,羟基官能聚酯树脂,可从 DSM Resins U. S., Inc., Augusta, GA 获得),示例性的 Phenodur™ 聚酯树脂(例如 Phenodur 1150/50EPAC™,羧基官能聚酯树脂,可从 Cytec Surface Specialties, Inc., West Paterson, New Jersey 获得),示例性的 VITEL® 聚酯树脂(例如 VITEL® PE-100 和 PE-200 饱和羟基和羧基聚酯树脂,可从 Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, OH 获得),和 Dynapol™ 聚酯树脂(例如 Dynapol™

L 和 LH 饱和羟基官能聚酯树脂,可从 Degussa, Corp., Parsippany, NJ. 获得)。

[0055] 依据本发明的涂料组合物也含有交联剂,优选为该涂料组合物的约 0.1%~约 10%、更优选为约 1%~约 5%,最优选为约 2%~约 4% w/w,基于不挥发的固体(即,排除任选的溶剂或载体液体)。该交联剂优选地含有两个或更多个能够与羟基官能聚酯树脂、酚醛树脂、羧基官能聚酯树脂和/或任选的甲苯酚-醛树脂的一种或多种发生化学反应的官能团。

[0056] 特定交联剂的选择通常取决于所配制的特定产品。例如,一些涂料组合物是高度有色的(例如,金色涂料)。通常可以采用自身趋于具有微黄色的交联剂来配制这些涂料。相反,通常采用不发黄的交联剂或者仅仅少量发黄的交联剂来配制白色或透明涂料。优选的交联剂实质上无可迁移的 BPA、BPF、BADGE 和 BFDGE。

[0057] 该交联剂可以是单分子、二聚体、低聚物、(共)聚合物或其混合物。优选地,该交联剂为聚合物材料,更优选为(共)聚合物。可以使用任何众所周知类型的氨基-、羟基-或异氰酸酯-官能的可交联的(共)聚合物。例如,可以使用氨基塑料和酚醛塑料(phenoplast)(即,酚类)可交联的树脂,其含有两个或更多个活性氢(例如,氨基或羟基)基团。优选地,在该涂料组合物中可以使用含有两个或更多个封闭异氰酸酯基团、或者异氰酸酯基团和乙烯基的封闭异氰酸酯交联剂。

[0058] 在一些目前优选的实施方式中,选择该交联剂为具有两个或更多个异氰酸酯官能团、或异氰酸酯基团和乙烯基的封闭异氰酸酯,其能够与该涂料组合物的至少一种组分交联。优选地,该封闭异氰酸酯为脂肪族和/或环脂肪族封闭聚异氰酸酯,例如 HDI(六亚甲基二异氰酸酯)、IPDI(异佛尔酮二异氰酸酯)、TMXDI(双[4-异氰酸酯基环己基]甲烷)、H<sub>12</sub>MDI(四亚甲基-m-亚二甲苯基二异氰酸酯)、TMI(异丙基二甲基-苄基异氰酸酯),及其二聚体或三聚体。优选的封闭剂包括,例如,正丁酮肟、ε-己内酰胺、丙二酸二甲酯、和仲胺。

[0059] 适宜的封闭异氰酸酯交联剂可商购获得。适宜的可商购获得的封闭异氰酸酯交联剂的实例包括 VESTANAT™ B 1358A, VESTANAT™ EP B1186A, VESTANAT™ EP B 1299SV(均可从 Degussa Corp., Marl, Germany 获得);和 DESMODUR™ VPLS 2078 和 DESMODUR™ BL 3175(可从 Bayer A. G., Leverkusen, Germany 获得)。

[0060] 也可以使用可交联的氨基塑料树脂,例如,醛如甲醛、乙醛、巴豆醛、和苯甲醛与含氨基或者酰氨基的物质如脒、蜜胺和苯胍胺的缩合产物。适宜氨基塑料交联剂的实例包括、但并非限定于,含有两个或更多个氨基官能团的(共)聚合物。适宜的氨基塑料交联剂可商购获得,且包括苯胍胺-甲醛(共)聚合物、蜜胺-甲醛(共)聚合物、酯化的蜜胺-甲醛(共)聚合物、和脒-甲醛(共)聚合物。适用的氨基塑料交联剂的一种具体实例为全烷基化的蜜胺-甲醛(共)聚合物,可从 Cytec Industries(Cytec Industries GMBH, Neuss, Germany)以商品名 CYMEL 303 商购获得。

[0061] 也可以使用可交联的酚醛塑料树脂,例如醛与酚的缩合产物。优选的醛为甲醛和乙醛。可以采用各种酚,如苯酚、甲苯酚、p-苯基苯酚、p-叔丁基苯酚、p-叔戊基苯酚、和环戊基苯酚。适宜的交联酚醛塑料(即,酚类)树脂的实例包括含有两个或更多个羟基官能团且实质上无可迁移的 BPA、BPF、BADGE 和 BFDGE 的(共)聚合物。

[0062] 一些优选的实施方式中,可以使用甲阶酚醛树脂型的酚醛树脂交联剂,例如,苯

酚、丁基苯酚、二甲苯酚 - 和甲苯酚 - 甲醛型,具体地,用丁醇醚化的类型优选地用于保护性容器涂料 [参见,例如, Zeno Wicks, Jr., Frank N. Jones 和 S. Peter Pappas, Organic Coatings :Science and Technology, 卷 1, 第 184-186 页 (John Wiley & Sons ;New York, 1992)]。

[0063] 适宜的酚醛塑料和氨基塑料交联剂可商购获得。适宜的可商购获得的酚醛可交联的树脂的实例包括公知的那些,其商品名为 DUREZ Corp. (Dallas, Texas) 或者 Reichhold Chemical AG (Austria) 的 DUREZ™ 和 VARCUM™ ;Monsanto Chemical Co. (St. Louis, Missouri) 的 (CO)POLYMEROX™ ;Ashland Chemical Co. (Dublin, Ohio) 的 AROFENE™ 和 AROTAP™ ;和 Bakelite A. G. (Iserlohn, Germany) 的 BAKELITE™。

[0064] 除了官能聚酯树脂和交联剂之外,该涂料组合物还含有酚类树脂,优选酚醛树脂,含量为该涂料组合物的约 0.5%~约 10%、更优选为约 1%~约 5% w/w,基于不挥发的固体。特定酚类树脂的选择通常取决于配制的特定产物。例如,一些涂料组合物是高度有色的(例如,金色涂料)。通常可以采用趋于具有微黄色的交联剂来配制这些涂料。相反,通常采用不发黄的甲阶酚醛树脂、或者仅仅少量发黄的树脂来配制白色或透明涂料。优选的酚醛树脂实质上无可迁移的 BPA、BPF、BADGE 和 BFDGE。

[0065] 优选地,该酚醛树脂为聚合物材料,更优选(共)聚合物。优选地,该酚醛树脂含有至少两个能够与官能聚酯树脂和 / 或交联剂的至少一种或多种发生化学反应的羟基,由此在固化时在该涂料组合物之内实现交联。

[0066] 适宜的酚醛树脂可商购获得。可商购获得的酚醛树脂的实例包括公知的那些,其商品名 DUREZ Corp. (Dallas, Texas) 或者 Reichhold Chemical AG (Austria) 的 DUREZ™ 和 VARCUM™ ;Monsanto Chemical Co. (St. Louis, Missouri) 的 (CO)POLYMEROX™ ;Ashland Chemical Co. (Dublin, Ohio) 的 AROFENE™ 和 AROTAP™ ; 和 Bakelite A. G. (Iserlohn, Germany) 的 BAKELITE™。目前优选的商购酚醛树脂为 BAKELITE™ PF6520 LB。

[0067] 一些目前优选的实施方式中,可以将并非由 BPA 或 Novolac 二缩水甘油醚 (NOGE) 获得的甲阶酚醛树脂与酚醛树脂组合使用,由此赋予固化的保护性涂料组合物改进的特性。虽然并不期望受任何特定理论限制,申请人目前相信,酚醛树脂可以赋予固化保护性涂料组合物改进的耐酸性,同时甲阶酚醛树脂可以赋予固化保护性涂料组合物改进的柔韧性。

[0068] 目前优选的商购甲阶酚醛树脂为 BAKELITE™ HARZ 9989LB。更优选地,在该涂料组合物中组合使用 BAKELITE™ HARZ 9989LB 和 BAKELITE™ PF6520 LB,优选地基于 BAKELITE™ HARZ 9989LB 和 BAKELITE™ PF6520 LB 的重量,基于不挥发的固体,重量比为约 1 : 1 ~约 4 : 1,更优选为约 2 : 1 ~约 3 : 1。

[0069] 如上所述,一些目前优选的实施方式中,该酚醛树脂也是可交联的。其它示例性实施方式中,可以将该酚醛树脂与一种或多种适宜的可交联的氨基塑料树脂组合使用,包括,例如,苯胍胺 - 甲醛(共)聚合物、蜜胺 - 甲醛(共)聚合物、酯化的蜜胺 - 甲醛(共)聚合物、和脲 - 甲醛(共)聚合物。适宜的可交联的氨基塑料树脂的实例为 CYMEL 303 (Cytec Industries, Neuss, Germany)。

[0070] 任选的成分

[0071] 发现在本发明中最有效的那类涂料组合物为在涂料组合物中将官能聚酯树脂与

交联剂和酚类树脂组合的那些。由此载体液体并非该涂料组合物的必要成分。如果使用任选的载体液体,其通常为实质上非水的有机溶剂或者溶剂混合物,由此在施用到基底上时实现更快速地除去载体液体和实现更快速地固化底漆组合物。

[0072] 实质上非水的有机溶剂可以包括少量的水,如高达该涂料组合物的约 5% 总重,而不不利地影响底漆涂料组合物的抗金属腐蚀性,无论固化之前或者之后。可以将水有意地加到该组合物中,或者水可以无意地存在于该组合物中,如在水存在于该涂料组合物中所包括的特定组分中时。

[0073] 实质上非水的有机溶剂或者有机溶剂混合物可以有利地用作载体液体,例如,以获得更有利的涂覆流变学,以实现更快的干燥或固化时间或者有效地溶解或溶剂化该涂料组合物的另一组分(例如,官能聚酯树脂或交联剂)。通常,选择该实质上非水的载体液体以具有足够的挥发性,由此在固化过程期间基本上完全从该涂料组合物中蒸发,如在约 175 ~ 205°C 下加热约 8 ~ 约 12 分钟期间。

[0074] 特别适用作为任选的载体液体的有机溶剂包括脂肪族烃(例如,mineral spirit、煤油、高闪点 VM&P 石脑油等);芳族烃(例如,苯、甲苯、二甲苯、溶剂石脑油 100、150、200 等);醇(例如,乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇等);酮(例如,丙酮、2-丁酮、环己酮、甲基芳基酮、乙基芳基酮、甲基异戊基酮等);酯(例如,乙酸乙酯、乙酸丁酯等);二醇(例如,丁基乙二醇),二醇醚(例如,甲氧基丙醇);二醚(例如,乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚等);二酯(例如,乙酸丁二酯、乙酸甲氧基丙酯等);及其混合物。

[0075] 该涂料组合物中所包括的非水载体的量主要由将该组合物施用到基底上所期望的、或必须的、流变学性能来限制。通常,该涂料组合物中包括足够量的非水载体,由此提供可以容易处理的且可以容易和均匀地施用到金属基底上的组合物,且在期望的固化时间内在固化期间充分地从该涂料组合物中除去。

[0076] 由此,基本上任何实质上非水的载体都适用于该涂料组合物,只要该实质上非水的载体充分地分散和/或溶解该涂料组合物组分;对于与组合物组分相互反应来说是惰性的;不会不利地影响该涂料组合物的稳定性或者防腐涂料抑制金属基底的腐蚀的能力;快速地、基本上彻底地、且较快地蒸发,由此提供抑制金属基底的腐蚀、显示良好粘着力和柔韧性、且具有良好化学物理性能的固化涂料组合物。

[0077] 一种任选的成分为增加涂料组合物中固化或交联速率的催化剂。通常,可以采用酸催化剂以加速该涂料组合物的固化速率。该催化剂的存在量通常为不挥发材料的约 0.05% ~ 约 5%,且优选为约 0.1% ~ 约 1.5% 重量。

[0078] 适宜的催化剂的实例,包括,但并非限于,季铵化合物、磷化合物、以及锡和锌化合物,如四烷基卤化铵、四烷基或四芳基碘化磷或乙酸磷、辛酸锡、辛酸锌、三苯基磷、和本领域技术人员公知的类似催化剂。

[0079] 可以适用于加速该涂料组合物的固化速率的催化剂包括,例如,磷酸溶液(例如,在丁基乙二醇中的 85% 磷酸水溶液,重量比 1 : 1)、磷酸酯溶液(例如,ADDITOL XK 406™,可从 Cytec Surface Specialties, Inc., West Paterson, New Jersey 获得)、十二烷基苯磺酸(例如 CYCAT 600™,可从 Cytec Surface Specialties, Inc., West Paterson, New Jersey 获得),和铝催化剂(例如,仲丁氧基铝,AKZO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago,

Illinois)。

[0080] 一些目前优选的实施方式中,使用锡催化剂来加速该涂料组合物的固化速率,优选单-和二-辛基锌-硫醇盐(例如, TINSTAB OTS 17MS™,可从 AKZO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, Illinois 获得),或者二丁基锡二月桂酸盐(例如, FASCAT™,可从 Atofina Chemicals, Inc., Philadelphia, PA 获得)。一种目前优选的催化剂为 RD4169(Tegocoat 722™,可从 Goldschmidt TIB GmbH, Mannheim, Germany 获得,20% w/w 芳族溶剂 100 中)。

[0081] 将用作金属基底的保护性涂料的涂料组合物,任选地包括天然或合成润滑剂。适宜的润滑剂包括,例如,长链脂肪族蜡、carnuba wax、天然和合成蜡分散体(例如, Lanco Glidd 4518V,可从 Lubrizol, Corp., Wickliffe, OH 获得)、聚(四氟乙烯)蜡,及其混合物、混合物或分散体。优选的润滑剂包括 Luba-Print 887/C 蜡分散体(carnuba 蜡分散体,可从 L. P. Bader & Co., GmbH, Rottweil, Germany 获得)和 L16832(部分水合的油炸油,源于葵花籽,20% w/w 溶剂 Naptha 150™ 中,可从 Unilever, Corp., Austria 获得)。

[0082] 一些实施方式中,可以将颜料加到该涂料组合物中。可以加入适宜的颜料,如铝薄片、二氧化钛和氧化锌,由此改进该保护性涂料的外观,或者由此作为用于食品排出的硫化氢(其将会污染或黑化该保护性涂料)的清除剂。该涂料组合物中颜料如铝薄片的存在浓度通常可以为该组合物的约 2~约 15 重量%,更典型地为约 5~约 10 重量%,基于不挥发的固体。该涂料组合物中也可以存在颜料如二氧化钛,典型地含量为该涂料组合物的约 35%~约 50 重量%,更典型地为约 40~约 45 重量%,基于不挥发的固体。该涂料组合物中也可以存在氧化锌,典型地含量为该涂料组合物的约 0.5%~约 30 重量%,更典型地为约 5~约 15 重量%,基于不挥发的固体。

[0083] 一些实施方式中,可以将一种或多种其它(共)聚合物组分加到该涂料组合物中。适宜的(共)聚合物包括溶液乙烯基(PVC)(共)聚合物,溶液聚(乙烯基)丁醛(共)聚合物、分散的或溶液甲基(丙烯酸)共聚物、和溶液聚酯树脂。适宜的聚合物可商购获得,且包括 UCAR™ 溶液乙烯基(共)聚合物(可从 Dow Chemical Co., Midland MI 获得)、BUTVAR™ 溶液聚(乙烯基)丁醛(共)聚合物(可从 Solutia, Inc., Philadelphia, PA 获得)、ELVACITE 溶液(甲基)丙烯酸(共)聚合物、和 VITEL™ 溶液聚酯树脂。

[0084] 依据期望的应用,该涂料组合物可以包括其它添加剂如水、聚结溶剂(coalescing solvent)、均化剂、表面活性剂、润湿剂、分散剂(例如,卵磷脂)、消泡剂(例如,改性(聚)硅氧烷)、增稠剂(例如,甲基纤维素)、固化加速剂、悬浮剂、粘结促进剂、交联剂、腐蚀抑制剂、填料(例如,二氧化钛、氧化锌、铝)、消光剂(例如,沉淀氧化硅)等。目前优选的添加剂包括 BYK-357(可从 BYK-Chemie, GmbH, Wesel, Germany 获得)和 POLYSLIPVS 86(可从 Rohm&Haas Corp., Philadelphia, PA 获得)。

[0085] 可从 Dow Chemical Co., Midland, MI 获得)。

[0086] 示例性涂料组合物的制备和应用

[0087] 本发明也提供了一种用可硬化涂料组合物涂覆金属基底的方法,该组合物包括官能聚酯树脂、交联剂和酚醛树脂。一些目前优选的实施方式中,该可硬化涂料组合物包括官能聚酯树脂和封闭异氰酸酯交联剂。一些更优选的实施方式中,该可硬化涂料组合物包括羟基官能聚酯树脂、羧基官能聚酯树脂、封闭异氰酸酯交联剂、和任选地,甲苯酚-醛树脂、实质上非水的载体液体、催化剂和颜料。

[0088] 目前优选的实施方式中,提供了一种涂覆金属基底以提供复合材料的方法,其中该复合材料完全无BPA、BPF、BADGE和BFDGE。一些优选的实施方式中,该涂料组合物实质上无可迁移的BPA、BPF、BADGE和BFDGE。该复合材料特别适用于制作金属食品储存容器,包括具有“易开”端盖的多部分容器,其中该硬化保护性涂层与食品相接触。

[0089] 进一步提供了一种金属食品储存容器,由具有至少一个用硬化涂料组合物充分涂覆的表面的金属基底获得,该组合物实质上无可迁移的BPA、BPF、BADGE和BFDGE。本发明的示范性金属基底保护性涂料组合物可以用作制作马口铁、电解马口铁、铝和非镀锡薄板(tin free steel)的金属包装中的保护性表面涂料。示范性涂料体系可以用作三部分的和深拉的金属食品容器的内、外涂料二者,但是特别优选用于食品容器和“易开”端盖的内涂料,其中该硬化保护性涂层与食品相接触。

[0090] 本发明的涂料组合物可以以各种方式通过传统方法来制备。例如,可以通过将官能聚酯树脂、交联剂、酚醛树脂、和任何任选的成分,以任何期望的顺序,通过充分搅拌而简单混合,由此制备该涂料组合物。可以将获得的混合物混合直到将所有组分充分均匀地混合。

[0091] 或者,可以通过将官能聚酯树脂、交联剂、酚醛树脂、和任何任选的成分,以任何期望的顺序,通过充分搅拌而混入到任选的实质上非水的载体液体中,将该涂料组合物制成液体溶液或分散体。可以将附加量的实质上非水的载体液体加到该涂料组合物中,由此调节该涂料组合物中不挥发材料的量达到有效涂覆所期望的水平。例如,可以通过将酚类(共)聚合物材料加到可以包括酮、酯、芳族溶剂和少量水的溶剂混合物中的聚酯树脂溶液中,制得该涂料组合物。

[0092] 当如优选地以液体涂料形式施用该涂料组合物时,该涂料组合物通常通过在约10°C~约40°C、更优选约15°C~约35°C的温度下充分混合原材料来制备,由此获得实质上均质的液体。当以液体涂料施用时,该涂料组合物通常显示的固含量为约20%~约70%重量的不挥发材料,更优选为约25%~约50%重量的不挥发材料。

[0093] 该涂料组合物优选地以在实质上非水的载体液体中的固体悬浮体来施用,且优选地显示的固含量为约5%~约70%,更优选为约15%~约65%重量,最优选为约25%~约50%重量的不挥发材料。

[0094] 如果采用了任选的颗粒组分如颜料制备该涂料组合物,可以相应地改变制备步骤。特别地,该涂料组合物可以优选地在约10°C~约40°C、更优选约15°C~约35°C的温度下充分混合或者介质-研磨原材料来制备,由此获得实质上均质的固体/液体分散体。在结合了颜料如铝薄片、氧化锌和二氧化钛的本发明实施方式中,获得的着色的涂料组合物通常具有的颜料/粘合剂比例为约0.5:1~约0.85:1,且更典型地为约0.6:1~约0.7:1。颜料/粘合剂比例为对于每1份(共)聚合物、或非-颜料(其包括并非颜料的且固化步骤之后不会挥发的所有涂料组分)的颜料份数(基于重量)的度量。

[0095] 本发明的可硬化涂料组合物适用作为保护性涂料,以通过包装金属或者保护性漆来防止金属包装容器中所含食品的污染,和以阻止金属容器上食品的攻击。本发明的保护性涂料组合物在赋予对酸性食品和饮料的攻击的抵抗力方面特别有效。该组合物特别适用于涂覆食品或饮料罐,特别是这类罐的内部。它们的实际上不可检测水平的BPA、BPF、BADGE和BFDGE和它们的其它化学、物理和机械性能,使得它们成为用于涂覆多部分食品储存容

器内部特别期望的组合物。

[0096] 前述涂料组合物特别适合于多部分食品包装容器（例如，两部分罐、三部分罐等）的内表面涂料。两部分罐通过将罐体（通常为拉伸的金属体）用罐端盖（通常为拉伸的金属端）相连而制得。本发明涂料组合物特别适合于食品接触情形且可用在这类罐和制作食品容器中所用组件的内部上。本发明的涂料体系特别适用于在制作用于食品和饮料、特别是用于真空包装食品的容器中所用“易开”端盖的内表面上提供保护性涂层。

[0097] 可以将用于制作食品和饮料容器的保护性涂料以高速、在高速涂覆线（例如，卷涂线）上施用到金属基底上并使其固化成膜。在辊涂工艺中将涂覆剂或是连续地在卷涂线上或是间歇地在板涂线上施用到薄金属（如铝、马口铁、非镀锡薄板或铬钢（chromed steel））上，随后在高温下反应。随后将由此制得的涂覆金属成型以形成期望的金属包装制品，通过诸如，例如，深拉、冲压、折叠和折边的工艺。这种加工要求所用涂覆剂的极高柔韧性和优异粘着力。该保护性涂层由此应优选地不会由于再成型过程而存在任何保护功能方面的变化，且应优选地再加工成容器之后显示良好的基底粘着力和完整的膜表面。

[0098] 现代高速卷涂线要求涂料在快速加到 420 °F ~ 550 °F（约 215 °C ~ 约 300 °C）的峰值金属温度时在几分钟内干燥和固化。许多金属包装制品，在填装食品后，在用于食品保藏的热过程（例如巴氏消毒或灭菌）中经受着类似的高温。这些高温热过程之后，该保护性涂料理想地在保护功能、粘着力、柔韧性、外观、或化学组成方面显示几乎没有或者没有变化。

[0099] 本发明涂料组合物通常可以作为涂料施用到多种金属基底上，如马口铁、非镀锡薄板、铝及其合金等。可以通过传统方法将该组合物施用成膜，如刷涂、辊涂或喷涂。在涂覆用于罐制作的扁平金属箔或板材时优选方法为辊涂，且在涂覆预成型罐时通常优选喷涂。

[0100] 优选地，将该涂料组合物以实质上均匀的且连续的无缺陷层或膜直接施用到金属基底上，但是一些实施方式中，在施用依据本发明的涂料组合物之前，可以将底漆层施用到金属基底上。优选地，该固化涂料组合物实质上无表面缺陷，如，例如，凹痕、针孔、和去湿（de-wet）区域。

[0101] 通常以两种方式中的一种将金属涂料施用到金属板材上，其每种涉及不同的涂覆和固化条件。可以在该制作操作的较后阶段中将涂覆的金属板材制成罐体或端部。一种称作板材烘焙工艺的方法包括辊涂大的金属板材。随后将这些板材直立在架台中，且通常将该架台置于炉中约 10 分钟以达到约 180 °C ~ 约 205 °C 的峰值金属温度。在公知为卷涂的第二种工艺中，将大的薄规格金属卷（例如钢或铝）展开，辊涂、加热固化并再卷起来。在该卷涂工艺期间，固化炉中总的停留时间可以在约 2 秒钟 ~ 约 20 秒钟之间变化，通常峰值金属温度达到约 215 °C ~ 约 300 °C。

[0102] 本发明可以适用作为喷涂施用的、液体涂料，用于两部分拉伸的和铁制马口铁食品罐（即，“马口铁 D&I 罐”）的内部。本发明也提供了在其它金属基底涂覆应用中的使用。这些其它应用包括、但并非限定于，卷涂、板材涂覆等。

[0103] 卷涂描述为由金属（例如钢或铝）组成的连续卷或卷形物的涂覆。一旦涂覆后，使涂覆卷进行短的热、和 / 或紫外和 / 或电磁固化循环，其将导致涂料的干燥和固化。卷涂提供了涂覆的金属（例如钢或铝）基底，可以将其制成成型制品如两部分拉伸食品罐、三部

分食品罐、食品罐端部、拉伸 (drawn) 和拉深 (ironed) 罐、饮料罐端等。

[0104] 板材涂覆描述为已被切割成正方形或长方形‘板材’的多种材料 (例如钢或铝) 的单独块的涂覆。这些板材的典型尺寸为近似一平方米。一旦涂覆后,使每个板材固化。一旦干燥和固化后,收集涂覆基底的板材并为随后制作作准备。卷涂提供了涂覆的金属 (例如钢或铝) 基底,可以将其成功地制成 成型制品,如两部分拉伸食品罐、三部分食品罐、食品罐端部、拉伸和铁制罐、饮料罐端等。

[0105] 本发明的方法包括,将第一可硬化涂料组合物施用到基底的至少一个表面上;将第二可硬化涂料组合物施用到第一可硬化涂料组合物之上,其中该第二可硬化涂料组合物包括羟基官能聚酯树脂、羧基官能聚酯树脂、交联剂、和酚醛树脂;且将该第一和第二可硬化涂料组合物固化以在基底上提供硬化复合涂层。

[0106] 本领域技术人员理解,可以将该第一和第二可硬化涂料组合物在单程中,在多程中,或者与置于金属基底与第一可硬化涂料组合物之间的 (例如,底漆)、或者在该第二涂料层顶部之上 (例如彩印底漆或漆) 的其它涂料层组合地施用。有些目前优选的实施方式中,将本发明的涂料组合物在双程或更多的连续程中施用,由此形成多层复合涂层。示例性实施方式中,该第一可硬化涂料组合物的化学组成与第二可硬化涂料在化学上不同。一些目前优选的实施方式中,该第一可硬化涂料组合物的化学组成与第二可硬化涂料组合物的化学组成实质上相同。

[0107] 本领域技术人员进一步理解,“实质上相同的”涂料组合物可以在关于化学性质和任选成分 (如溶剂、催化剂、颜料等) 的浓度的化学组成;和涂料组合物中总体百分比不挥发材料方面存在细微差别。但是,每种可硬化涂料组合物的独立要求的组分 (例如,羟基官能和羧基官能聚酯树脂,交联剂和酚醛树脂),优选地在“实质上相同的”涂料组合物中以相同重量比 (基于不挥发固体) 存在。

[0108] 其它目前优选的实施方式中,该第一和第二可硬化涂料组合物的每一种优选地显示的干燥涂料重量为约 6 ~ 约 12 克每平方米 ( $\text{g}/\text{m}^2$ ),基于不挥发的固体。将该第一和第二可硬化涂料组合物施用到金属基底上的优选方法为辊涂,例如,通过直接辊涂、逆转辊涂、轮转凹版涂覆等。通常可以将本发明的涂料组合物辊涂以制得总体干燥涂料重量为约  $12\text{g}/\text{m}^2$  ~ 约  $24\text{g}/\text{m}^2$  的固化复合膜。

[0109] 一些目前优选的实施方式中,通过暴露于热量、光化学辐射 (例如,紫外或红外固化)、电磁辐射 (例如,电子束固化) 及其组合等,将金属基底表面上的第一和第二可硬化涂料组合物至少部分固化。一些最优选的实施方式中,在将第二可硬化涂料组合物施用到第一可硬化涂料组合物之上且固化该复合层以在金属基底上制得硬化复合涂层之前,将金属基底表面上的第一可硬化涂料组合物至少部分固化。

[0110] 各种示例性实施方式中,可以通过加热以除去至少一部分任何任选的载体液体和促进交联剂与该涂料组合物的一种或多种组分的交联反应将所施用的第一和第二可硬化涂料组合物的每种或者优选地二者干燥和固化。通常将涂覆的组合物加热到约  $150 \sim 220^\circ\text{C}$  约 1 ~ 20 分钟,由此形成硬化和干燥的膜。如果采用板材 - 烘烤工艺施用涂料,优选地将涂覆的金属基底在约  $175^\circ\text{C} \sim 205^\circ\text{C}$  的温度下固化约 8 ~ 约 10 分钟。相反,在采用卷涂工艺进行涂覆时,优选地通过在约  $230^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  的温度下加热约 2 ~ 约 20 秒来固化涂覆的金属基底。

[0111] 本发明的硬化保护性涂料组合物显示对于金属基底和在涂覆的复合层之内（即，涂层间粘着）二者的良好粘着力。可以将金属基底上的硬化复合涂料组合物机械成型，以形成食品容器或“易开”端盖；例如通过深拉、折边和卷边。成型之后，可以在金属容器中装填食物，并随后消毒。本发明的硬化复合涂料组合物通常显示良好的柔韧性和化学耐受性，特别是存在含乙酸、柠檬酸和 / 或乳酸的食品时，通常不会显示粘着力的损失或褪色。

[0112] 下列实施例旨在阐述目前所述发明的制备和应用，但是并非以任何方式进行限定。

#### [0113] 实施例

[0114] 下列实施例中，将本发明的涂料组合物施用到金属基底上，固化，且用于制作食品储存容器和特别地用于食品或饮料容器的金属盖子。实施例 1 阐述了依据本发明的示例性涂料组合物。该示例性第一涂层涂料组合物包括羟基官能聚酯树脂、羧基官能聚酯树脂、交联剂和至少一种酚醛树脂。

[0115] 如表 I 中所示，实施例 1 的示例性第一涂层涂料组合物包括羟基官能聚酯树脂 (URALAC ZW 5007 SH, 可从 DSM Resins U. S. , Inc. , Augusta, GA 获得) ; 己内酰胺封闭的 IPDI ( 封闭异氰酸酯 ) 交联剂 (DESMODURVPLS 2078, 可从 Bayer A. G. , Leverkusen, Germany 获得) ; 酚醛树脂 (BAKELITE PF 6520LB, 可从 Bakelite A. G. , Iserlohn, Germany 获得) ; 两种任选的甲阶酚醛树脂 (PHENODUR PR 285/55IB/B, 可从 CYTEC Industries, West Paterson, NJ. 获得 ; 和 BAKELITE HARZ 9989LB, 可从 Bakelite A. G. , Iserlohn, Germany 获得) ; 羧基官能聚酯树脂 (PHENODUR™ VPM 1150/50EPAC, 可从 CYTEC Industries, West Paterson, N. J. 获得) ; 任选的实质上非水的载体液体 RHODIASOLV RPDE ( 可从 Rhodia, U. S. A. , Cranbury, NJ 获得 ) , 芳族 100 European ( 可从 Exxon-Mobil Chemical Co. , Houston, TX 获得 ) 和丙酮 ( 可从 Dow Oxygenated Solvents, Midland, MI 获得 ) ; 任选的催化剂 (R4169, TEGOCOAT™ 722 的 20% w/w 混合物, 可从 Goldschmidt TIB GmbH, Mannheim, Germany 获得, 在芳族 100™ 溶剂中, 可从 Exxon-Mobil Chemical Co. , Houston, TX 获得) ; 任选的润滑剂 (LUBA-PRINT 887/C, 可从 L. P. Bader & Co. , GmBH, Rottweil, Germany 获得 ; 和 L16832, 部分水合的油炸油的 20% w/w 混合物, 源于葵花籽且可从 Unilever™ GmbH, Austria 获得, 在溶剂 Naptha 150™ 中混合, 其可从 Exxon-Mobil Chemical Co. , Houston, TX 获得) ; 和任选的涂料添加剂 (BYK 357, 可从 BYK-Chemie, GmBH, Wesel, Germany 获得 ; 和 POLYSLIP VS 86, 可从 Rohm & Haas Corp. , Philadelphia, PA 获得) 。

[0116] 以表 I 中所列的顺序混合最初的九种原料，随后在低于 40℃ 的温度下混合，直到获得流体，实质上均质的混合物。随后通过另外的混合加入最后的四种原料，并随后将该涂料组合物立即涂覆。

[0117] 将实施例 1 的示例性涂料组合物施用到电镀的马口铁卷材中，作为单一涂层或是双涂层涂料体系，其中该第一涂层和第二涂层的化学组成相同。在单涂层和双涂层实例中，都将第一涂层组合物在约 200℃ 下固化约 12 分钟，且将第二涂层组合物在约 190℃ 下固化约 10 分钟。固化的第一涂层组合物显示的涂层重量为约 8g/m<sup>2</sup>，且固化的第二涂层组合物显示的涂层重量为约 8 ~ 12g/m<sup>2</sup>。将获得的复合涂覆的金属基底转换成 73mm 直径的端盖和金属罐，依据下面所述的固化膜性能方法对其进行测试。

[0118] 表 I : 示例性交联的聚酯涂料组合物 ( 实施例 1 )

[0119]

原料	量 (kg)
URALAC™ ZW 5007 SH	90.00
RHODIASOLVE™ RPDE	30.00
AROMATIC 100 EUROPEAN	10.00
DESMODUR™ VP LS 2078	10.00
BAKELITE™ HARZ 9989 LB	4.45
BAKELITE™ PF 6520 LB	2.80
PHENODUR™ PR285/55IB/B	2.70
PHENODUR™ VPM1150/50EPAC	0.70
BYK™ 357	1.35
R4169 催化剂	0.85
LUBA-PRINT™ 887/C 蜡分散体	1.75
POLYSLIP™ VS 86 润滑剂	1.75
L16832 润滑剂	0.75
总计：	157.10
丙酮	> 100x
VPM 1150 (重量%不挥发固体)	0.446

[0120] 实施例 2 阐述了依据本发明的示例性双涂层涂料组合物。实施例 2 的示例性第一涂层涂料组合物包括一种或多种官能聚酯树脂和一种或多种酚醛树脂。如表 II 中所示, 该示例性第一涂层涂料组合物包括混入实质上非水的载体液体 (Dibasic ester (DBE) 和 1- 甲氧基 - 丙基 -2 乙酸酯载体液体, 二者可从 Dow Oxygenated Solvents, Midland, MI 获得) 中的饱和聚酯树脂 (URALAC ZW 5363 SN, 可从 DSM Resins, Zwolle, The Netherlands 获得); 酚醛树脂 (BAKELITE 9989LB, 可从 Bakelite A. G., Iserlohn, Germany 获得), 两种任选的甲阶酚醛树脂 (BAKELITE 658 ILB, 可从 Bakelite A. G., Iserlohn, Germany 获得; 和 PHENODUR PR 612, 可从 CYTEC Industries, West Paterson, N. J. 获得); 任选的实质上非水的载体液体 (丁基乙二醇乙酸酯, 可从 Dow Oxygenated Solvents, Midland, MI 获得); 任选的催化剂 (R4149, 10% w/w BYK (TM) 310, 可从 BYK-Chemie, GmbH, Wesel, Germany 获得且混入 PM 乙酸酯 (PMA) 中; 和 10% w/w CYCAT (TM) 600, 可从 CYTEC Industries, West Paterson, N. J., 获得, 与 Solvent PM 混合); 和任选的涂料添加剂 (BYK 357, 可从 BYK-Chemie, GmbH, Wesel, Germany 获得)。

[0121] 实施例 2 的示例性第二涂层涂料组合物包括一种或多种官能聚酯树脂、封闭异氰酸酯交联剂和一种或多种酚醛树脂。如表 II 中所示, 该示例性第二涂层涂料组合物包括两种官能饱和聚酯树脂的混合物 (DYNAPOL™ LH 826-05A, 55% w/w 混合物, 在可获得的实质上非水的载体液体中; 和 DYNAPOL™ LS 436-12, 60% w/w 混合物, 在实质上非水的载体液体中, 二者均可从 Degussa, GmbH, Frankfurt, Germany 获得); 己内酰胺封闭的 IPDI (封闭异氰酸酯) 交联剂 (DESMODUR VPLS 2078, 可从 Bayer A. G., Leverkusen, Germany 获得); 酚醛树脂 (PHENODUR™ PR308, 62% w/w 混合物, 在实质上非水的载体液体中, 其可从 CYTEC Industries, West Paterson, N. J. 获得); 任选的实质上非水的载体液体 (RHODIASOLV™ RPDE, 可从 Rhodia, U. S. A., Cranbury, NJ 获得; 和丁基乙二醇乙酸酯, 可从 Dow Oxygenated Solvents, Midland, MI 获得); 任选的催化剂 (R4165, 37.5% w/w METATIN™ Kat. S26, 可从 Acima, Buchs, Switzerland 获得; 12.5% w/w FASCA™ 4102, 可从 CECA ATO, Paris, France 获得; 和 50% w/w 实质上非水的载体液体, Solvesso™ 150, 可

从 Exxon-Mobil Chemical Co., Houston, TX 获得的混合物);任选的润滑剂(LUBA-PRINT 887/C,可从 L. P. Bader&Co., GmBH, Rottweil, Germany 获得);和任选的涂料添加剂(BYK 357,可从 BYK-Chemie, GmBH, Wesel, Germany 获得;ARADUR™ 3380-1, PMA 中的 35% w/w 混合物,可从 Huntsmann GmbH, Frankfurt, Germany 获得;BETAFRIT™ 20% w/w 在 S150 中,可从 Unilever GmbH, Frankfurt, Germany 获得;和 POLYSLIP VS 86,可从 Rohm & Haas Corp., Philadelphia, PA 获得)。

[0122] 以表 II 中所列的顺序,在容器中混合实施例 2 的第一涂层组合物原料,随后在低于 40°C 的温度下混合,直到获得流体,实质上均质的第一涂层涂料组合物混合物。以表 II 中所列的顺序,在另一容器中混合实施例 2 的第二涂层组合物原料,随后在低于 40°C 温度下混合,直到获得实质上均质的混合物第二涂层组合物混合物。

[0123] 将实施例 2 的示例性第一涂层涂料组合物施用到电镀马口铁(ETP)卷材上,并在约 200°C 下固化约 12 分钟。随后将实施例 2 的示例性第二涂层涂料组合物施用到第一涂层组合物之上,并在约 200°C 下固化约 12 分钟。固化的第一涂层组合物显示的涂料重量为约 6g/m<sup>2</sup>,且固化的第二涂层组合物显示的涂料重量为约 12g/m<sup>2</sup>。将获得的复合涂覆的金属基底转换成 99mm 直径的端盖和金属罐,依据下面所述的固化膜性能方法对其进行测试。

[0124] 除了涂覆在金属基底上时涂料的固化程度和它们的视觉外观之外,本发明的固化涂料组合物的其它重要特征通常包括:(1)提供了一种能够粘着于金属基底的涂料,(2)提供了一种显示优异柔韧性的涂料,和(3)增强了金属基底的抗腐蚀性,特别是在灭菌或巴氏消毒条件下和暴露于酸性食品模拟物时。

[0125] 表 II:示例性交联的聚酯双涂层组合物(实施例 2)

[0126]

原料	相对量 (% w/w)
第一涂层组合物	-
URALAC™ ZW 5007 SH	72.072
二元酯	3.917
1-甲氧基-丙基-2-乙酸酯	3.917
BAKELITE™ HARZ 9989 LB	6.737
BAKELITE™ 6581LB	4.622
PHENODUR™ PR612	2.546
Byk™ 357	1.175
Byk™ 310@10% w/w 在 PMA 中	0.470
CYCAT™ 600@20% w/w 在 PM 中	0.627
丁基乙二醇乙酸酯	3.916
第二涂层组合物	-
DYNAPOL™ LH 826-05A	57.754
DYNAPOL™ LS 436-12	5.348
RHODIASOLVE™ RPDE	8.556
BYK™ 357	0.428
DESMODUR™ VP LS 2078	10.267
ARADUR™ 3380-1(35% w/w 在 PMA 中)	2.139
R4165 催化剂	0.250
LUBA-PRINT™ 887/C 蜡分散体	0.980
POLYSLIP™ VS 86 润滑剂	0.980
LI6832(Betafrit™ 20% w/w 在 S150 中)	0.606
PHENODUR™ PR308	1.996
丁基乙二醇乙酸酯	10.695

[0127] 由此,测试实施例 1 和 2 的固化复合涂层对金属基底的粘着力、柔韧性、抑制金属基底的腐蚀的能力和对模型食品与消毒条件的化学耐受性。提供下列试验方法以有助于理

解本发明,其并非构成其范围限定。依据一种或多种下列固化膜性能试验来评价实施例 1 和 2 中制得的“易开”端盖和多部分食品容器。

[0128] 涂层均匀性孔隙率试验法确定消毒前未被保护性涂料有效涂覆的金属基底表面的量。采用 WACO 珐琅评价仪 (Wilkins-Anderson Co., Chicago, IL),以 4 秒模式,利用由 989.7g 去离子水、10g 氯化钠 (NaCl) 和 0.3g Aresol OT-B (可从 CYTEC Industries, West Paterson, N. J. 获得) 组成的电解质溶液,测量金属基底 (例如,罐或端部、) 的金属暴露的程度。

[0129] 如果金属基底的表面上存在未涂覆的金属,那么将电流在这两个探针之间通过且在 LED 显示器上以数值记录。LED 显示以毫安计的传送电流,或者更通常地表示为“mA”。通过的电流直接与未被涂料有效涂覆的金属量成比例。目的是在金属基底上实现 100% 涂料覆盖,其将导致 0.0mA 的 LED 读数。

[0130] 为了评价粘着力,将罐和罐端盖进行多个试验,以确定涂料与金属基底的粘着力,包括,例如,网状线粘着力 (cross hatch adhesion) (CHA) 试验。通常依据 ASTM 试验法 D3359- 试验法 B 来进行网状线粘着力试验。对于实施例 1 的粘着力评价等级为“A-E”,其中“A”表示在该区域中 100% 的涂层保持粘着,且“E”表示 100% 的涂层从试验区域中除去,诸如此类。

[0131] 为了评价固化膜的抗腐蚀性,将罐端部浸泡在去离子水中的 1% w/w NaCl 中、在去离子水中的 2% w/w 乳酸中、和在去离子水中的 3% w/w 乙酸中,在 131°C 和 15 磅 / 平方英寸 (约 1 大气压) 下约 60 分钟,之后依据上述方法测量孔隙率。

[0132] 另外,在罐中装入各种食品模拟物并在 128°C 和 15 磅 / 平方英寸 (约 1 大气压) 下消毒约 60 分钟。这些食品模拟物包括:

[0133] 自来水中的 2% w/w 的 NaCl ;

[0134] 去离子水中的 2% w/w NaCl / 乙酸 ;

[0135] 去离子水中的 1% w/w 乳酸 ;

[0136] 去离子水中的 3% w/w 乙酸 ;

[0137] “R” (去离子水中的 2% w/w 柠檬酸和 0.5% w/w 抗坏血酸) ;

[0138] 半胱氨酸盐酸盐。

[0139] 消毒之后,评价保护性涂层的外观相对于初始观察的变化 (“不变”表示相对于初始观察无变化, i. 0.), 相对于表面粗糙度的外观 (保护性涂层的若非如此的光滑表面粗糙化)、浑浊 (保护性涂层的表面点状 (spot-wise) 褪色)、和硫 - 着色的出现 (保护性涂层表面的变黑), 在暴露于半胱氨酸盐酸盐时。对于每种参数的视觉评价等级是定性的且定义如下: 无: 无视觉发现; 轻微: 轻微的视觉发现; 中等: 频繁的视觉发现; 和严重: 严重的视觉发现。也在消毒的保护性涂层上测量网状线粘着力 (CHA)。

[0140] 如表 III 中所示, 实施例 1 的本发明的无 BPA、BPF、BADGE 和 BFDGE 的涂料组合物, 当以单程或双程 (即, 其中第一涂层组合物的化学组成与第二涂层组合物的化学组成实质上相同) 保护性涂料施用到金属基底上且转化为“易开”端盖时; 即使在高酸性条件下消毒之后也显示良好的粘着力、低孔隙率、和优异抗腐蚀性。

[0141] 如表 IV 中所示, 实施例 2 的本发明的无 BPA、BPF、BADGE 和 BFDGE 的涂料组合物, 当以双涂层 (即, 其中第一涂层组合物的化学组成与第二涂层组合物的化学组成实质上不

同) 保护性涂料施用到金属基底上且转化为“易开”端盖时;即使在高酸性条件下消毒之后也显示良好的粘着力、低孔隙率、和优异抗腐蚀性。

[0142] 表 III 示例性单程和双程交联聚酯涂料的性能

[0143]

73mm 端盖: 孔隙率 (mA)	实施例 1
消毒前:	0.2
消毒后: 3%乙酸 1 小时, 131°C	0.4
外观:	轻微粗糙
单程: 孔隙率 (mA) 消毒后 1 小时, 128°C	-
2% NaCl/ 去离子水 (CHA)	A
外观:	不变
2% NaCl/3% 乙酸 (CHA)	A
外观:	不变
" R" (CHA)	A
外观:	不变
半胱氨酸 HCl (CHA)	A
外观:	硫着色
双程: 孔隙率 (mA) 消毒后 1 小时, 128°C	-
2% NaCl/ 去离子水 (CHA)	A
外观:	不变
2% NaCl/3% 乙酸 (CHA)	A
外观:	不变
" R" (CHA)	A
外观:	不变
半胱氨酸 HCl (CHA)	A
外观:	轻微硫着色

[0144] 表 IV 示例性双涂层交联聚酯涂料的性能

[0145]

99mm ETP 端盖: 孔隙率 (mA)	实施例 2
消毒前:	0.6
消毒后 1 小时 131°C	-
1% NaCl/ 去离子水	3.9
2% 乳酸 / 去离子水	2.7
3% 乙酸 / 去离子水	9.7
网状线粘着力 消毒后 1 小时 128°C	-
2% NaCl/ 去离子水 (CHA)	A
外观:	不变
2% NaCl/3% 乙酸 (CHA)	A
外观:	珠状物上的小泡
" R" (CHA)	A
外观:	不变
半胱氨酸 HCl (CHA)	A
外观:	浑浊

[0146] 上述说明、实施例和数据提供了本发明的无 BPA、BPF、BADGE 和 BFDGE 的可硬化涂料组合物,以及制备方法和依据本发明利用金属基底涂料体系来制备金属食品容器和端盖的方法的书面描述。也描述了本发明的各种优选实施方式。本发明的这些和其它实施方式落入下列权利要求的范围之内。