



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119570318 A

(43) 申请公布日 2025. 03. 07

(21) 申请号 202411712562.9 *C09D 167/00* (2006.01)
(22) 申请日 2017.10.19 *C09D 171/00* (2006.01)
(30) 优先权数据 *C09D 123/00* (2006.01)
62/410,255 2016.10.19 US *C09D 133/08* (2006.01)
C09D 7/65 (2018.01)
(62) 分案原申请数据 *B05D 7/16* (2006.01)
201780064549.9 2017.10.19
(71) 申请人 宣伟投资管理有限公司
地址 美国俄亥俄州
(72) 发明人 塞巴斯蒂安·吉班尼尔
玛丽·布拉永 塞缪尔·普奥达
(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
专利代理师 谭玲玲
(51) Int. Cl.
C09D 133/00 (2006.01)

权利要求书3页 说明书25页

(54) 发明名称

碱溶性树脂添加剂以及包含这种添加剂的
涂料组合物

(57) 摘要

本发明涉及碱溶性树脂添加剂以及包含这种
添加剂的涂料组合物。具体地,提供了一种涂
料组合物,其可用于涂布金属基材,例如食品或
饮料罐的内表面和/或外表面。在优选的实施方
式中,使用预先形成的树脂体系和碱溶性树脂添
加剂的物理共混物来配制涂料组合物。

1. 一种适用于在金属基材上形成粘附涂层的水性涂料组合物,所述涂料组合物包含:树脂体系;和碱溶性树脂添加剂,其数均分子量为至少1000、至少为1500、或至少为2000。
2. 权利要求1所述的水性涂料组合物,其中所述涂料是喷涂用涂料组合物。
3. 前述权利要求中任一项所述的水性涂料组合物,其中所述涂料组合物是适用于形成金属食品或饮料罐的食品接触涂层的食品或饮料罐涂料组合物。
4. 前述权利要求中任一项所述的水性涂料组合物,其中所述树脂体系包含水溶性或水分散性树脂体系。
5. 前述权利要求中任一项所述的水性涂料组合物,其中所述树脂体系包含丙烯酸类聚合物、聚酯聚合物、聚醚聚合物、聚烯烃聚合物或其混合物或共聚物(例如,聚酯-丙烯酸类、聚醚-丙烯酸类、聚烯烃-丙烯酸类等)。
6. 权利要求5所述的涂料组合物,其中所述丙烯酸类聚合物包括乳液聚合的丙烯酸类胶乳。
7. 一种内部喷涂食品或饮料罐的水性涂料组合物,所述涂料组合物包含包含乳液聚合的丙烯酸类胶乳的树脂体系;和碱溶性树脂添加剂,其数均分子量为至少1000、至少1500,或至少为2000。
8. 前述权利要求中任一项所述的水性涂料组合物,其中所述涂料组合物包含预先形成的树脂体系和所述碱溶性树脂添加剂的物理共混物。
9. 前述权利要求中任一项所述的水性涂料组合物,其中,在液体涂料组合物的任何固化之前,所述树脂体系和所述碱溶性树脂添加剂存在于所述液体涂料组合物中而彼此不共价连接。
10. 前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中所述树脂体系包含乳液聚合的丙烯酸类胶乳,并且其中所述丙烯酸类胶乳在所述碱溶性树脂添加剂存在下不乳液聚合。
11. 前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中所述碱溶性树脂添加剂包含至少部分中和的酸官能或酸酐官能的聚合物。
12. 前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中所述碱溶性树脂添加剂包含至少部分中和的酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物。
13. 权利要求12所述的涂料组合物,其中所述丙烯酸类聚合物由包含丙烯酸的烯键式不饱和单体组分形成。
14. 权利要求12或13所述的涂料组合物,其中所述丙烯酸类聚合物由如下烯键式不饱和单体组分形成,所述烯键式不饱和单体组分包括甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯中的一种或两种。
15. 权利要求12所述的涂料组合物,其中所述丙烯酸类聚合物由如下烯键式不饱和单体组分形成,所述烯键式不饱和单体组分包括(i)丙烯酸,(ii)甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯或其混合物,和(iii)任选地一种或多种不同于甲基丙烯酸甲酯的(甲基)丙烯酸烷基酯,例如丙烯酸乙酯。
16. 权利要求12-15中任一项所述的涂料组合物,其中所述至少部分中和的酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物包括有机溶液聚合的丙烯酸类聚合物。
17. 权利要求11-16中任一项所述的涂料组合物,其中含氮的碱(例如氨或伯胺、仲胺或

叔胺)被用于至少部分中和所述碱溶性树脂添加剂。

18. 权利要求11-17中任一项所述的涂料组合物,其中所述酸官能或酸酐官能的聚合物在中和之前显示出至少40、至少100、至少200或至少250mg KOH/g树脂的酸值。

19. 权利要求18所述的涂料组合物,其中所述酸官能或酸酐官能的聚合物在中和之前显示出小于500、小于450或小于400mg KOH/g树脂的酸值。

20. 前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中所述碱溶性树脂添加剂的数均分子量小于50000、小于25000、小于20000、或小于15000。

21. 前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中,基于所述涂料组合物中的总树脂固体,所述涂料组合物包含小于10重量%、小于5重量%、小于3重量%、或小于2重量%的所述碱溶性树脂添加剂。

22. 前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中,基于所述涂料组合物中的总树脂固体,所述涂料组合物包含至少0.25重量%、至少0.5重量%、至少1重量%、或至少1.25重量%的所述碱溶性树脂添加剂。

23. 前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中基于总树脂固体,所述涂料组合物包含大于50重量%、大于70重量%、大于80重量%、或95重量%或更多的乳液聚合的丙烯酸类胶乳。

24. 前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物包含交联剂。

25. 权利要求24所述的涂料组合物,其中所述交联剂包括如下的一种或多种:(i) 甲阶酚醛交联剂、(ii) β -羟烷基酰胺交联剂、或(i)和(ii)的混合物。

26. 前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物基本上不含苯乙烯。

27. 前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物基本上不含双酚A中的每一种。

28. 权利要求1至27中任一项所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物基本上不含双酚F、双酚S、及其环氧化物中的每一种。

29. 前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物基本上不含卤化单体。

30. 前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物具有至少5秒、至少10秒、或至少15秒至小于40秒、小于30秒、或小于25秒的平均粘度,基于本文所述的粘度测试。

31. 前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物包含15至25重量%的固体。

32. 前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物的挥发性部分包含至少50重量%的水,和任选的一种或多种水混溶性有机溶剂。

33. 根据权利要求6至32中任一项所述的涂料组合物,其中所述乳液聚合的丙烯酸类胶乳的Tg大于20°C、大于40°C、大于50°C、或大于60°C。

34. 一种方法,包括提供任何前述权利要求的涂料组合物并将其涂覆到金属基材上。

35. 权利要求34所述的方法,包括在将金属基材形成食品或饮料容器或其一部分之前或之后,将涂料组合物涂覆(例如,喷涂)在所述金属基材上。

36. 一种方法,包括:

提供权利要求6至33中任一项所述的涂料组合物;和

将所述涂料组合物喷涂到金属食品或饮料罐或其部分的内表面上。

37. 如权利要求36所述的方法,其中所述金属食物或饮料罐是铝饮料罐。

38. 权利要求34-37中任一项所述的方法,还包括使所述金属基材上的所述涂料组合物固化,以形成平均膜厚度为2-15微米的连续固化涂层。

39. 由权利要求34-38中任一项所述的方法得到的制品(例如,食品或饮料罐或其部分)。

40. 一种铝制食品或饮料罐,其具有由权利要求6至33中任一项所述的涂料组合物形成的连续内部喷涂层。

41. 如权利要求40所述的铝制食品或饮料罐,其中所述涂层的平均厚度为2至15微米。

42. 一种制备用于金属基材的水性涂料组合物,包括:

提供含有前述任一权利要求所述的树脂体系(例如乳液聚合的丙烯酸胶乳)的水性组合物;和

组合(例如,通过混合)任何前述权利要求中所述的ASR添加剂和所述水性组合物。

43. 权利要求42所述的方法,其中所得水性涂料组合物是权利要求1-33中任一项所述的水性涂料组合物。

44. 由权利要求42或43的方法得到的水性涂料组合物。

碱溶性树脂添加剂以及包含这种添加剂的涂料组合物

[0001] 本申请是申请日为2017年10月19日的中国专利申请201780064549.9 (PCT/US2017/057378)的分案申请。

[0002] 相关专利申请的交叉引用

[0003] 本专利申请要求于2016年10月19日提交的名称为“STYRENE-FREE ACRYLIC POLYMERS AND COMPOSITION CONTAINING SUCH POLYMERS (不含苯乙烯的丙烯酸类聚合物和含有这种聚合物的组合物)”的美国临时申请62/410,255的优先权,其全文以引用方式并入本文。

背景技术

[0004] 双酚A已被用于制备具有多种特性和用途的聚合物。例如,双酚A可与表氯醇反应以提供可用于包装涂料的聚合物。期望减少或消除某些双酚A衍生的聚合物在食品或饮料容器涂料中的使用。虽然已提出在无双酚A情况下制得的多种替代涂料组合物,但某些替代组合物表现出不足的涂料特性,诸如金属基底上不足的耐腐蚀性、不足的柔性、不足的韧性。

[0005] 适合用作食品或饮料罐涂料的涂料组合物所需的涂料性能属性的平衡是特别严格的并且与其它涂料终端应用来说是独特的。因此,设计用于其他终端应用的涂料通常不适合用作食品或饮料罐涂料。

[0006] 例如,用于食品或饮料容器的涂料应当避免不适当地改变包装食品或饮料产品的味道,并且还应当避免剥落或碎裂到包装产品中。涂料还应当耐受化学侵蚀性食品或饮料产品(其可具有复合化学特征,包括盐、酸、糖、脂肪等)延长的时间段(例如数年)。食品或饮料容器涂层还应当对下面的基材具有良好的粘附性并且在固化后保持足够的柔性,因为运输、存储或使用期间的后续制造和凹陷(例如由于跌落)将导致金属基材变形,这将造成涂层弯曲。易碎涂层在弯曲期间破裂,使容器金属暴露于包装产品,这有时可导致容器泄漏。在制造的食品和饮料容器的量大时,甚至较低概率的涂层失效也可导致相当多数量的容器泄露。

[0007] 因此,应当理解,本领域需要这样一种改善的涂料组合物,其无需特意使用双酚A制备,但表现出严格平衡的涂料性能,从而允许此类涂料组合物用于食品或饮料容器。

发明概述

[0009] 本发明提供用于配制液体涂料组合物的添加剂,尤其是用于在基材(例如金属基材)上形成热固性涂层的水性涂料组合物。

[0010] 在一个方面,本发明提供了碱溶性树脂(“ASR”)添加剂,其可以与树脂体系组合使用,以配制优选具有一种或多种改善的涂料性能的水性涂料组合物。

[0011] 在另一方面,本发明提供了一种水性涂料组合物,其适用于在金属基材上形成粘附涂层。在优选的实施方式中,该涂料组合物包含树脂体系和ASR添加剂,所述ASR添加剂优选具有至少1000、至少1500或至少2000的数均分子量(“Mn”)。

[0012] 在另一方面,本发明提供了内喷食品或饮料罐的水性涂料组合物。在某些优选的实施方式中,该涂料组合物包含树脂体系,该体系包含乳液聚合的丙烯酸胶乳和ASR添加剂,所述ASR添加剂优选具有至少1000、至少1500或至少2000的Mn。

[0013] 在另一方面,本发明提供了一种方法,包括提供本发明的涂料组合物,并将其涂覆到金属基材上。在某些优选的实施方式中,金属基材是金属食品或饮料罐或其部分的内表面。在一些这样的实施方式中,涂料组合物通过喷涂而涂覆。

[0014] 在另一方面,本发明提供一种具有金属基材的制品,其中至少一部分金属基材具有设置在其上的涂层(例如,固化的热固性涂层),该涂层由本发明的涂料组合物形成。在一些实施方式中,该制品是金属食品或饮料罐或其一部分。在某些优选的实施方式中,所述制品是铝制饮料罐,其具有设置在内表面上的本文公开的内喷涂层。

[0015] 以上发明内容并非旨在描述本发明所公开的每个实施方案或本发明的每项具体实施。下面的描述更具体地举例说明了例示性实施方案。在整个申请的若干处,通过列举实施例提供指导,这些实施例可以以各种组合方式使用。在每种情况下,陈述的列举仅用作代表性组,而不应当被解释为限制性或排他性的列举。

[0016] 本发明的一个或多个实施方案的细节陈述在以下的说明书中。通过说明书和权利要求书,本发明的其它特征、目的和优点将显而易见。

[0017] 定义

[0018] 除非另有声明,本文中使用的如下术语具有如下提供的含义。

[0019] 本文中使用时,术语“有机基团”是指烃基基团(具有除碳和氢之外的任选元素,诸如氧、氮、硫和硅),其被分类为脂族基团、环状基团或脂族基团与环状基团的组合(例如烷基芳基和芳烷基基团)。

[0020] 可以相同或不同的基团被称作“独立地”为某物。预期在本发明化合物的有机基团上可以有取代。在本申请通篇中使用时,术语“基团”和“片段”被用于区分允许取代或可以被取代的化学实体与不允许取代或不可被取代的化学实体。因此,使用术语“基团”描述化学取代基时,所描述的化学材料包括未经取代的基团和下述基团,所述基团例如在链中具有O、N、Si或S原子(如在烷氧基中)以及具有羰基基团或其他常规取代。使用术语“片段”描述化合物或取代基时,仅旨在包括未经取代的化学材料。例如,短语“烷基基团”旨在不仅包括纯开链饱和烃烷基取代基(例如甲基、乙基、丙基、叔丁基等等),而且包括还带有本领域已知的其他取代基(例如羟基、烷氧基、烷基磺酰基、卤素原子、氰基、硝基、氨基、羧基等等)的烷基取代基。因此,“烷基基团”包括醚基、卤代烷基、硝基烷基、羧基烷基、羟基烷基、磺基烷基等等。另一方面,短语“烷基片段”仅限于包括纯开链饱和烃烷基取代基,例如甲基、乙基、丙基、叔丁基等等。本文中使用的术语“基团”意欲记载具体的片段以及记载更广种类的包含该片段的被取代的和未被取代的结构。

[0021] 术语“烯键式不饱和”是指能够参与自由基引发的聚合反应的碳-碳双键或三键,其不旨在涵盖芳基基团(诸如例如苯乙烯的苯基基团)中存在的碳-碳双键。因此,例如十二烷基苯磺酸不被认为包括烯键式不饱和基团。

[0022] 术语“在……上”在涂覆在表面或基材上的涂层的语境中使用时,包括直接或间接涂覆于表面或基材的涂层二者。因此,例如,涂层涂覆在覆盖基材的底漆层上构成涂层涂覆在基底上。

[0023] 除非另外指明,术语“聚合物”包括均聚物和共聚物(例如两种或更多种不同单体的聚合物)两者。相似地,除非另外指明,所使用的指定聚合物类别诸如例如“丙烯酸类”的术语旨在包括均聚物和共聚物(例如聚醚-丙烯酸酯共聚物)两者。

[0024] 术语“单体”包括用于产生聚合物的任何反应物分子,并且涵盖单一单元分子(例如丙烯酸类分子)和多单元分子(例如丙烯酸类低聚物)两者。

[0025] 可相同或不同的基团称为“独立地”存在的某物。术语“基团”还涵盖单原子片段。因此,例如卤素原子可为基团。

[0026] 术语“丙烯酸酯”和“丙烯酸类”在本文广义地(可替换地)使用,其涵盖由例如一种或多种丙烯酸、甲基丙烯酸、或任何丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物制得的材料。因此,例如即使不采用(甲基)丙烯酸酯单体,完全由聚合的(甲基)丙烯酸构成的均聚物仍将是“丙烯酸酯”聚合物。

[0027] 如“(甲基)丙烯酸酯”、“(甲基)丙烯酸”等中使用的术语“(甲基)”旨在指示氢或甲基基团可与单体的相关碳原子连接。例如,“(甲基)丙烯酸乙酯”涵盖丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯两者,以及它们的混合物。

[0028] 在相对于可包含特定化合物的涂料组合物、或聚合物或其它组合物使用时,术语“基本上不含”意指提及的组合物包含小于1000份每百万份(ppm)的所述化合物,不论该化合物在组合物中是移动的,还是被结合到组合物的组分(例如作为聚合物的结构单元)。在相对于可包含特定化合物的涂料组合物、或聚合物或其它组合物使用时,术语“实质上不含”意指提及的组合物包含小于100份每百万份(ppm)的所述化合物。在相对于可包含特定化合物的涂料组合物、或聚合物或其它组合物使用时,术语“实质上完全不含”意指提及的组合物包含小于5份每百万份(ppm)的所述化合物。在相对于可包含特定化合物的涂料组合物、或聚合物或其它组合物使用时,术语“完全不含”意指提及的组合物包含小于20份每十亿份(ppb)的所述化合物。当短语“不含”(在前述短语语境之外)、“不包括任何”等在本文使用时,此类短语不旨在排除痕量的可例如作为环境污染物存在的相关结构或化合物的存在。

[0029] 术语“不含苯乙烯”表示并未有意地使用苯乙烯,但可存在痕量的污染性苯乙烯(例如由于环境污染)。

[0030] 术语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些有益效果的实施方式。然而,在相同情况或其他情况下,其他实施方式也可为优选的。此外,一个或多个优选的实施方式的详述并不暗指其他实施方式不可用,并且并非意图将其他实施方式排除在本发明的范围外。

[0031] 术语“包含(包括)”及其变型形式在这些术语出现在说明书和权利要求中时不具有限制性含义。

[0032] 如本文所用,“一种(个)”、“所述(该)”、“至少一种(个)”以及“一种或多种(一个或多个)”以及不使用数量词可互换使用。因此,例如,包含“一种”表面活性剂的涂料组合物可以被解释为意指该涂料组合物包含“一种或多种”表面活性剂。

[0033] 同样在本文中,通过端点对数值范围的叙述包括该范围内包含的所有数字(例如1到5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等等)。另外,一个范围的公开包括较宽范围内包括的所有子范围的公开(例如1到5公开了1到4、1.5到4.5、1到2等等)。

发明详述

[0035] 本发明提供了碱溶性树脂(“ASR”)添加剂,其可用于改善各种涂料组合物的一种或多种涂料性能,特别是用于在金属基材上形成粘附的热固性涂层的水性涂料组合物。例如,已发现ARS添加剂可用于配制水性包装涂料组合物(例如,内部或外部食品或饮料罐涂料),特别是喷涂的涂料体系(例如,用于食品或饮料罐的内喷涂涂料组合物)。

[0036] 尽管不希望受任何理论束缚,但据信ASR的使用可为固化涂层提供一种或多种益处,例如改善的涂层聚结和/或更光滑的涂层表面。当在具有碳酸饮料的内部罐涂料中使用时,这可以帮助减少或消除与成核相关的某些问题。

[0037] 在优选的实施方式中,ASR添加剂是酸或酸酐官能的聚合物。在特别优选的实施方式中,ASR是酸或酸酐官能的丙烯酸类聚合物,甚至更优选是有机溶液聚合的酸官能或酸酐官能的丙烯酸类聚合物。通常,酸基团或酸酐基团用碱至少部分中和,以使ASR添加剂在水性介质中稳定地分散。优选的酸官能或酸酐官能的聚合物包括通过常规自由基聚合技术制备的那些。合适的实例包括由不饱和酸或酸酐官能单体或其盐和其它烯键式不饱和单体制备的那些。其中,优选的实例包括由至少15重量%、更优选至少20重量%、更优选至少30重量%、甚至更优选至少40重量%的不饱和酸官能或酸酐官能单体或其盐、以及余量是其它可聚合的烯键式不饱和单体制备的那些。共聚单体的实例包括本文后面公开的那些中的任何一种。

[0038] 多种酸官能或酸酐官能单体或其盐可用于制备ASR添加剂;它们的选择取决于所需的最终聚合物性质。优选地,这种单体是烯键式不饱和的,更优选地,是 α 、 β -烯键式不饱和的。合适的烯键式不饱和酸官能或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、或其盐。优选的这类单体具有3至20个碳、至少1个不饱和位点、和至少1个酸基团或酸酐基团或其盐。

[0039] 合适的酸官能单体包括烯键式不饱和酸(一元的或二元的)、二元酸的酸酐或单酯,其可与用于制备ASR添加剂的任选其它单体共聚合。示例性的一元酸是由结构 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COOH}$ 表示的那些,其中 R^1 是氢或具有1至6个碳原子的烷基。合适的二元酸是由式 $\text{R}^2(\text{COOH})\text{C}=\text{C}(\text{COOH})\text{R}^3$ 和 $\text{R}^2(\text{R}^3)\text{C}=\text{C}(\text{COOH})\text{R}^4\text{COOH}$ 表示的那些,其中 R^2 和 R^3 是氢、具有1至8个碳原子的烷基、卤素、具有3至7个碳原子的环烷基或苯基, R^4 是具有1至6个碳原子的亚烷基。这些酸与具有1至8个碳原子的链烷醇的半酯也是合适的。

[0040] 有用的烯键式不饱和酸官能单体的实例包括酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -氯代丙烯酸、 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 -氯代山梨酸、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、2-甲基马来酸、衣康酸、2-甲基衣康酸、亚甲基戊二酸等,或其混合物。优选的烯键式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-甲基衣康酸及其混合物。丙烯酸是特别优选的烯键式不饱和酸官能单体的实例。

[0041] 合适的烯键式不饱和酸酐单体的实例包括衍生自上述酸的化合物(例如,作为其纯酸酐或其混合物)。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含水盐。

[0042] 在优选的实施方式中,用于制备ASR添加剂的烯键式不饱和单体组分包括除酸官

能或酸酐官能单体之外的一种或多种单体。此类其它单体的实例可包括(甲基)丙烯酸酯(例如,(甲基)丙烯酸烷基酯)和非(甲基)丙烯酸酯乙烯基单体中的一种或多种。此类单体可包括任何合适的基团组合,例如直链、支链、环状(例如芳族、环脂族或多环基团)或反应性基团。例如,可以使用美国临时申请号62/410,255中描述的任何烯键式不饱和单体,包括例如其中描述的具有支化有机基团、环状基团或其组合的任何烯键式不饱和单体。

[0043] 在一些实施方式中,烯键式不饱和组分包括苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯中的一种或多种。

[0044] 合适的(甲基)丙烯酸烷基酯包括具有以下结构的那些: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{CO}-\text{OR}^6$,其中 R^5 是氢或甲基, R^6 是优选含有1至16个碳原子的烷基基团。 R^5 基团可以被一个或多个,通常是1至3个片段取代,所述片段例如为羟基、卤素、苯基和烷氧基。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)丙烯酸烷基酯通常是丙烯酸或甲基丙烯酸的酯。优选地, R^5 是氢或甲基, R^6 是具有2-8个碳原子的烷基。

[0045] 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)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、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)。

[0046] 合适的乙烯基单体的实例包括苯乙烯、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、以及它们的混合物。下面描述的与酸官能或酸酐官能聚合物有关的乙烯基芳族单体也适用于制备胶乳聚合物的烯键式不饱和单体组分中。苯乙烯是目前优选的乙烯基单体,部分原因在于其相对低的成本。

[0047] 用于烯键式不饱和单体组分的其它合适的可聚合乙烯基单体可包括丙烯腈、丙烯酸酰胺、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、N-异丁氧基甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基丙烯酰胺等。

[0048] 在一些实施方式中,ASR添加剂不含苯乙烯。例如,在一些这样的实施方式中,ASR添加剂由烯键式不饱和单体组分形成,所述烯键式不饱和单体组分包括丙烯酸和甲基丙烯酸,但不包括苯乙烯。

[0049] 在其他实施方式中,ASR添加剂包括苯乙烯。例如,在一个实施方式中,烯键式不饱和单体组分包括苯乙烯和丙烯酸。

[0050] 形成ASR添加剂的单体聚合通常通过有机溶液聚合技术在本领域熟知的自由基引发剂存在下进行。尽管酸官能或酸酐官能聚合物的制备方便地在溶液中进行,但如果需要使用纯净的方法。

[0051] ASR添加剂可具有任何合适的酸值。ASR添加剂优选具有至少40、至少100、至少200或至少250mg KOH/克树脂的酸值。ASR添加剂优选具有小于500、小于450、小于400或小于350mg KOH/克树脂的酸值。酸值可根据BS EN ISO 3682-1998标准测量。

[0052] 中和度可以根据ASR添加剂中包含的酸的量以及所需的ASR添加剂的溶解度或分散度而显著变化。通常,在使ASR添加剂可水分散时,ASR添加剂的酸度至少25%被在水中的

碱中和,优选至少30%被中和,更优选至少35%被中和。

[0053] 可以使用任何合适的碱中和ASR添加剂的酸基团或酸酐基团。优选的碱包括含氮碱,例如氨或胺(例如伯胺、仲胺或叔胺)。合适的胺的实例包括三甲胺、二甲基乙醇胺(也称为二甲基氨基乙醇)、甲基二乙醇胺、三乙醇胺、乙基甲基乙醇胺、二甲基乙胺、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、及其混合物。

[0054] ASR添加剂可具有任何合适的数均分子量(“Mn”)。ASR添加剂优选具有至少1000、至少1500、至少2000或至少2500的Mn。ASR添加剂优选具有小于50000、小于25000、小于20000或小于15000的Mn。Mn可以使用凝胶渗透色谱法和聚苯乙烯标准物测定。

[0055] 涂料组合物可包含任何合适量的ASR添加剂以实现所需效果。ASR添加剂通常以添加剂量存在,因此不是主要的成膜组分。基于涂料组合物中总树脂固体,涂料组合物优选包含至少0.25重量% (“wt%”)、至少0.5重量%、至少1重量%、或至少1.25重量%的ASR添加剂。在目前优选的实施方式中,基于涂料组合物中总树脂固体,涂料组合物包含小于10重量%、小于5重量%、小于3重量%、或小于2重量%的ASR添加剂。

[0056] 本发明的水性涂料组合物包含ASR添加剂与树脂体系的组合,所述树脂体系优选为水溶性或水分散性树脂体系。合适的这种树脂体系的实例可包括具有以下中的一种或多种的树脂体系:丙烯酸类聚合物、聚酯聚合物、聚醚聚合物、聚烯烃聚合物、或其混合物或共聚物(例如,聚酯-丙烯酸类、聚醚-丙烯酸类、聚烯烃-丙烯酸类等)。如果需要,树脂体系可包含一个或多个反应性基团,例如羧基、羟基、氧杂环丙烷基或其混合。

[0057] 在优选的实施方式中,在液体涂料组合物的任何固化之前,ASR添加剂作为单独的组分存在,其不与树脂体系共价连接。例如,ASR添加剂可以存在于涂料组合物中,该涂料组合物包含ASR添加剂和预先形成的树脂体系的物理共混物。在涂料组合物热固化后,可任选地在ASR添加剂和树脂体系之间形成一个或多个共价键(例如,可以在ASR添加剂上存在的酸基团和存在于树脂体系中的酸反应性基团例如羟基之间发生)。

[0058] 虽然ASR添加剂可以存在于树脂体系的聚合过程中,但在优选的实施方式中,ASR添加剂与预先形成(或至少部分预先形成)的树脂体系结合。包含以下实施例2的胶乳的涂料组合物中的ASR添加剂与例如用于制备胶乳并且仅仅由于胶乳的融入而存在于涂料组合物中的聚合物表面活性剂(例如,实施例1的酸官能丙烯酸类乳化剂)不同。换句话说,包含胶乳(例如下面实施例2的胶乳)的涂料组合物不被认为仅包含ASR添加剂,因为包含聚合物表面活性剂以支持胶乳的乳液聚合。尽管不打算受理论束缚,但不认为来自乳液聚合的这种残余聚合物表面活性剂提供与例如后来添加的ASR添加剂(例如,与已形成的或基本上形成的树脂体系组合)相同水平的涂层性能益处。尽管不打算受理论束缚,但这种性能差异可归因于,例如,由于聚合物表面活性剂紧密结合到胶乳颗粒中。

[0059] 水分散性丙烯酸类聚合物(例如,至少部分中和的酸官能或酸酐官能丙烯酸类聚合物)是包含在树脂体系中的优选聚合物,特别优选乳液聚合的丙烯酸类胶乳。丙烯酸类聚合物通常是由包含烯键式不饱和单体组分的成分形成的自由基聚合的聚合物,所述烯键式不饱和单体组分可包括烯键式不饱和单体的任何合适的组合,包括例如本文公开的任何那些。合适的水分散性丙烯酸类聚合物的实例,包括乳液聚合的丙烯酸类胶乳,是本领域已知的。合适的这种水分散性丙烯酸类聚合物的实例可包括美国专利No. 7,189,787、美国专利

No. 9,029,470、美国专利No. 9,181,448、美国专利No. 9,404,006、美国专利No. 9,415,900、美国公开号US20160009941、W02015/002958、W02015/002961、W02015/006522、W02016/105504、W02016/105502、W02016/196174、W02016/196190、W02017/112837、国际申请No. PCT/US2017/041858或美国临时申请号62/410,255中所述的任何一种。在一些实施方式中,水分散性丙烯酸类聚合物可以是含苯乙烯的。在其他实施方式中,丙烯酸类聚合物可以不含苯乙烯。合适的不含苯乙烯的丙烯酸类聚合物的实例描述于美国临时申请No. 62/410,255中。

[0060] 乳液聚合的胶乳聚合物可具有任何合适的玻璃化转变温度(“T_g”)。在一些实施方式中,可以使用T_g大于20°C、大于40°C、大于50°C或大于60°C的乳液聚合的丙烯酸类胶乳。

[0061] 可以使用任何合适的材料和方法制备乳液聚合的胶乳聚合物。例如,一种或多种烯键式不饱和单体组分可以在一种或多种乳化剂的帮助下在水性介质中乳液聚合,所述乳化剂可以是聚合物表面活性剂(例如,碱和酸官能或酸酐官能聚合物的盐)、非聚合物表面活性剂(例如,胺中和的十二烷基苯磺酸)、或其混合物。在一些实施方式中,碱(例如胺)和酸官能或酸酐官能聚合物(例如,酸官能或酸酐官能的有机溶液聚合的丙烯酸类聚合物)的盐不用于制备乳液聚合的胶乳。

[0062] 本发明的涂料组合物优选包含至少成膜量的本文所述的树脂体系(例如,乳液聚合的丙烯酸类胶乳)。在优选的实施方式中,基于涂料组合物的总树脂固体重量,涂料组合物包含至少约50重量%、更优选至少约65重量%、甚至更优选至少约80重量%或至少约90重量%的树脂体系。基于涂料组合物的总树脂固体重量,涂料组合物包含小于100重量%、更通常小于约99重量%、甚至更通常小于约95重量%的树脂体系(例如,乳液聚合的丙烯酸类胶乳)。上述胶乳聚合物的重量百分比包括用于制备胶乳聚合物的任何表面活性剂(例如,聚合物和/或非聚合物表面活性剂),无论表面活性剂是否共价连接到乳液聚合的烯键式不饱和单体组分。

[0063] 尽管不打算受理论束缚,但据信ASR添加剂的组分与树脂体系的组分适当地“匹配”以优化由ASR添加剂提供的涂层性能益处是有利的。例如,在ASR添加剂是丙烯酸类聚合物并且树脂体系包含乳液聚合的丙烯酸类胶乳的实施方式中,可能希望使用烯键式不饱和单体组分来生产尽可能紧密匹配的每种材料,例如,多于25重量%、多于40重量%、多于50重量%或多于50重量%的相同的烯键式不饱和单体,等等。

[0064] 涂料组合物可以由本文所述的树脂体系和ASR添加剂配制,任选地包含一种或多种另外的添加剂。在涂料组合物包含一种或多种添加剂的实施方式中,添加剂优选不会不利地影响本文所述的胶乳乳液或其它聚合物、或由涂料组合物形成的固化涂层。例如,这种任选的添加剂可以包含在涂料组合物中以增强组合物的美观性,促进组合物的制造、加工、处理和涂覆,并进一步改善涂料组合物或由此得到的固化涂层的特定功能性质。

[0065] 这些任选的添加剂包括,例如,催化剂、染料、颜料、调色剂、增量剂、填料、润滑剂、抗腐蚀剂、流动控制剂、触变剂、分散剂、抗氧化剂、粘合促进剂、光稳定剂、固化剂、共树脂、有机硅材料及其混合物。每种任选的添加剂优选以足以达到其预期目的的量包含在内,但其量不会对涂料组合物或由此产生的固化涂层产生不利影响。

[0066] 一种优选的任选添加剂是提高固化速率的催化剂。催化剂的实例包括但不限于强酸(例如,十二烷基苯磺酸(DDBSA,可从Cytec获得的CYCAT 600)、甲磺酸(MSA)、对甲苯磺酸

(pTSA)、二壬基萘二磺酸(DNNSA)和三氟甲磺酸),季铵化合物,磷化合物和锡、钛和锌化合物。具体实例包括但不限于四烷基卤化铵、四烷基或四芳基碘化磷或乙酸盐、辛酸锡、辛酸锌、三苯基膦和本领域技术人员已知的类似催化剂。

[0067] 如果使用,基于涂料组合物的总固体重量,催化剂优选以至少约0.01重量%、更优选至少约0.1重量%的量存在。此外,如果使用,基于涂料组合物的总固体重量,催化剂还优选以不大于约3重量%、特别是不大于约1重量%的非挥发量存在。

[0068] 另一种任意的成分是润滑剂(例如蜡),其通过赋予经涂布的金属基材润滑性而有助于制造金属闭合结构和其它制造的经涂布制品。优选的润滑剂包括例如巴西棕榈蜡和聚乙烯型润滑剂。如果使用,基于涂料组合物的总固体重量,润滑剂优选以至少约0.1重量%的量,优选不大于约2重量%、更优选不大于约1重量%的量存在于涂料组合合物中。

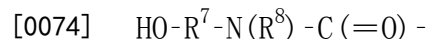
[0069] 另一种任意的成分是有有机硅材料,例如基于硅氧烷和/或基于聚硅氧烷的材料。合适的此类材料的代表性实例公开在国际公布No. W02014/089410和W0/2014/186285中。

[0070] 另一种有用的任意成分是颜料,例如二氧化钛。如果使用,基于涂料组合物的总固体重量,颜料以不大于约70重量%、更优选地不大于约50重量%、并且甚至更优选地不大于约40重量%的量存在于涂料组合合物中。

[0071] 本发明的涂料组合合物可任意地包含一种或多种交联剂。合适的交联剂的实例包括羟基反应性交联剂、羧基反应性交联剂(例如含氮羧基反应性交联剂“NCCR”)、或其组合。在一些实施方式中,可以使用一种或多种羟基反应性交联剂和一种或多种羧基反应性交联剂的组合。例如,可以使用一种或多种 β -羟烷基酰胺交联剂(例如PRIMID QM1260交联剂)和一种或多种酚醛塑料交联剂(例如甲阶酚醛交联剂)。优选的交联剂基本上不含BPA、BPF、BPS中的每一种,包括其缩水甘油醚化合物(例如BADGE)和环氧酚醛清漆。

[0072] 优选的羧基反应性交联剂包括NCCR交联剂,其通常包含两个或更多个氮原子,并且在一些实施方式中,包含总计两个氮原子。在一些实施方式中,一个或多个(并且更优选两个或更多个)氮原子存在于酰胺基、氮丙啶基(aziridine group)、酰亚胺基、二酰亚胺基、恶唑啉基,氨基甲酸酯基或其组合中。在一个优选的实施方式中,NCCR交联剂包含两个或更多个酰胺基团。然而,预期NCCR交联剂可含有单个酰胺基团,例如具有两个或更多个羟基的多取代酰胺基团。

[0073] 在某些优选的实施方式中,NCCR交联剂包含一个或多个、更优选两个或更多个具有下式(I)结构的基团:



[0075] 其中每个 R^7 独立地为有机基团,并且每个 R^8 独立地为氢或有机基团。

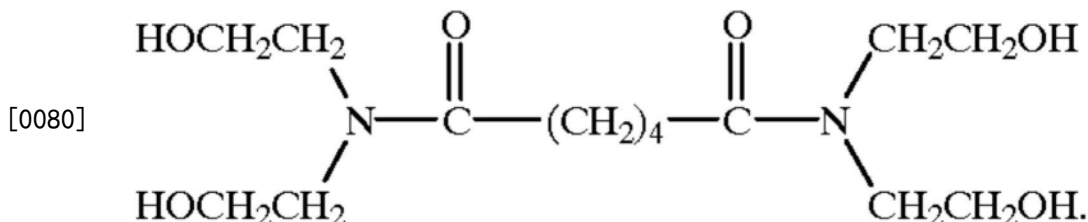
[0076] 如式(I)中所示,取决于 R^7 的结构,所描绘的羟基可以是伯羟基、仲羟基或叔羟基。在一些实施方式中,羟基是伯羟基。

[0077] R^7 可包含任何合适数量的碳原子,但通常包含2至10个碳原子,更通常2至8个碳原子,更通常2至6个碳原子,甚至更通常2至4个碳原子。 R^7 通常在一端连接到所描绘的氮原子而另一端连接到所描绘的羟基的链中包含至少两个碳原子。在一个实施方式中,所描绘的羟基直接连接至第一碳原子,所述第一碳原子直接连接至第二碳,所述第二碳转而直接连接至所描绘的氮原子。在一些实施方式中, R^7 是 $-(\text{CH}_2)_2-$ 。

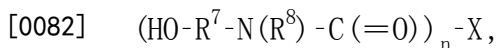
[0078] 在一些实施方式中, R^7 是优选含有1至5个碳原子的亚烷基(例如,亚甲基、亚乙基、

正亚丙基、仲亚丙基、正丁基、仲亚丁基、叔亚丁基、亚戊基等)。

[0079] 在一些实施方式中, R^8 是包含羟基的有机基团。在一些这样的实施方式中, R^8 为式 $HO-R^7-$, 其中 R^7 如上所述。这种 R^8 基团的实例包括优选具有1至5个碳原子的羟基烷基基团(例如, 羟基-乙基、3-羟基-丙基、2-羟基-丙基、4-羟基-丁基、3-羟基-丁基、2-羟基-2-丙基-甲基、5-羟基-戊基、4-羟基-戊基、3-羟基-戊基、2-羟基-戊基和戊基异构体)。下面提供了包括这种 R^8 基团的NCCR交联剂的实例(其被认为是可从EMS商购的PRIMID XL-552产品的结构):



[0081] 在一些实施方式中, NCCR交联剂是具有如下式(II)结构的化合物:



[0083] 其中:

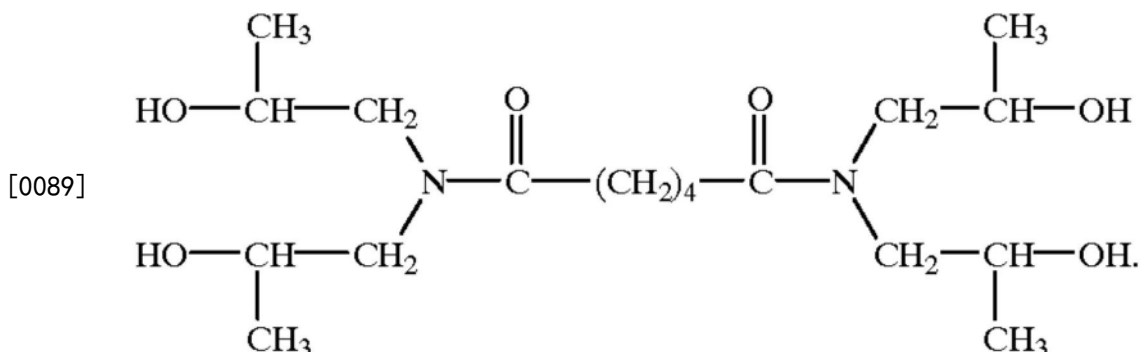
[0084] R^7 和 R^8 如上所述;

[0085] n 为2或更大;并且

[0086] X 是多价有机基团。

[0087] 在一些实施方式中, X 是亚烷基。在一些实施方式中, X 是 $-(\text{CH}_2)_m-$ 基团, 其中 (i) m 是1或更大、2或更大、3或更大、4或更大, 并且更通常为2到10, 并且 (ii) 一个或多个氢可以被取代基(例如, 有机取代基)取代。在一个实施方式中, X 是 $-(\text{CH}_2)_4-$ 。

[0088] 在某些优选的实施方式中, 羟基相对于氮原子、更优选酰胺键的氮原子位于“ β ”位。因此, 例如, 在某些优选的实施方式中, NCCR交联剂是 β -羟烷基酰胺化合物。这些化合物的一些实例包括: 双[N,N-二(β -羟基-乙基)]己二酰胺、双[N,N-二(β -羟基-丙基)]琥珀酰胺、双[N,N-二(β -羟基-乙基)]壬二酰胺、双[N,N-二(β -羟基-丙基)]己二酰胺、双[N-甲基-N-(β -羟基-乙基)]草酰胺及其混合物。可从EMS商购的PRIMID QM-1260产品是优选的 β -羟烷基酰胺交联剂的实例。相信与PRIMID QM-1260产品相对应的结构如下:



[0090] 不希望受理论束缚, 在某些实施方式中优选使用 β -羟烷基酰胺, 这是由于被认为发生了并会导致交联剂与羧基的反应性增强的恶唑啉中间体的形成。因此, 在一些实施方式中, NCCR交联剂优选能够形成恶唑啉鎓中间体或其它具有增强的与羧基的反应性的碳-氮杂环中间体。优选地, 这种活性中间体在典型的食品或饮料罐涂层热固化条件下形成。例

如,对于饮料内部喷涂涂料,这种活性中间体优选在烘箱停留时间为30至85秒期间在188至199℃的烘箱烘烤条件下形成。

[0091] NCCR交联剂优选由不含甲醛的反应物形成。

[0092] 可以使用任何公知的羟基反应性固化树脂。例如,可以使用酚醛塑料、封端的异氰酸酯和氨基塑料固化剂、以及它们的组合。

[0093] 酚醛塑料树脂包括醛与酚的缩合产物。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。

[0094] 氨基塑料树脂是醛如甲醛、乙醛、巴豆醛和苯甲醛与含氨基或酰氨基的物质如脲、三聚氰胺和苯并胍胺的缩合产物。合适的氨基塑料交联树脂的实例包括苯并胍胺-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、酯化的三聚氰胺-甲醛和脲-甲醛树脂。

[0095] 其它通常合适的交联剂的实例是封端或非封端的脂族、脂环族或芳族二价、三价或多价异氰酸酯,例如六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)、环己基-1,4-二异氰酸酯等等。通常合适的封端异氰酸酯的其它实例包括异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯的异构体及其混合物。

[0096] 包含在涂料组合物中的一种或多种交联剂的总量可取决于交联剂的类型、烘烤的时间和温度、以及分子量。如果使用,一种或多种交联剂通常以至多约50重量%、优选至多约30重量%、更优选至多约15重量%、最佳小于10重量%的量存在。如果使用,交联剂通常以至少约0.1重量%、更优选至少约1重量%、甚至更优选至少约1.5重量%、甚至更优选至少约2重量%的量存在。这些重量百分比基于涂料组合物的总树脂固体重量。

[0097] 在优选的实施方式中,涂料组合物包含至少1重量%、更优选至少2重量%、甚至更优选至少3重量%的一种或多种NCCR交联剂,基于涂料组合物的总树脂固体。尽管上限量不受限制,但涂料组合物优选包含小于20重量%、更优选小于15重量%、甚至更优选小于10重量%的一种或多种NCCR交联剂,基于涂料组合物的总树脂固体。在某些优选的实施方式中,涂料组合物包含4至8.5重量%的一种或多种NCCR交联剂(例如,PRIMID QM1260交联剂),更优选5至7.5重量%的一种或多种NCCR交联剂,基于涂料组合物的总树脂固体。在一些实施方式中,涂料组合物包含至少上述量的一种或多种 β -羟烷基酰胺交联剂。

[0098] 在一些实施方式中,涂料组合物包含根据前一段所述量的NCCR交联剂,并且还包含1至10重量%、更优选3至8重量%、并且最优选4至6重量%的一种或多种甲阶酚醛交联剂,基于涂料组合物的总树脂固体。

[0099] 在一些实施方式中,涂料组合物可以在不使用外部交联剂的情况下固化。另外,涂料组合物可基本上不含甲醛和含甲醛的物质、实质上不含这些化合物、实质上完全不含这些化合物、或甚至完全不含这些化合物。在优选的实施方式中,涂料组合物也基本上不含、实质上不含、实质上完全不含或完全不含BPA、BPF和BPS中的每一种,包括其任何二环氧化物(例如,其二缩水甘油醚,例如BPA的二缩水甘油醚("BADGE"))。在一些实施方式中,涂料组合物基本上不含或完全不含双酚化合物。

[0100] 在一些实施方式中,涂料组合物也基本上不含、实质上不含、实质上完全不含或完全不含苯乙烯和取代的苯乙烯化合物中的一种或两种。

[0101] 在优选的实施方式中,涂料组合物基本上不含或完全不含卤化单体(无论是游离

的还是聚合的),例如氯化乙烯基单体。

[0102] 在一些实施方式中,例如对于某些喷涂应用(例如,用于食品或饮料罐包括例如铝饮料罐的水性内部喷涂),涂料组合物的可具有大于约5%、更多优选大于约10%、甚至更优选大于约15%的总固体重量。在这些实施方式中,涂料组合物还可具有小于约40%、更优选小于约30%、甚至更优选小于约25%的总固体重量。在这些实施方式的一些中,涂料组合物可具有约18%至约22%的总固体重量。液体载体(例如水性载体)可构成涂料组合物重量的剩余部分。

[0103] 在优选的实施方式中,涂料组合物包含水性载体(包括水),并且可以进一步包含一种或多种任选的有机溶剂(例如,一种或多种水混溶性溶剂)。在一些实施方式中,水占水性载体总重量的大于约20重量%,更优选大于约35重量%,甚至更优选大于约50重量%。在一些实施方式中,水占水性载体总重量的100重量%或更少,少于约95重量%,或少于约90重量%。

[0104] 尽管不希望受理论束缚,但在一些实施方式中,在水性载体中包含适量的有机溶剂可能是有利的。因此,在某些实施方式中,一种或多种有机溶剂可占水性载体重量的大于0重量%,更优选大于约5重量%,甚至更优选大于约10重量%。在这些实施方式中,有机溶剂也可占水性载体重量的小于约80重量%,更优选小于约65重量%,甚至更优选小于约50重量%或小于约40重量%。

[0105] 涂料组合物优选具有适合于给定涂料应用的粘度。在一些实施方式中(例如,用于食品或饮料罐的水性内喷),涂料组合物可具有大于约5秒、更优选大于10秒、甚至更优选大于约15秒的平均粘度,基于如下所述的粘度测试。在一些实施方式中,例如,用于食品或饮料罐的水性内喷),涂料组合物还可具有小于约40秒、更优选小于30秒、甚至更优选小于约25的平均粘度,基于如下所述的粘度测试,。

[0106] 可使用多种不同的涂布技术(例如喷涂、辊涂、洗涂、浸渍等),将本发明的涂料组合物涂覆于多种不同的基材。在某些优选的实施方式中,涂料组合物作为内喷涂料涂覆。如以上简要描述,由涂料组合物形成的固化涂层特别适用于食品和饮料金属罐(例如两件式罐、三件式罐等)。两件式罐(例如两件式啤酒或苏打罐以及特定食品罐)通常通过拉伸和拉伸(“D&I”)工艺进行制造。固化涂层还适用于食品或饮料接触情况(在本文总体称为“食品接触”),并且可用于此类罐的内侧或外侧。

[0107] 本发明所公开的涂料组合物可作为单层涂层体系的层或者作为多层涂层体系的一个或多个层存在。涂料组合物可用作底漆涂层、中间涂层、顶部涂层或者它们的组合。具体层的涂层厚度以及整个涂层体系的涂层厚度将根据所用的涂层材料、基材、涂层涂覆方法以及经涂布的制品的终端应用变化。包括由本发明所公开的涂料组合物形成的一个或多个层的单层或多层涂层体系可具有任何合适的总体涂层厚度,但通常将具有约1微米至约60微米并且更通常约2微米至约15微米的总体平均干燥涂层厚度。通常,用于刚性金属食品或饮料罐应用的总体平均干燥涂层厚度将为约3微米至约10微米。用于食品或饮料容器的闭合结构(例如旋开式金属闭合结构)的涂层体系可具有至多约15微米的总体平均干燥涂层厚度。在其中涂料组合物用作卷筒(例如与食品或饮料产品一起使用的卷筒)上内部涂层的某些实施方式中,总体平均干燥涂层厚度可为约25微米。

[0108] 用于形成刚性食品或饮料罐或其部分的金属基材通常具有约125微米至约635微

米范围内的平均厚度。电镀锡钢、冷轧钢和铝常用作食品或饮料罐、或其部分的金属基材。在其中金属箔基材用于形成例如包装制品的实施方式中,金属箔基材的厚度可以甚至比以上所述更薄。

[0109] 本发明所公开的涂料组合物可在将基材形成为制品诸如例如食品或饮料容器或者其一部分之前或之后涂覆于基材。在一个实施方式中,提供了形成食品或饮料罐的方法,该方法包括:将本文所述的涂料组合物涂覆于金属基材(例如将组合物涂覆于平面卷材或片材形式的金属基材),使组合物硬化,并使基材成型(例如通过冲压)为包装容器或者其一部分(例如食品或饮料罐或其一部分)。例如,可以此类方法形成两件式罐或三件式罐或其一部分,诸如在其表面上具有本发明所公开涂料组合物的固化涂层的铆接饮料罐端部(例如苏打罐或啤酒罐)。在另一个实施方式中,提供了形成食品或饮料罐的方法,该方法包括:提供包装容器或者其一部分(例如食品或饮料罐或其一部分),将本文所述的涂料组合物涂覆于此类包装容器或其一部分的内侧部分、外侧部分或者内侧和外侧两个部分(例如经由喷涂、浸渍等),并且使组合物硬化。

[0110] 在将涂料组合物涂覆于基材上之后,可使用多种方法固化组合物,包括例如通过常规或对流方法的烘箱烘烤,或者提供适用于使涂层固化的升高的温度的任何其他方法。固化方法可以离散步骤或组合步骤执行。例如,可在环境温度下使基材干燥以使涂料组合物保留在很大程度上未交联的状态。随后可加热经涂布的基材以使组合物完全固化。在某些情况下,所公开的涂料组合物可在一个步骤中干燥并且固化。

[0111] 固化条件将根据涂覆方法和预期终端应用变化。固化过程可在任何合适的温度下进行,包括例如在约100°C至约300°C,并且更通常地约177°C至约250°C范围内的烘箱温度。如果金属卷材是待涂布的基材,则可例如通过将涂布的金属基材在合适的时间段内加热至优选大于约177°C的峰值金属温度(“PMT”)进行所涂覆的涂料组合物的固化。更优选地,将经涂布的金属卷材在合适的时间段内(例如约5秒至900秒)加热到至少约218°C的PMT。

[0112] 在一些实施方式中,涂料组合物是能够喷涂到食品或饮料罐(例如2件式食品或饮料罐)的内部的内喷涂涂料组合物,从而有效而均匀地涂布基材并形成连续的固化涂层(例如表现出适当的初始金属暴露值的涂层,由此指示基材已被有效地涂布并且在涂层中不含不适当的孔或间隙)。

[0113] 对于内部食品接触涂层,并且特别是苏打罐的内部涂层,固化涂层的优选Tg包括大于约50°C、更优选地大于约60°C、甚至更优选地大于约70°C、并且在一些实施方案中大于约80°C的那些。固化涂层优选的Tg包括小于约120°C、更优选地小于约115°C、甚至更优选地小于约110°C、并且在一些实施方式中小于约100°C的那些。如下提供了合适的DSM方法的实例。

[0114] 在一些实施方式中,固化涂层优选地表现出用作食品和饮料容器的内部食品接触涂层(例如内喷涂层)的期望的特性。例如,根据下文的全局提取试验,固化涂层优选地给出小于约25份每百万份(ppm)、并且更优选地小于约10ppm、并且甚至更优选地小于约1ppm的全局提取。另外,根据下文的初始金属暴露试验,固化涂层优选地表现出小于约5毫安(mA)、更优选地小于约2mA、并且甚至更优选地小于约1mA的金属暴露。此外,根据下文所述的抗发白试验,固化涂层优选地不发白或基本上不发白(例如表现出至少8、更优选地至少9、并且最佳10的发白等级)。对于内喷饮料罐涂料组合物,根据下面的跌落损坏后金属暴露测试,

优选的固化涂层在跌落损坏后给出小于30mA的金属暴露值,更优选小于20mA的值,甚至更优选小于10mA的值,甚至更优选小于3.5mA的值,甚至更优选小于2.5mA的值,甚至更优选小于1.5mA的值。

[0115] 本公开的涂料组合物也在其它涂层涂覆中提供实用性。这些附加的涂覆包括但不限于洗涤涂布、片材涂布、以及侧缝涂布(例如食品罐侧缝涂布)。其它商业涂层涂覆和固化方法也是可预见的,例如电涂、挤压涂布、层压、粉末涂布等。涂料组合物也可用于医疗或化妆品包装应用,包括例如定量吸入器(“MDI”)表面,包括药物接触表面。

[0116] 由于食品或饮料罐涂料的涂层要求的平衡特别严格且难以实现,因此认为本发明的涂料组合物也可适用于通常具有较低严格性的涂层要求的多个其它涂料领域。例如,本发明的涂料组合物可特别适用于非包装相关的卷材涂布操作(例如“工业”卷材涂布)。涂料组合物可以涂覆到平面金属原料上,例如用于照明装置;建筑金属皮(例如,槽原料(gutter stock)、百叶窗、壁板和窗框);内部或外部钢建筑产品;HVAC应用;农业金属制品;工业涂料应用(例如电器涂料);包装涂料应用(例如食品或饮料罐、药罐等)等。涂料组合物可特别适用于卷材涂布操作,其中将组合物涂覆在快速移动的平面金属卷材基材上,然后在高温(例如 $>100^{\circ}\text{C}$)下烘烤,同时经涂布的基材朝着卷材卷绕机行进。

[0117] 聚合物和涂料组合物诸如实施例中所描述的那些可使用多种测试进行评价,包括:

[0118] 1. 粘度测试

[0119] 出于流变学目的(诸如喷涂性及其它涂层涂覆性能),该测试测定胶乳乳液或涂料组合物的粘度。该测试是按照ASTM D1200-88使用Ford Viscosity Cup#4在 25°C 下进行的。以秒为单位测量结果。

[0120] 2. 固化条件

[0121] 对于饮料内喷烘烤来说,固化条件通常涉及使罐圆顶处所测得的温度在 188°C 至 199°C 下保持30秒。

[0122] 3. 初始金属暴露

[0123] 该测试方法确定未被有效地通过喷涂而涂布的罐内表面的量。通过使用导电溶液(在去离子水中1%NaCl)进行该测定。内部“内喷”涂层通常使用高压无空气喷涂来进行涂覆。通常使用以下膜重量:对于啤酒罐,1.6克/平方米(gsm);对于苏打水罐,2.3gsm;对于旨在用于包装“难于保存”产品的罐,3.4gsm。

[0124] 经涂布的罐填充有该室温导电溶液,并且外接有电探针来接触罐的外侧(未涂布,导电)。使第二探针浸入罐内侧的中部的盐溶液中。

[0125] 如果任何未涂布的金属存在于罐内侧,则电流在这两个探针之间通过,并且记录为在合适测量设备的LED显示器上的值。LED显示以毫安(mA)计的传送电流。通过的电流与未被涂层有效覆盖的金属的量成正比。目标在于实现罐内侧100%的涂层覆盖率,其将产生0.0mA的LED读数。优选的涂层给出小于3mA的金属暴露值,更优选小于2mA的值,并且甚至更优选小于1mA的值。商业可接受的金属暴露值通常平均小于2.0mA。

[0126] 4. 罐成型

[0127] 这是对涂层的柔性测试,与内喷涂层将如何经受罐成型过程(例如颈缩步骤)相关。在该测试中,经涂布的罐经历罐成型过程,包括颈缩步骤和底部圆顶成型。然后,在初始金属暴露试验中依照以上讨论的相同步骤在导电溶液中测试成型的罐。

[0128] 5. 跌落损坏后金属暴露

[0129] 抗跌落损坏性测量了经涂布的容器在处于模拟填充的罐跌落的条件之后抵抗破裂的能力。涂层耐受跌落损害而没有破裂的能力也可以表明涂层能够承受后涂层制造步骤,诸如圆顶重整和缩颈。破裂的存在经由电解质溶液由通过的电流来测量,如先前在初始金属暴露部分中所述。使经涂布的容器填充电解质溶液(去离子水中1% NaCl)并记录初始金属暴露。移除电解质溶液,然后使罐填充有室温自来水。对于两件式“内喷”饮料罐,可使用初始金属暴露试验中所述的膜重量。

[0130] 使不包括“顶部”罐端的水填充的罐通过具有2和7/8英寸内径的柱形管,罐底部向下坠落到两个相对的冲击楔(每个冲击楔提供相对于垂直于垂直柱形管的水平面向上成33度角的倾斜平面,倾斜平面相对于彼此向外成角度)。冲击楔相对于柱形管定位,使得两个凹部相对彼此形成在罐底端与侧壁相交的边缘区(通常称为饮料罐的“凸边”)。水填充的罐通过管从24英寸(61厘米)的高度(如在罐底部与撞楔上冲击点之间所测量)坠落到倾斜面上。

[0131] 接着从罐移除水,并如上所述再次测量金属暴露。如果不存在损坏,将观察不到相对于初始金属暴露值的电流(mA)变化。通常,记录平均6次或12次容器试验。将跌落之前和之后的金属暴露结果报告为绝对值。毫安值越低,涂层就越好地抵抗跌落损坏。优选的涂层给出小于3.5mA的跌落损坏后金属暴露值,更优选小于2.5mA的值,并且甚至更优选小于1.5mA的值。

[0132] 6. 粘附性

[0133] 进行粘附性测试来评估涂层是否粘附至经涂布的基材。粘附性测试根据ASTM D 3359-测试方法B使用SCOTCH 610胶带(购自3M Company of Saint Paul, Minn)进行。粘附性通常以0-10的标度进行评级,其中等级“10”指示没有粘附失效(最佳),等级“9”指示90%的涂层保持粘附,等级“8”指示80%的涂层保持粘附,以此类推。粘附等级10通常为商业性可行涂层所需的。

[0134] 7. 抗发白性

[0135] 抗发白性测量涂层抵抗各种溶液攻击的能力。通常,通过被吸收到涂层膜中的溶液(例如水)的量来测量发白。当膜吸收水时,其通常变得浑浊或看上去为白色的。发白通常使用0-10的标度在视觉上测量,其中等级“10”指示不发白(最佳)并且等级“0”指示膜完全白化(最差)。7或更高的发白等级通常为商业上可行涂层所需的,最佳地为9-10。

[0136] 为了评估发白,使用无空气喷涂器将待评估的涂料组合物喷涂到标准铝饮料罐上。

[0137] 8. 耐腐蚀性

[0138] 这些测试测量涂层抵抗不同攻击性水平的溶液攻击的能力。简而言之,使给定的涂层经受如下所述的特定溶液,然后测量粘附性和抗发白性(各自也在下文描述)。对于各个试验,使用0-10的标度,基于抗粘附性和/或抗发白性给出结果,其中等级“10”最佳并且等级“0”最差。

[0139] A. 乙酸溶液

[0140] 制备乙酸($C_2H_4O_2$)在去离子水中的3%溶液并加热至100°C。将经涂布的板浸入受热的溶液中30分钟,然后移取、冲洗并干燥。然后如前所述评价样品的粘附性和发白。

[0141] B. 柠檬酸溶液

[0142] 制备柠檬酸 ($C_6H_8O_7$) 在去离子水中的2%溶液并加热,同时经受足以实现121°C溶液温度的压力。将经涂布的板浸入受热的溶液中30分钟,然后移取、冲洗并干燥。然后如前所述评价样品的粘附性和发白。

[0143] 9. 巴氏灭菌

[0144] 灭菌或巴氏灭菌测试测定涂层如何经受用于容器中包装的不同类型食物产品的加工条件。通常,将经涂布的基材浸入水浴中并在65°C至100°C的范围内的温度下加热5-60分钟。为了进行本发明评价,将经涂布的基材浸入85°C的去离子水浴中45分钟。随后从水浴中移取经涂布的基材,并且如上所述进行涂层粘附性和发白测试。商业上可行的涂层优选地提供足够的巴氏灭菌抗性,以及理想的粘附性(等级10)和5或更大、最佳地9-10的发白等级。

[0145] 10. 玻璃化转变温度

[0146] 可首先通过将液体树脂组合物涂覆到铝片材板上来制备用于差示扫描量热法(“DSC”)测试的样品。然后将板在Fisher Isotemp电烘箱中于300°F (149°C)烘烤20分钟,以除去挥发性物质。在冷却至室温之后,将样品从板上刮下来,称取到标准样品盘中并使用标准DSC加热-冷却-加热方法进行分析。使样品于-60°C平衡,然后以20°C/分钟加热至200°C,冷却至-60°C,随后再次以20°C/分钟加热至200°C。由最后加热循环的热谱曲线计算出玻璃化转变。玻璃化转变在转变的拐点处进行测量。

[0147] 12. 全局提取

[0148] 全局提取测试被设计为对可潜在迁移出涂层并且进入封装在经涂布的罐中的食品内的活动材料的总量进行估计。通常使经涂布的基材在多种条件下经受水或溶剂混合物来模拟给定的终端应用。可接受的提取条件和介质可见于21CFR§175.300,第(d)和(e)段。由FDA条例限定的允许全局提取极限为50份每百万份(ppm)。

[0149] 用于本发明的提取工序描述于21CFR§175.300第(e)(4)(xv)段,并作出以下修改以确保最坏情况性能:(1)醇(乙醇)含量被增至10重量%,并且(2)使填充的容器在37.8°C (100°F)下保持10天的平衡周期。这些条件按照用于制备食品接触通知的FDA公开“Guidelines for Industry”(行业指南)进行。

[0150] 用10重量%含水乙醇填充经涂布的饮料罐并且使该饮料罐经受巴氏灭菌条件(65.6°C,150°F)2小时,然后在37.8°C (100°F)下保持10天平衡周期。提取物的量的确定如21CFR§175.300第(e)(5)段中所述确定,并且基于具有355毫升体积的44平方英寸的罐(无端部)的表面积来计算ppm值。优选的涂层给出小于50ppm的全局提取结果,更优选小于10ppm的结果,甚至更优选小于1ppm的结果。最优选地,全局提取结果最佳地为不可检测的。

[0151] 13. 颈缩测试

[0152] 该测试测量了商业缩颈工艺后膜的柔韧性和粘附性。进行缩颈以便于容器端部的应用,该容器端部允许密封容器。该测试包括以推荐的膜厚度将涂层涂覆到容器上并对容器进行推荐的烘烤(参见上面的条目2-4的罐、涂层和烘烤规格)。在颈缩工艺之前,当使用如上所述的电解质溶液评估时,样品罐通常具有<1.0mA的金属暴露值(12个罐的平均值)。缩颈工艺后,与12个非颈缩罐的平均值相比,罐的金属暴露不会增加。升高的mA值表明膜断裂,构成膜失效。

实施例

[0153] 提供以下实施例以帮助理解本发明,而不应解释为限制其范围。应理解,具体实施例、材料、量和程序应根据本文所述的本发明的范围和精神进行广义解释。除非另有说明,否则所有份数和百分比均以重量计,所有分子量均为数均分子量。除非另有说明,否则所用的所有化学品均可从例如Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri商购获得。

[0154] 实施例1:不含苯乙烯的酸官能丙烯酸类乳化剂

[0155] 在单体预混容器中制备336.35份冰甲基丙烯酸、723.15份丙烯酸乙酯(EA)、622.25份甲基丙烯酸环己酯(“CHMA”)、20.22份正丁醇和36.99份Luperox 26引发剂的预混物。向装有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力、以及惰性气体覆盖层的反应容器中加入737.64份正丁醇和42.89份去离子水。在搅拌和惰性覆盖层的情况下,将反应容器加热至97°C至102°C并回流。一旦在该温度范围内,加入5.74份Luperox 26引发剂。加入Luperox 26引发剂5分钟后,将单体-引发剂预混物在两个半小时内加入反应容器中,保持温度范围为97°C至102°C,并根据需要进行回流和冷却。加入预混物后,将单体-引发剂预混合容器用83.33份正丁醇冲洗,并将冲洗液加入到反应容器中。冲洗后,立即在30分钟内将7.33份Luperox 26引发剂和60.67份正丁醇的第二引发剂预混物加入反应容器中,保持温度范围为97°C至102°C。在添加结束时,将预混合容器用15.5份正丁醇冲洗,并将冲洗液加入反应容器中。在冲洗引发剂预混容器30分钟后,将1.43份Luperox 26引发剂加入到反应容器中并用40.44份正丁醇冲洗。允许这些成分反应另外两小时,此时加入202.22份正丁醇和6.74份去离子水,并将反应容器冷却至低于60°C。该过程得到具有如下性能的丙烯酸类聚合物乳化剂:固含量(即非挥发性或“NV”)为~58.0%,酸值为~125mg KOH/g树脂,在80°F的布氏粘度下为~25,000厘泊,Mn为10,680,Mw为37,240,并且多分散性指数(PDI)为3.5。使用差示扫描量热法(“DSC”)测量的玻璃化转变温度(Tg)为55°C。

[0156] 实施例2:不含苯乙烯的胶乳

[0157] 向装有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力以及惰性气体覆盖层的反应容器中,加入111.96份去离子水和483.35份实施例1的酸官能丙烯酸类聚合物乳化剂。接着,在5-10分钟内加入32.79份二甲基乙醇胺(“DMEA”),同时使反应混合物的温度升高。用6.32份去离子水冲洗DMEA添加容器,并将冲洗液加入反应容器中。接着,在30-45分钟内加入850.30份去离子水,同时将反应容器加热至50°C。在另一容器中,将287.76份CHMA、94.20份丙烯酸丁酯和38.56份甲基丙烯酸缩水甘油酯预混合并搅拌至均匀。然后在20-25分钟内加入该单体预混物。当预混合容器是空的时,用412.61份去离子水冲洗,并将冲洗液加入反应容器中。将反应容器搅拌15分钟,使内容物均匀。然后,加入0.811份Trigonox TAHP-W85引发剂并用5.69份去离子水冲洗。将反应混合物搅拌5分钟,然后在1小时内加入0.60份异抗坏血酸、51.36份去离子水、0.60份DMEA和0.058份铁络合物的预混物。使反应容器的温度升高至最高84°C。当预混物添加完成时,将预混合容器用14.86份去离子水冲洗并使其反应60分钟,同时允许温度降至55°C。在60分钟后,加入0.09份Trigonox TAHP-W85引发剂并用0.63份去离子水冲洗,然后加入0.07份异抗坏血酸、5.71份去离子水和0.07份DMEA的预混物并用1.38份去离子水冲洗,并允许反应60分钟。将反应混合物在55°C下保持1小时,然后冷却至38°C以下。该过程得到如下胶乳材料,其含有约28%固体,在80°F下#4福特粘度为21秒,酸值为53mg KOH/g树脂,pH为7.4,粒径为0.12微米。

[0158] 实施例3:不含苯乙烯的酸官能丙烯酸类乳化剂

[0159] 在单体预混容器中制备132.24份冰甲基丙烯酸、165.3份丙烯酸丁酯、130.5份的VeoVa 9乙烷基酯单体(购自Hexion;下文中称为“VeoVa 9”)、115.7份甲基丙烯酸甲酯、12.76份的Luperox 26引发剂、54.62份丁醇和4.65份去离子水的预混物。向装有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力以及惰性气体覆盖层的反应容器中加入206.71份丁醇和10.10份去离子水。在搅拌和惰性覆盖层的情况下,将反应容器加热至97°C至102°C并回流。一旦在该温度范围内,加入2.00份Luperox 26引发剂。加入Luperox26引发剂5分钟后,加入14.5份VeoVa 9、6.96份甲基丙烯酸、6.09份甲基丙烯酸甲酯和8.70份丙烯酸丁酯。添加后,将单体-引发剂预混物在两个半小时内加入反应容器中,保持温度范围为97°C至102°C,并根据需要进行回流和冷却。加入预混物后,用13.92份丁醇冲洗单体-引发剂预混合容器并使冲洗液进入反应容器。冲洗后,立即在30分钟内向反应容器中加入2.53份Luperox 26引发剂和20.92份丁醇的第二引发剂预混物,保持温度范围为97°C至102°C。在添加结束时,将预混合容器用5.35份丁醇冲洗到反应容器中。在冲洗引发剂预混容器30分钟后,将0.49份Luperox 26引发剂加入反应容器中并用13.95份丁醇冲洗。使这些成分再反应2小时。在两小时后,加入0.49份Luperox 26引发剂并使其反应60分钟。60分钟后,加入2.32份去离子水和69.73份丁醇,并将反应容器冷却至低于60°C。该方法得到丙烯酸类聚合物乳化剂,其固含量为约56.0%NV,酸值为~163mg KOH/g树脂,在26.7°C下的Brookfield粘度为~52,000厘泊,Mn为9,100,Mw为30,070,PDI为约3.3。使用DSC的玻璃化转变温度(Tg)为88°C。

[0160] 实施例4:不含苯乙烯的胶乳

[0161] 向装有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力以及惰性气体覆盖层的反应容器中,加入93.30份去离子水和402.79份实施例3的酸官能丙烯酸类聚合物乳化剂。接着,在5-10分钟内加入27.32份DMEOA,同时使反应混合物的温度升高。用5.26份去离子水冲洗DMEOA添加容器,并将冲洗液加入反应容器中。接下来,在30-45分钟内加入708.58份去离子水,同时将反应容器加热至50°C。在另一容器中,预混239.80份VeoVa 9乙烷基酯单体、78.50份丙烯酸丁酯和32.13份甲基丙烯酸缩水甘油酯并搅拌至均匀。在20分钟内将该单体预混物加入反应容器中。当预混合容器是空的时,将其用343.84份去离子水冲洗,并将冲洗液加入反应容器中。将反应容器搅拌15分钟,使内容物均匀。接着,加入0.680份Trigonox TAHP-W85引发剂,并用2.36份去离子水冲洗。将反应容器搅拌5分钟,然后在1小时内加入0.50份异抗坏血酸、42.80份去离子水、0.50份DMEOA和0.05份铁络合物的预混物。使反应容器的温度升高至最高62°C。当预混物添加完成时,将预混合容器用12.38份去离子水冲洗并使其反应60分钟,同时使温度降至55°C。在60分钟后,加入0.08份Trigonox TAHP-W85引发剂并用0.53份去离子水冲洗,然后用0.06份异抗坏血酸、4.76份去离子水和0.06份DMEOA的预混物冲洗并使其反应60分钟。60分钟后,加入0.08份Trigonox TAHP-W85引发剂,用0.53份去离子水冲洗,然后加入0.06份异抗坏血酸、4.76份去离子水和0.06份DMEOA的预混合物,并用1.38份去离子水冲洗。将该材料在55°C下保持1小时,然后冷却至38°C以下。该过程产生具有如下性能的胶乳材料:固含量为~28%,在26.7°C下#4福特粘度为29秒,酸值为~67mg KOH/g树脂,pH值约为7.3,粒径为0.2微米。

[0162] 实施例5:含苯乙烯的酸官能丙烯酸类乳化剂

[0163] 在单体预混容器中制备115.982份冰甲基丙烯酸、249.361份丙烯酸乙酯、214.567份苯乙烯、47.649份丁醇和4.649份去离子水的预混物。在另一个容器中,制备12.756份Luperox 26引发剂和6.973份丁醇的引发剂预混物。向装有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力以及惰性气体覆盖层的反应容器中加入206.71份丁醇和10.14份去离子水。在搅拌和惰性覆盖层的情况下,将反应容器加热至97°C至102°C并回流。一旦在该温度范围内,加入1.979份Luperox 26引发剂。加入Luperox 26引发剂5分钟后,将单体预混物和引发剂预混物在两个半小时内同时加入到反应容器中,保持温度范围为97°C至102°C,并根据需要进行回流和冷却。加入预混物后,用10.46份丁醇冲洗单体预混合容器,用3.487份丁醇冲洗引发剂预混合容器,并将两次冲洗液加入反应容器中。在冲洗之后,立即在30分钟内将2.528份Luperox 26引发剂和20.919份丁醇的第二引发剂预混物加入到反应容器中,保持温度范围为97°C至102°C。在添加结束时,预混容器用5.346份丁醇冲洗,并将冲洗液加入反应容器中。在冲洗引发剂预混容器30分钟后,将0.494份Luperox 26引发剂加入反应容器中并用13.946份丁醇冲洗。当加入69.73份丁醇和2.324份去离子水并使反应容器冷却至低于60°C时,使各成分再反应2小时。该过程得到丙烯酸类聚合物乳化剂,其固含量为58.0%NV,酸值为~130mg KOH/g树脂,在26.7°C下Brookfield粘度约为22,000厘泊,Mn为12,000,Mw为29,500,PDI约为2.5。使用DSC的Tg为68°C。

[0164] 实施例6:含苯乙烯的胶乳

[0165] 向配备有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力以及惰性气体覆盖层的反应容器中,加入201.394份实施例5的酸官能丙烯酸类聚合物乳化剂和46.65份去离子水。接下来,在5-10分钟内加入13.661份DMEOA,同时允许材料的温度升高。用2.632份去离子水冲洗DMEOA,并将冲洗液加入反应容器中。接下来,在30-45分钟内加入354.29份去离子水,同时将反应容器加热至50°C。在另一容器中,将119.898份苯乙烯、39.248份丙烯酸丁酯和16.067份甲基丙烯酸缩水甘油酯预混合并搅拌至均匀。然后在20-25分钟内将该单体预混物加入反应容器中。当预混合容器是空的时,将其用171.92份去离子水冲洗,并将冲洗液加入反应容器中。将反应容器搅拌15分钟,使内容物均匀。然后,加入0.338份Trigonox TAHP-W85引发剂并用2.369份去离子水冲洗。将反应混合物搅拌5分钟,然后在1小时内加入0.248份异抗坏血酸、21.398份去离子水、0.248份DMEOA和0.024份铁络合物的预混物。使反应容器的温度升高至最高84°C。当预混物添加完成时,将预混合容器用6.19份去离子水冲洗并使其反应60分钟,同时使温度漂移至55°C。60分钟后,加入0.038份Trigonox TAHP-W85引发剂,用0.263份去离子水冲洗,然后加入0.028份异抗坏血酸、2.378份去离子水和0.028份DMEOA的预混合物,用1.69份去离子水冲洗。将该材料在55°C下保持60分钟,然后冷却至低于38°C。该方法得到乳胶胶乳材料:其含有28.2-30.2%固体、#4福特粘度为15-100秒、酸值为40-60mg KOH/g树脂、pH值为7.2-8.2、粒径为约0.07-0.14微米。

[0166] 实施例7:无苯乙烯胶乳的制备

[0167] 使用下表3中提供的成分制备不含苯乙烯的胶乳乳液。

[0168] 表3重量份重量%

[0169]

反应器 A1	水	1280.00	37.21
	聚乙二醇脱水山梨糖醇单月桂酸酯 (Glycosperse L-20 KFG 表面活性剂)	1.92	0.0558
	二辛基磺基琥珀酸钠 (Aerosol OT 70 表面活性剂)	2.40	0.0698
	七水合硫酸铁	0.0045	0.0001
	水	45.00	1.31
部分B1	甲基丙烯酸环己酯 (CHMA)	406.55	11.82
	丙烯酸乙酯	363.64	10.57
	丙烯酸	116.36	3.38
	甲基丙烯酸羟乙酯	105.45	3.07
	1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯	176.00	5.12
部分B2	聚乙二醇脱水山梨糖醇单月桂酸酯 (Glycosperse L-20 KFG 表面活性剂)	9.28	0.27
	二辛基磺基琥珀酸钠 (Aerosol OT 70 表面活性剂)	12.80	0.37

	水	544.00	15.81	
	叔戊基过氧化氢 (Luperox TAH 85)	1.60	0.0465	
引发剂C	异抗坏血酸	0.90	0.0262	5
	DMEAO (二甲基乙醇胺)	0.45	0.0131	
	水	147.20	4.28	
部分D	水冲洗	160.00	4.65	10
[0170] Spike 氧化还原 剂(E)	叔戊基过氧化氢 (Luperox TAH 85)	0.64	0.0186	
	异抗坏血酸	0.3200	0.0093	15
	DMEAO	0.16	0.0047	
	七水合硫酸铁	0.0032	0.0001	
	水	32.00	0.9303	
Spike 氧化还原 剂 (E2)	叔戊基过氧化氢 (Luperox TAH 85)	0.64	0.0186	20
	异抗坏血酸	0.3200	0.0093	
	DMEAO	0.16	0.0047	
	七水合硫酸铁	0.0032	0.0001	
	水	32.00	0.9303	25
总计		3439.80	100.00	

[0171] 方法

[0172] 1. 单体预乳液制备:

[0173] 首先,由部分B2的所有成分制备预混物。在该阶段需要缓慢搅拌以避免形成泡沫。一旦均匀,在室温剧烈搅拌下加入单体(部分B1)并搅拌20分钟。介质变成白色和液体。

[0174] 2. 胶乳制备:

[0175] 将部分A1的成分装入配备有回流冷凝器、温度计、机械搅拌、两个计量泵和氮气喷射的6L反应器中,并在适度搅拌下将反应器加热至80℃。

[0176] 然后将稳定的单体预乳液(由部分B1和部分B2得到)和引发剂溶液(预混物部分C)在80℃和搅拌(每分钟120-150转)下在180分钟内以恒定速率以两个单独的管线加入反应

器中。一旦单体添加完成,加入部分D1并将混合物在80℃下保持1小时以达到完全转化。

[0177] 然后将氧化还原包(部分E)加入反应器中以尽可能地降低树脂中游离单体的含量,然后将混合物再保持1小时。

[0178] 在该阶段,可以设想最终胶乳的后中和以改善胶乳的稳定性和/或增加胶乳的粘度。

[0179] 然后将反应器缓慢冷却至40℃并过滤以收集所得胶乳乳液。最终胶乳的非挥发物含量(“NVC”)为34-35%(1g/30min/180℃)。所得胶乳乳液称为实施例7,试验1。以类似方式使用甲基丙烯酸甲酯代替CHMA制备另外的胶乳(实施例7,试验2)。

[0180] 实施例8:无苯乙烯胶乳的制备

[0181] 使用实施例7的方法和成分制备另外的胶乳乳液,其中对于每个试验1-4所用的单体预混物部分B1的组成如下面表4中所示。其余所用的方法和材料与在实施例7中一样。下表4中所示的所有分量均为重量份。

[0182] 表4

实施例8胶乳	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4
单体预混物部分B1				Veova 9
MMA(甲基丙烯酸甲酯)		30		
CHMA	34.83		41.7	
Veova 9				34.83
丙烯酸乙酯(EA)	31.13	34.7	22	31.13
丙烯酸(AA)	9.96	15	11.11	9.96
甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)	9.02	10.3	10.19	9.02
1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯(BDDMA)	15.06	10	15	15.06
Tg范围(DSC)°C	60-65	60-65	85-90	55-60

[0185] 实施例9:ASR添加剂

[0186] 该制剂在一些涂料组合中用作添加剂以改善基材润湿性能。

[0187] 在单体预混容器中制备647.22份冰丙烯酸(GAA)、359.5份丙烯酸乙酯(EA)、431.28份甲基丙烯酸甲酯(MMA)、436.26份丁基溶纤剂和48.29份去离子水的预混物。在另一个容器中,制备86.34份来自Arkema的LUPEROX™ 26引发剂和240份丁基溶纤剂的引发剂预混物。向装有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力以及惰性气体覆盖层的反应容器中加入512.75份丁基溶纤剂和25.15份去离子水。在搅拌和惰性覆盖层的情况下,将反应容器加热至97至102℃并回流。一旦在该温度范围内,加入13.40份LUPEROX™ 26引发剂。加入引发剂5分钟后,将单体预混物和引发剂预混物在3小时内同时加入反应容器中,同时保持温度范围为97-102℃,同时根据需要回流和冷却。使成分再反应2小时。如果在该阶段未达到单体转化率,则可在1小时内将另外的引发剂预混物加入容器中,保持温度范围为97

℃至102℃。在加入第二引发剂预混物后60分钟,在搅拌下将反应容器冷却至低于60℃。该方法得到丙烯酸类ASR添加剂,其固含量为~55.0%NVC,酸值为~300mg KOH/g树脂。

[0188] 实施例10:ASR添加剂

[0189] 该制剂在一些涂料组合物中用作添加剂以改善基材润湿性能。

[0190] 在单体预混容器中制备647.22份冰丙烯酸(GAA)、359.5份丙烯酸乙酯(EA)、431.28份甲基丙烯酸环己酯(CHMA)、436.26份丁基溶纤剂和48.29份去离子水的预混物。在另一个容器中,制备86.34份来自Arkema的LUPEROX™ 26引发剂和240份丁基溶纤剂的引发剂预混物。向装有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力以及惰性气体覆盖层的反应容器中加入512.75份丁基溶纤剂和25.15份去离子水。在搅拌和惰性覆盖层的情况下,将反应容器加热至97至102℃并回流。一旦在该温度范围内,加入13.40份LUPEROX™ 26引发剂。加入引发剂5分钟后,将单体预混物和引发剂预混物在3小时内同时加入反应容器中,同时保持温度范围为97-102℃,根据需要回流和冷却。使成分再反应2小时。如果在该阶段未达到单体转化率,则可在1小时内将另外的引发剂预混物加入容器中,保持温度范围为97℃至102℃。在加入第二引发剂预混物后60分钟,在搅拌下将反应容器冷却至低于60℃。

[0191] 该方法得到丙烯酸类ASR添加剂,其固含量为~55.0%NVC,酸值为~300mg KOH/g树脂。

[0192] 实施例11:ASR添加剂

[0193] 该制剂在一些涂料组合物中用作添加剂以改善基材润湿性能。

[0194] 在单体预混容器中制备649.40份冰丙烯酸(GAA)、360.71份丙烯酸乙酯(EA)、432.72份甲基丙烯酸甲酯(MMA)、438.59份丁基溶纤剂和48.44份去离子水的预混物。在另一个容器中,制备86.63份来自Arkema的LUPEROX™ 26引发剂和240份丁基溶纤剂的引发剂预混物。向装有搅拌器、回流冷凝器、热电偶、加热和冷却能力以及惰性气体覆盖层的反应容器中加入514.47份丁基溶纤剂和15.77份去离子水。在搅拌和惰性覆盖层的情况下,将反应容器加热至97至102℃并回流。一旦在该温度范围内,加入13.44份LUPEROX™ 26引发剂。加入引发剂5分钟后,将单体预混物和引发剂预混物在3小时内同时加入反应容器中,同时保持温度范围为97-102℃,根据需要回流和冷却。使成分再反应2小时。如果在该阶段未达到单体转化率,则可在1小时内将另外的引发剂预混物加入容器中,保持温度范围为97℃至102℃。在加入第二引发剂预混物后60分钟,在搅拌下将反应容器冷却至低于60℃。

[0195] 该方法得到丙烯酸类ASR添加剂,其固含量为~55.0%NVC,酸值为~300mg KOH/g树脂。

[0196] 实施例12-20:内喷涂料组合物和相关制品

[0197] 使用下表5中所示的成分和量,由实施例8,试验1-4的胶乳乳液制备实施例12-20的涂料组合物。实施例9和10的ASR添加剂以添加剂水平加入,以改善涂层在基材上的涂覆。将涂料组合物喷涂到铝饮料容器的内部,固化并评价。在搅拌下以表5中所示的顺序加入涂料组合物成分。在添加之前将成分2和3预混合。根据需要加入成分7以获得所需的最终粘度。下表5中所示的所有分量均为重量份。

[0198] 表5内喷涂料组合物

[0199]

喷涂涂料		Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15	Ex. 16	Ex. 17	Ex. 18	Ex. 19	Ex. 20
明显“高”Tg单体		CHMA	CHMA	CHMA	MMA	MMA	CHMA	CHMA	Veova 9	Veova 9
胶乳Tg(°C)范围, DSC		60-65	60-65	60-65	60-65	60-65	80-90	80-90	55-60	55-60
交联剂		无	Primid	酚醛	无	Primid	无	Primid	无	Primid
成分1	Ex. 8, 试验1 胶乳	1500.0	1500.0	1500.0						
	Ex.8, 试验2 胶乳				1500.0	1500.0				
	Ex. 8, 试验3 胶乳						1500.0	1500.0		
	Ex. 8, 试验4 胶乳								1540.0	1540.0
成分2	去离子水	900.0	900.0	940	1140.0	1140.0	930.0	930.0	1065.0	1065.0
成分3	DMEOA	10.0	10.0	7.0	6.0	6.0	10.3	10.3	4.6	4.6
成分4	水混溶性有机溶剂	349	349	149	3500	350	349	349	356.4	356.4
成分5	甲阶酚醛交联剂			66.0						
	Primid QM 1260 交联		92.0			92.0		91.0		92

[0200]

	剂 (EMS)									
成分6	Ex. 10 ASR 添加剂				41.0	41.0	33.0	33.0	33.0	33.0
	Ex. 11 ASR 添加剂	33.0	33.0	33.0						
成分7 以秒计的粘度, 使用 ASTM #2 杯在环境温度下	DMEOA	根据需 要	根据需 要	根据需 要	根据需 要	根据需 要	根据需 要	根据需 要	根据需 要	根据需 要
	40	40	37	48	48	40	40	38	38	

[0201] 使用典型的实验室条件和100至140mg/罐干涂层重量(120mg/罐干涂层重量目标)将表5的涂料组合物喷到33c1 (330毫升) 铝饮料罐的内部,在这种应用的典型加热时间表,通过Greenbank Technology Ltd.的燃气炉输送机在180至200°C (在罐顶部测量) 固化30至60秒。应用和膜性能如表6所示。

[0202] 表6内喷涂料性能

[0203]

	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15	Ex. 16	Ex. 17	Ex. 18	Ex. 19	Ex. 20
明显“高”Tg 单体	CHMA	CHMA	CHMA	MMA	MMA	CHMA 高Tg	CHMA 高Tg	Veova 9	Veova 9
胶乳Tg (°C) 范围, DSC	60-65	60-65	60-65	60-65	60-65	80-90	80-90	55-60	55-60
交联剂	无	Primid	酚醛	无	Primid	无	Primid	无	Primid

[0204]

初始金属暴露	< 1mA	< 1mA	< 1mA	< 1mA	< 1mA	< 1mA	< 1mA	< 1mA	< 1mA
跌落损坏后 金属暴露 (从初始起)	>200 mA	0.5 mA	39.6 mA	>200 mA	0.3 mA	>200 mA	20.5 mA	>200 mA	2.6 mA
缩颈	失败	通过	失败	无数据	无数据	失败	失败	无数据	无数据
圆顶重整	失败	通过	失败	无数据	无数据	失败	失败	无数据	无数据
水 巴氏杀菌	通过	通过	通过	失败	通过	通过	通过	通过	通过
3% 沸腾的 乙酸	通过	通过	通过	失败	通过	通过	通过	失败	通过

[0205] 下面的表7将实施例16的固化内喷涂层与由对比涂料组合物形成的对比固化内喷涂层(“对比A”)进行比较,该对比涂层组合物与实施例16的组合物大体相同,不同之处在于省略了ASR添加剂。在涂覆之前,对比A的内喷组合物具有37秒的粘度(ASTM#2杯在环境温度下)。如上文对实施例12-20所述涂覆涂料组合物并进行固化。

[0206] 表7ASR添加剂对内喷饮料罐涂层性能的影响

内喷涂料	Ex. 16	对比例 A
初始金属暴露	< 1 mA	< 1 mA
水 巴氏杀菌	通过	通过
3% 沸腾的乙酸	通过	通过
CuSO ₄ 暴露 24 小时 暴露之后的腐蚀%*	12%	17%
高厚度区域的外观	良好	差

[0207] *用硫酸铜的酸性溶液填充经涂布的罐,并在环境条件下保持24小时。然后,清空罐并通过目视检查腐蚀来评估金属暴露,以确定罐整个内部的腐蚀百分比。腐蚀百分比越高,受保护的罐越少,并且在包含包装饮料产品时更容易失效。

[0208] 如表7中的数据所示,包含本发明的ASR添加剂的实施例16的内喷涂料在涂层的较高厚度区域表现出优异的硫酸铜耐腐蚀性和更好的外观。实施例16的这些较厚区域中的膜是光滑的,而对比例A中这些区域中的膜是粗糙的。

[0209] 在铝饮料上的固化内喷涂层的大部分的干膜涂层厚度可以在2至5微米的范围内,但是内喷涂层的某些部分通常具有更厚的干膜涂层厚度,例如从8到30微米。如果在这些较厚的区域中没有适当地形成涂层,则可能导致粗糙的涂层表面,其可能充当二氧化碳从包装饮料中逸出的成核位点,这可能导致碳酸饮料的起泡问题。

[0210] 因此,如表7所示,实施例16的饮料罐内喷涂料的膜性能优于对比例。

[0211] 本申请通过引用并入2017年10月19日提交的题为“丙烯酸类聚合物和包含此类聚合物的组合物”(代理人案卷号06-2506-0201)的国际申请的公开内容,其也要求2016年10月19日提交的美国申请No.62/410,255的优先权。

[0212] 所有专利、专利申请和出版物的完整公开内容(包括原料的材料安全数据表、技术数据表和产品手册以及实施例中所用的成分)以及本文所述的可电子方式获得的材料如同单独并入一样以引用方式并入本文中。已给出的前述具体实施方式和实施例以仅用于清楚的理解。不应理解为由由此构成不必要的限制。本发明不限于已示出和描述的具体细节,对于本领域技术人员的明显改动将包括在权利要求书所限定的本发明之内。除非特别指出,否则本文提供的所有列表和实施例都是非限制性的。在一些实施方案中,在缺乏本文中未明确公开的任何要素的情况下,本文示例性公开的发明也可适当地实施。