



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110790914 A

(43)申请公布日 2020.02.14

(21)申请号 201911021777.5

(22)申请日 2015.04.14

(30)优先权数据

61/979,274 2014.04.14 US

(62)分案原申请数据

201580019708.4 2015.04.14

(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 杰弗里·涅德斯特

罗伯特·M·欧'布莱恩

凯文·罗马格诺里

马克·S·范·梅尔 兰·邓

理查德·H·伊万斯

大卫·J·桑图雷

班诺特·普鲁沃斯特

(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 谭玲玲

(51)Int.Cl.

C08G 65/28(2006.01)

C08F 212/08(2006.01)

C08F 220/18(2006.01)

C08F 220/14(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

C08F 222/10(2006.01)

C08L 71/10(2006.01)

C09D 171/10(2006.01)

权利要求书2页 说明书75页

(54)发明名称

制备用于容器和其它制品的组合物的方法
以及使用所述组合物的方法

(57)摘要

本发明涉及制备用于容器和其它制品的组合物的方法以及使用所述组合物的方法。本发明提供了聚合物,优选地是聚醚聚合物。所述聚合物可被用于涂料组合物中。本发明还提供包含所述聚合物的容器和其它制品以及制造这种容器和其它制品的方法。本发明还提供包含所述聚合物的组合物(例如粉末涂料),其中所述组合物在包括例如阀门和管道涂层在内的多种涂层最终用途中有效用。

1. 制造高分子量聚醚聚合物的方法, 所述方法包括使各种成分反应的步骤, 所述成分包括:

(i) 受阻多元酚化合物, 其具有在相对于酚环上氧原子的邻位的原子量为至少15道尔顿的原子或基团;

(ii) 卤代醇; 和

(iii) 苛性碱,

其中所述苛性碱的量至少足以与卤代醇中存在的卤素全反应, 并且所述聚醚聚合物:

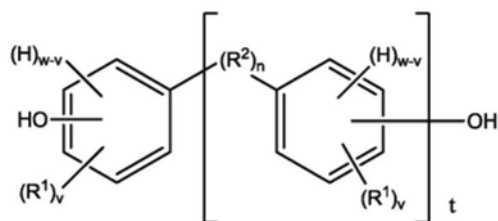
(a) 包含至少25重量%的芳基或杂芳基基团且 (b) 含有少于百万分之 (ppm) 1000重量份结合的双酚A、双酚F、双酚S、雌激素活性高于或者等于双酚S的雌激素活性的多元酚、及其环氧化物。

2. 权利要求1所述的方法, 其中聚合度超过8。

3. 权利要求1所述的方法, 其中聚合度超过12。

4. 权利要求1所述的方法, 其中所述卤代醇是表氯醇。

5. 权利要求1-4中任一项所述的方法, 其中所述受阻多元酚化合物具有下式 (III):



式 (III)

其中:

每个R¹独立地为具有至少15道尔顿的原子量的原子或基团, 且至少一个R¹或R²基团在相对于酚环上氧原子的邻位;

v独立地为0-4; w为4;

R², 若存在的话, 为二价基团;

n为0或1; 前提条件是: 如果n为0, 那么式 (III) 中所描绘的各亚苯基基团可任选地连接形成稠环体系, 在这种情况下w为3且每个v独立地为0-3;

• t为0或1; 且

两个或更多个R¹和/或R²基团能够连接形成一个或多个环状基团。

6. 权利要求1-4中任一项所述的方法, 所述方法包括另外的步骤: 在具有至少一个桥头氮原子的含氮催化剂存在的情况下, 使所述聚醚聚合物与受阻多元酚化合物反应, 所述受阻多元酚化合物具有在相对于酚环上氧原子的邻位的原子量为至少15道尔顿的原子或基团。

7. 权利要求1所述的方法, 其中所述卤代醇是表氯醇并且所述苛性碱的量比与表氯醇中存在的氯完全反应所需的理论量多15%至100%。

8. 食品或饮料包装容器, 其包括在其内表面上的涂层, 所述涂层由权利要求1-7中任一项所述的聚醚聚合物制成。

9. 权利要求8所述的食物或饮料包装容器, 其中所述聚醚聚合物含有少于十亿分之20重量份 (ppb) 雌激素活性高于4,4'-(丙烷-2,2-二基) 双(2,6-二溴苯酚) 的雌激素活性的结

合的多元酚或其环氧化物。

10. 权利要求8所述的食物或饮料包装容器, 其中所述聚醚聚合物含有少于十亿分之20重量份 (ppb) 雌激素活性高于2,2-双(4-羟苯基) 丙酸的雌激素活性的结合的多元酚或其环氧化物。

11. 权利要求8所述的食物或饮料包装容器, 其中所述涂料组合物含有少于百万分之(ppm) 1000重量份活动的或结合的双酚A、双酚F、双酚S、雌激素活性高于或者等于双酚S的雌激素活性的多元酚、及其环氧化物。

制备用于容器和其它制品的组合物的方法以及使用所述组合物的方法

[0001] 本申请是申请日为2015年4月14日的中国专利申请201580019708.4 (PCT/US2015/025723)的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求享有2014年4月14日递交的标题为“METHODS OF PREPARING COMPOSITIONS FOR CONTAINERS AND OTHER ARTICLES AND METHODS OF USING SAME”(“制备用于容器和其它制品的组合物的方法以及使用所述组合物的方法”)的美国临时申请No.61/979,274的权益,该申请公开的内容通过引用被全部并入本文。

背景技术

[0004] 将涂料涂覆到金属上以减慢或抑制腐蚀已被充分确立了。在包装容器(例如金属食品和饮料罐)领域尤其如此。通常将涂料涂覆在这种容器的内部以防止内容物接触容器的金属。金属和被包装产品之间的接触能够导致金属容器的腐蚀,这可污染被包装的产品。当容器的内容物本质上有化学侵略性时尤其如此。防护涂料还被涂覆在食品和饮料容器的内部以防止腐蚀位于食品的填充线和容器盖之间的容器顶隙。

[0005] 优选地,包装涂层应该能够被快速涂覆在基材上,且当它被硬化时,应该会为在这种要求高的最终用途中行使功能提供必需的性能。例如,涂层应该对食品接触安全,不会对被包装的食品或饮料产品的味道造成负面影响,具有卓越的基材粘附性,抗染色和其它涂层缺陷(例如“爆孔”、“发白”和/或“起泡”),以及长时间内抗降解,即使被暴露于恶劣环境中也具有上述性质。此外,涂层通常应该能够在容器装配过程中维持合适的膜完整性且能够承受产品包装过程中容器可能经受的加工条件。

[0006] 多种涂层已被用作内部防护性罐涂层,包括基于聚氯乙烯的涂层和结合双酚A(“BPA”)的基于环氧的涂层。然而,每种这些涂层类型都具有潜在的缺点。例如,含聚氯乙烯的材料或相关的含卤乙烯基聚合物的回收可能会成为问题。一些人还希望减少或消除通常被用于配制食品-接触环氧涂层的某些基于BPA的化合物。

[0007] 市场上需要的是用于涂层(例如包装涂层)中的经改良的粘合剂体系。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明提供了在多种应用中有益的聚合物,例如作为涂料组合物的粘合剂聚合物。在优选的实施方式中,聚合物不包括来源于双酚A(“BPA”)、双酚F(“BPF”)、双酚S(“BPS”)或它们的任何二环氧化物(例如它们的二缩水甘油醚,如BPA的二缩水甘油醚(“BADGE”))的任何结构单元。此外,优选地,聚合物不包括来源于二元酚或其它多元酚的任何结构单元,其中所述多元酚的雌激素激动活性高于或等于4,4’-(丙烷-2,2-二基)双酚的雌激素激动活性。更优选地,聚合物不包括来源于二元酚或其它多元酚的任何结构单元,其中所述多元酚的雌激素激动活性高于或等于BPS的雌激素激动活性。甚至更优选地,聚合物不包括来源于二元酚或其它多元酚的任何结构单元,其中所述多元酚的雌激素激动活性高于4,4’-(丙烷-2,2-二基)双(2,6-二溴苯酚)的雌激素激动活性。最佳地,聚合物不包括来

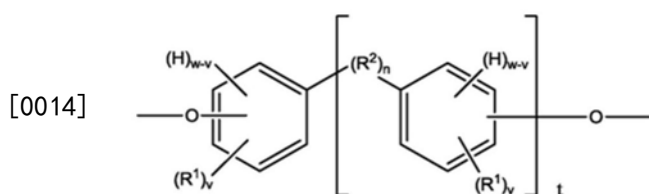
源于二元酚或其它多元酚的任何结构单元,其中所述多元酚的雌激素激动活性高于2,2-双(4-羟苯基)丙酸的雌激素激动活性。对于包括该聚合物的组合物的任何其它成分来说,优选同样如此。

[0010] 在一些实施方式中,聚合物是含有多个芳香醚片段的聚醚聚合物。该聚醚聚合物可以例如从包括多元酚(更典型地是二元酚)和多元酚的多环氧化物(更典型地是二元酚的二环氧化物)的反应物形成。虽然不想被任何理论束缚,但下述结构特征中的一种或多种可有助于避免任何残留的未反应多元酚存留的不期望的雌激素激动活性:“庞大”取代基的存在、分子量(例如双酚的“桥”区域的分子量)和极性基团的存在。

[0011] 本发明的优选聚合物适用于多种最终用途,包括作为涂层的成膜材料。在一些这种实施方式中,聚合物具有至少30℃,优选地至少60℃的玻璃化转变温度(“T_g”)和至少1000或至少2000的数均分子量。优选地,芳基或杂芳基基团构成至少25重量%的聚合物。

[0012] 在一些实施方式中,聚合物优选地包含一个或多个链段,在所述链段的骨架部分中具有一个或多个任选取代的芳基或杂芳基。在一些实施方式中,一个或多个这样的芳基或杂芳基包含一个或多个取代基(优选“庞大”取代基),其中相对于连接到环上的氧原子,所述取代基优选在邻位或间位、更优选在邻位连接到环上,所述氧原子典型地是醚键或酯键的氧原子,更典型地是醚键的氧原子。在一些实施方式中,一个或多个链段包含两个或更多个芳基或杂芳基,其中至少两个芳基或杂芳基包含连接到环上的氧原子和相对于所述氧原子优选在邻位或间位连接到环上的取代基(优选“庞大”取代基)。适合的这种链段的实例包括: $-O-Ar-((R^2)_n-Ar)_t-O-$,其中“Ar”表示芳基或杂芳基,所述芳基或杂芳基优选地具有至少一个相对于所描绘的氧原子在邻位或间位连接到环上的R¹基团,所述氧原子优选地属于醚键,且其中R¹、R²、n和t如本文中关于式(I)所限定。在优选的实施方式中,聚合物是聚醚聚合物。

[0013] 在优选的实施方式中,聚合物包含一个或多个、甚至更优选地多个以下式(I)的链段:



[0015] 其中:

[0016] • 式(I)中所描绘的每个氧原子对优选地存在于醚键或酯键中,更优选地存在于醚键中;

[0017] • H,若存在的话,表示氢原子;

[0018] • 每个R¹独立地为优选具有至少15道尔顿的原子量的原子或基团,其中式(I)中所描绘的每个亚苯基优选地包含至少一个相对于氧原子在邻位或间位连接到亚苯基环上的R¹;

[0019] • v独立地为0-4,更优选地1-4,甚至更优选地2-4;

[0020] • w为4;

[0021] • R²,若存在的话,优选为二价基团;

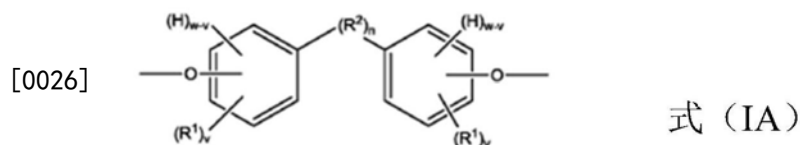
[0022] • n为0或1,前提条件是:如果n为0,那么式(I)中所描绘的各亚苯基基团可任选地

相互连接形成稠环体系(例如被取代的萘基基团),在这种情况下w为3(而不是4)且v为0-3(而不是0-4);

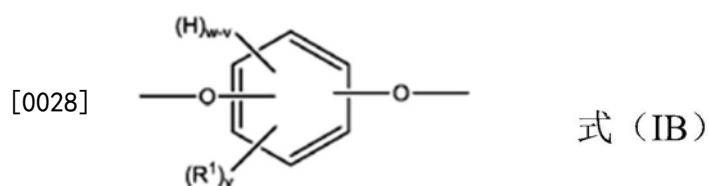
[0023] • t为0或1;且

[0024] • 其中,两个或更多个 R^1 和/或 R^2 基团可连接形成一个或多个环状基团。

[0025] 当t为1时,式(I)的链段是以下式(IA)的链段。



[0027] 当t为0时,式(I)的链段是以下式(IB)的链段。



[0029] 优选地,式(I)的链段包括至少一个能够为酚羟基提供空间位阻的 R^1 。更优选地,式(IA)中所描绘的每个亚苯基基团包含至少一个这样的 R^1 基团,甚至更优选地包含至少两个这样的 R^1 基团。优选的这种 R^1 基团足够“庞大”以至于,当位于相对于酚羟基的邻位或间位(更优选地是邻位)时,该 R^1 基团提供足够的空间位阻以消除或降低与包含式(I)的链段的多元酚相关的任何不期望水平的雌激素激动活性。

[0030] 在某些优选的实施方式中,以下中的一种或两种是正确的:(i)至少一个 R^1 在相对于所绘氧原子的邻位与式(IA)中所描绘的每个亚苯基环相连;和(ii)至少一个在相对于所绘氧原子的邻位或间位与环相连的 R^1 包含一个或多个碳原子。 R^1 基团的非限制性实例包括具有至少一个碳原子的基团、卤原子、含硫基团或优选地与环氧基团实质上不反应的优选地具有至少15道尔顿的分子量的任何其它合适基团。目前优选的是有机基团,其中特别优选的是不含卤原子的有机基团。

[0031] 在优选的实施方式中,聚合物还包括侧羟基基团(例如仲羟基基团);更优选地,聚合物还包括一个或多个 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}^2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ 片段,其优选地来源于氧杂环丙烷(oxirane)且位于所述聚合物的骨架中。

[0032] 本发明还提供包括本文所述聚合物的涂料组合物,更优选地是包括本文所述聚醚聚合物的涂料组合物。该涂料组合物优选地包括至少成膜量的聚合物,还可任选地包括一种或多种额外的聚合物。涂料组合物可用于涂覆多种基材,包括作为金属包装容器或其一部分上的内涂层或外涂层。在优选的实施方式中,涂料组合物可用作食品或饮料容器上的食品-接触涂层。在优选的实施方式中,涂料组合物至少基本上不含活动的BPA或BADGE,更优选地涂料组合物完全不含BPA或BADGE。更优选地,涂料组合物至少基本上不含,更优选地完全不含活动的或结合的多酚,其中所述多酚的雌激素激动活性高于或等于4,4'-(丙烷-2,2-二基)双酚的雌激素激动活性。甚至更优选地,涂料组合物至少基本上不含,更优选地完全不含活动或结合的多酚,其中所述多酚的雌激素激动活性高于或等于BPS的雌激素激动活性。甚至更优选地,涂料组合物至少基本上不含,更优选地完全不含活动或结合的多酚,其中所述多酚的雌激素激动活性高于4,4'-(丙烷-2,2-二基)双(2,6-二溴苯

酚)的雌激素激动活性。最佳地,涂料组合物至少基本上不含,更优选地完全不含活动或结合的多元酚,其中所述多元酚的雌激素激动活性高于2,2-双(4-羟苯基)丙酸的雌激素激动活性。涂料组合物还可在多种其它的涂层最终用途中有效用,其中所述其它的涂层最终用途包括,例如用于阀门和配件(尤其是用于饮用水的阀门和配件)的涂层;用于输送液体的管道(尤其是饮用水管道)的涂层;和用于液体储存槽(尤其是饮用水箱,例如螺栓连接的钢制水箱)的涂层。

[0033] 在一种实施方式中,本发明所述涂料组合物是粉末涂料组合物,其优选地包括至少部分由本发明所述聚合物形成的基础粉末。涂料组合物可包括一种或多种在基础粉末颗粒中和/或在单独的颗粒中的任选成分。这种任选成分可包括,例如交联剂、固化促进剂、有色颜料、填料、流动助剂等。

[0034] 本发明还提供了包装制品,其具有在该包装制品表面涂覆的本发明所述的涂料组合物。在一种实施方式中,包装制品是容器(例如食品或饮料容器)或其一部分(例如拧开的盖子、饮料罐端部、食品罐端部等),其中容器内表面的至少一部分涂覆有本文所述的涂料组合物,该涂料组合物适合与食品或饮料或其它被包装的产品长期接触。

[0035] 在一种实施方式中,提供了制备容器的方法,其中所述容器包括本发明所述的内部、食品-接触涂层。所述方法包括:提供本文所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物包括粘合剂聚合物和任选地液态载体;和在使基材形成为容器或其一部分之前或之后,将所述涂料组合物涂覆在基材表面的至少一部分,从而使所述涂料组合物设置在内表面上。基材通常是金属基材,但如果期望,涂料组合物可被用于涂覆其它基底材料。其它基底材料的实例可包括纤维板、塑料(例如聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯;尼龙;聚烯烃,例如聚丙烯、聚乙烯等;乙烯乙烯醇;聚偏二氯乙烯;和它们的共聚物)和纸。

[0036] 在一种实施方式中,提供了形成食品或饮料罐,或其一部分的方法,所述方法包括:将本文所述的涂料组合物涂覆在金属基材上(例如将所述涂料组合物涂覆在平面线圈或薄片形式的金属基材上),硬化所述涂料组合物,和使所述基材形成食品或饮料罐或其一部分。

[0037] 在某些实施方式中,使基材形成制品包括使基材形成罐端或罐体。在某些实施方式中,制品是两件式拉制食品罐、三件式食品罐、食品罐端、薄壁拉深(drawn and ironed)食品或饮料罐、饮料罐端、易拉罐端、拧开的盖子等。合适的金属基材包括,例如钢或铝。

[0038] 在某些实施方式中,提供了如下包装容器,其具有(a)设置在所述容器的外表面或内表面的至少一部分上的本发明所述的涂料组合物和(b)包装在其中的产品(例如食品、饮料、化妆品或药品)。

[0039] 在一种实施方式中,提供了包装容器,其具有设置在内表面的本发明的涂料组合物,所述包装容器包括用于人类接触或消费的被包装的产品,例如食品或饮料产品、化妆品或药品。

[0040] 本发明的以上概述并不意欲描述本发明的每个公开实施方式或每种执行方式。如下描述更具体地以例子形式表示说明性实施方式。在整篇申请中的多处,通过一系列实例提供了指导,这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实例中,所述列举仅作为代表性组,不应解释为穷举。除非另有说明,本文中所包含的结构示意图并不意欲表示任何特别的立体化学,其意欲包含所有立体异构体。

[0041] 定义

[0042] 本文中使用时,术语“有机基团”是指烃基基团(具有不同于碳和氢的任选元素,例如氧、氮、硫和硅),其被归类为脂族基团、环状基团或脂族基团和环状基团的组合(例如烷基和芳烷基基团)。

[0043] 术语“环状基团”指闭环烃基基团,其被归类为脂环族基团或芳香族基团,这二者都可以包括杂原子。

[0044] 术语“脂环族基团”是指,性能与脂族基团的那些性能类似的环状烃基基团。

[0045] 术语“芳基基团”(例如亚芳基基团)是指闭合的芳香环或环体系,例如亚苯基、亚萘基、亚联苯基、亚茛基和茛基,以及亚杂芳基基团(例如闭合的芳香族或类芳香环烃或环体系,其中环中的一个或多个原子是不同于碳的其它元素(例如氮、氧、硫等))。合适的杂芳基基团包括呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、吲哚基、异吲哚基、三唑基、吡咯基、四唑基、咪唑基、吡唑基、噁唑基、噻唑基、苯并呋喃基、苯并苯硫基、呋唑基、苯并噁唑基、噻啶基、苯并咪唑基、喹喔啉基、苯并噻唑基、蔡啶基、异噁唑基、异噻唑基、嘌呤基、喹啉基、吡嗪基、1-氧化吡啶基、哒嗪基、三嗪基、四嗪基、噁二唑基、噻二唑基等。当这样的基团是二价时,其通常被称为“亚芳基”或“亚杂芳基”基团(例如亚呋喃基、亚吡啶基等)。

[0046] 可以相同或不同的基团指的是“独立地”某物。预期在本发明所述化合物的有机基团上会有取代。作为简化讨论和叙述贯穿本申请使用的某些专业术语的一种方式,术语“基团”和“片段(moiety)”被用来区分允许取代或可被取代的化学物质和不允许或不能被如此取代的那些。因此,当使用术语“基团”来描述化学取代基时,所述化学材料包括未被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)以及具有羰基或其它常规取代。当使用术语“片段”来描述化合物或化学取代基时,仅旨在包括未被取代的化学材料。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),而且包括还带有本领域已知的其它取代基(例如羟基、烷氧基、烷基磺酰基、卤原子、氰基、硝基、氨基、羧基等)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。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)。本文中使用时,术语“基团”旨在描述上述特定部分以及描述包括所述部分的更广泛种类的被取代和未被取代的结构二者。

[0047] 本文中使用时,术语“多元酚”(其包括二元酚)泛指具有一个或多个芳基或杂芳基基团(更典型地是一个或多个亚苯基)和至少两个与相同或不同的芳基或杂芳基环相连的羟基。因此,例如对苯二酚和4,4'-联苯酚二者都被视为多元酚。本文中使用时,多元酚的芳基环中通常具有6个碳原子,但预期可以使用具有其它尺寸的环的芳基或杂芳基基团。

[0048] 本文中使用时,术语“亚苯基”指的是6个碳原子的芳基环(例如如在苯基团中),其可具有任何取代基基团(包括,例如氢原子、卤素、烃基基团、氧原子、羟基基团等)。因此,例如,如下芳基基团均为亚苯基环: $-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_3(CH_3)-$ 和 $-C_6H(CH_3)_2Cl-$ 。此外,例如,亚萘基基团的每个芳基环都是亚苯基环。

[0049] 术语“基本上不含”特定的活动或结合的化合物表示:所列举的材料或组合物含有少于百万分之(ppm)1000份所列举的活动或结合的化合物。术语“本质上不含”特定的活动或结合的化合物表示:所列举的材料或组合物含有少于百万分之(ppm)100份所列举的活动或结合的化合物。术语“本质上完全不含”特定的活动或结合的化合物表示:所列举的材料

或组合物含有少于百万分之 (ppm) 5份所列举的活动或结合的化合物。术语“完全不含”特定的活动或结合的化合物表示: 所列举的材料或组合物含有少于十亿分之20份 (ppb) 所列举的活动或结合的化合物。如果使用上述短语时不带有术语“活动的”或“结合的”(例如“基本上不含BPA”), 那么所列举的材料或组合物含有少于上述量的化合物, 无论所述化合物是活动的或结合的。

[0050] 术语“活动的”表示: 当涂层 (通常约为 $1\text{mg}/\text{cm}^2$) 在某一组限定的条件 (取决于最终用途) 下暴露于试验介质时, 该化合物能够从固化涂层中提取出。这些试验条件的实例是: 在 25°C 下, 将固化涂层暴露至HPLC-级乙腈24小时。

[0051] 当在语境中将术语“结合的”与上述短语之一组合使用时 (例如聚合物或涂料组合物的其它成分的结合化合物 (例如基本上不含结合BPA的聚合物)), 其表示: 所述聚合物或其它成分含有少于上述量的来源于所述化合物的结构单元。例如, 基本上不含结合BPA的聚合物包括少于1000ppm (或0.1重量%) 的来源于BPA的结构单元 (若有的话)。

[0052] 当在本文中“不包括任何”、“不含 (在上述短语的语境之外)”等短语时, 这种短语并不旨在排除存在痕量由于环境污染而可能存在的相关结构或化合物。

[0053] 术语“雌激素活性”或“雌激素激动活性”指的是化合物通过与内源雌激素受体 (通常是内源人类雌激素受体) 相互作用来模拟类激素活性的能力。

[0054] 术语“食品-接触表面”指的是接触或打算接触食品或饮料产品的容器的基材表面 (通常是食品或饮料容器的内表面)。例如, 食品或饮料容器的金属基材的内表面或其一部分是食品接触表面, 即使内部金属表面涂覆有聚合物涂料组合物。

[0055] 当在“化合物”的上下文中使用时, 术语“不饱和的”指的是包括至少一个非芳香族双键的化合物。

[0056] 术语“交联剂”指的是能够在多种聚合物之间或在同一聚合物的两个不同区域之间形成共价键的分子。

[0057] 当在“涂层涂覆在表面或基材上”的上下文中使用时, 术语“在……上”包括涂层直接地或间接地涂覆到表面或基材上。因此, 例如, 涂层涂覆到基材上的底漆层上被视为涂层涂覆在基材上。

[0058] 除非另有声明, 术语“聚合物”包括均聚物和共聚物 (即两种或更多种不同单体的聚合物) 二者。类似地, 除非另有声明, 使用指明聚合物种类的术语 (例如“聚醚”) 旨在包括均聚物和共聚物 (例如聚醚-酯共聚物)。

[0059] 在说明书和权利要求中出现术语“包括”及其变体时, 这些术语不具有限定含义。

[0060] 术语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些益处的本发明实施方式。然而, 在相同或其它情况下, 其它实施方式也可能是优选的。此外, 一个或多个优选的实施方式的叙述不意味着其它实施方式是无用的, 也不旨在将其它实施方式排除在本发明范围外。

[0061] 在本文中使用时, “一种”、“该”、“至少一种”和“一种或多种”可互换使用。因此, 例如, 包含“一种”聚醚的涂料组合物可以被解释为表示该涂料组合物包含“一种或多种”聚醚。

[0062] 在本文中, 通过端点对数值范围的陈述包括该范围内包含的所有数字 (例如1-5, 包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。此外, 一个区间的公开包括较宽区间内包括的所有子

区间的公开(例如1-5公开了1-4、1.5-4.5、4-5等)。

[0063] 说明性实施方式的详细说明

[0064] 一方面,本发明提供了涂料组合物,其包含聚合物,更优选地是粘合剂聚合物,甚至更优选地是聚醚粘合剂聚合物。虽然随后的讨论主要集中于涂层最终用途,但预期本发明的聚合物及其中间体可在多种其它最终用途(胶黏剂或复合材料)中有效用。

[0065] 优选地,本发明的涂料组合物包含至少成膜量的本文所述聚合物。除了聚合物之外,涂料组合物还可包含一种或多种额外成分,例如交联剂、液态载体和任何其它合适的任选添加剂。虽然可以使用任何合适的固化机理,但优选的是热固性涂料组合物。此外,虽然目前优选的是包含液态载体的涂料组合物,但预期本发明的聚合物可在固体涂料应用技术(例如粉末涂料)中有效用。

[0066] 本发明的涂料组合物可在多种最终用途(例如包装涂层最终用途)中有效用。其它涂层最终用途可包括工业涂层、船舶涂层(例如用于船体的船舶涂层)、储存槽(例如金属制的或混凝土制的储存槽)、建筑涂层(例如包层、金属屋面、天花板、车库门上的建筑涂层)、园艺工具和设备、玩具、汽车涂层、金属家具涂层、用于家用设备的线圈涂层、地面涂层等。

[0067] 本发明的优选涂料组合物展示出涂层属性的优异组合,例如良好的柔韧性(flexibility)、良好的基材附着性、良好的耐化学性和防腐性、良好的装配性能、和不含气泡和其它涂覆相关缺陷的光滑规则的涂层外观。

[0068] 在优选的实施方式中,涂料组合物适合用作粘附性包装涂层,更优选地用作食品或饮料容器的内表面和/或外表面上的粘附涂层。因此,在优选的实施方式中,涂料组合物适合用作食品-接触涂层。发明人还预期:涂料组合物可在化妆品包装或医用包装涂层最终用途中有效用,特别地,作为药物接触涂层(例如,作为定量雾化吸入器罐—通常被称为“MDI”容器—的内涂层)。发明人还预期:涂料组合物可在被涂覆的基材将接触体液的涂层应用中有效用,例如作为采血瓶的内涂层。

[0069] 优选地,被用于制造本发明的聚合物的成分不含任何二元酚或相应的二环氧化物(例如二缩水甘油醚),其中所述二元酚或相应的二环氧化物在MCF-7试验(本文稍后讨论)中展示出的雌激素激动活性高于或等于4,4'-(丙烷-2,2-二基)双酚在该试验中展示出的雌激素激动活性。更优选地,上述成分不含任何二元酚或相应的二环氧化物,其中所述二元酚或相应的二环氧化物在MCF-7试验中展示出的雌激素激动活性高于或等于双酚S的雌激素激动活性。甚至更优选地,上述成分不含任何二元酚或相应的二环氧化物,其中所述二元酚或相应的二环氧化物在MCF-7试验中展示出的雌激素激动活性高于4,4'-(丙烷-2,2-二基)双(2,6-二溴苯酚)的雌激素激动活性。最佳地,上述成分不含任何二元酚或相应的二环氧化物,其中所述二元酚或相应的二环氧化物在MCF-7试验中展示出的雌激素激动活性高于2,2-双(4-羟苯基)丙酸的雌激素激动活性。对于包括所述聚合物的涂料组合物的任何其它组分来说,优选同样如此。

[0070] 虽然不想被任何理论束缚,但发明人认为:如果二元酚的化学结构与具有雌激素活性的化合物例如二乙基己烯雌酚(diethylstilbestrol)充分不同,那么该化合物不太可能展示出任何明显的雌激素激动活性。优选的二元酚化合物的结构(将在本文中讨论)充分不同,以至于该化合物不结合和激活人类受体。在某些情况下,这些优选化合物的活性比二乙基己烯雌酚的活性低至少约6个或更多个数量级(例如,当使用体外试验例如本文稍后讨

论的MCF-7细胞增殖试验评估雌激素激动剂效果时)。不受理论束缚,发明人认为:可通过一种或多种结构特征(包括它们的任意合适组合)引入这种期望的结构差异。例如,发明人认为:可利用如下结构特征中的一种或多种来实现这种结构差异:

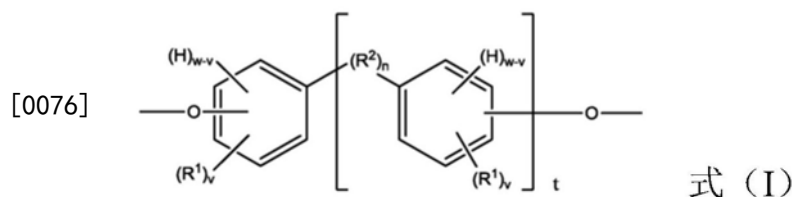
[0071] • 式IB的链段

[0072] • 空间位阻(例如,相对于一个或多个羟基苯酚),

[0073] • 以三维空间排列的分子量,其使得:(i) 化合物不会配合或不易于配合人类雌激素受体的活性位点,或者(ii) 一旦在活性位点内部,结构构型将干扰人类雌激素受体的激活,和

[0074] • 存在极性基团(例如除了双酚化合物的两个羟基基团之外的极性基团)。

[0075] 在一个优选的实施方式中,本发明的聚合物(其优选地是聚醚聚合物)包括一个或多个以下式(I)的链段,且更优选地多个这样的链段:



[0077] 其中:

[0078] • 式(I)中所描绘的每个氧原子对优选地存在于醚键或酯键中,更优选地存在于醚键中;

[0079] • H,若存在的话,表示氢原子;

[0080] • 每个R¹优选独立地为这样的原子或基团,所述原子或基团优选地与环氧基团基本上不反应且优选地具有至少15道尔顿的分子量;

[0081] • v独立地为0-4,更优选地1-4,甚至更优选地2-4;

[0082] • w为4;

[0083] • 当v为1-4时,式(I)中所描绘的每个亚苯基优选地包括至少一个在相对于氧原子的邻位与环相连的R¹;

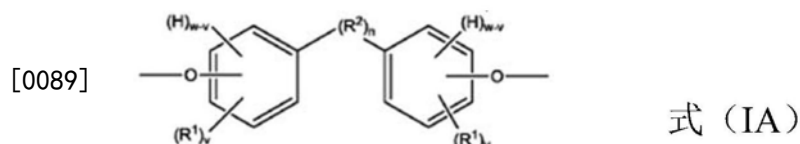
[0084] • R²,若存在的话,优选为二价基团;

[0085] • n为0或1,前提条件是:如果n为0,那么式(I)中所描绘的各亚苯基基团可任选地相互连接形成稠环体系(例如被取代的亚萘基基团),在这种情况下w为3(而不是4)且v为0-3(而不是3);

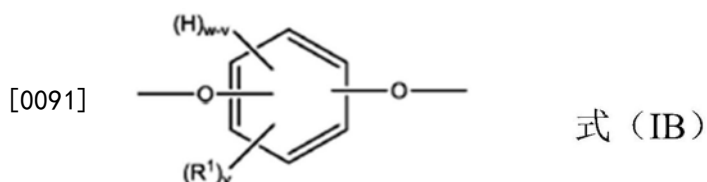
[0086] • t为0或1;且

[0087] • 两个或更多个R¹和/或R²基团可任选连接形成一个或多个环状基团。

[0088] 当t为1时,式(I)的链段是以下式(IA)的链段。



[0090] 当t为0时,式(I)的链段是以下式(IB)的链段。



[0092] 如以上式 (I) 中所描述, 当 t 为 0 时, 链段包含至少 1 个亚苯基 (在式 (IB) 中举例说明); 当 t 为 1 时, 链段包含至少 2 个亚苯基 (在式 (IA) 中举例说明)。每个式 (IA) 和式 (IB) 的链段可任选地包括一个或多个额外的亚苯基或其除了所述那些之外的其它芳基或杂芳基基团。虽然目前优选的是具有 6-碳芳族环的芳基, 但发明人预期: 可使用任何其它合适的芳基或杂芳基基团代替式 (I) 中所描述的亚苯基基团。如以上式 (I) 中所描述, 每个亚苯基基团的取代基 (例如, $-O-$ 、 H 、 R^1 和 R^2) 可位于环上相对于彼此的任何位置, 但在某些优选的实施方式中, 至少一个 R^1 在环上的位置紧邻氧原子。在使用其它芳基或杂芳基基团来代替式 (I) 中所描述的亚苯基基团的其它实施方式中, 发明人预期: 对这种其它芳基或杂芳基基团的取代基来说同样适用。

[0093] 在优选的实施方式中, 如果 R^1 和 R^2 存在, 则每个 R^1 和 R^2 优选地都在低于约 200°C 的温度下不与氧杂环丙烷基团反应。

[0094] 在某些优选的实施方式中, v 为 1 或更大且 R^1 优选地在环上位于相对于氧原子的邻位。在一些实施方式中, R^1 优选地在环上位于相对于氧原子的每个邻位。虽然不想被任何理论束缚, 但发明人认为: 一个或多个 R^1 基团位于相对于式 (I) 中所绘氧原子的邻位可有益于降低或消除雌激素激动活性。下文将更详细地讨论在某些这种潜在的迁移物 (migrant) 中 R^1 关于无明显雌激素活性的益处。

[0095] 在另一种实施方式中, 存在于多元酚化合物的每个芳基环上的一个或多个羟基 (通常是二元酚的酚羟基), 相较于在每个邻位和/或间位存在氢原子的类似多元酚化合物, 受到芳基环的一个或多个其它取代基的空间位阻。发明人认为, 使取代基位于相对于上述羟基的每个邻位以提供最佳空间位阻效应可能是优选的。发明人认为, 空间位阻能够防止或者限制多元酚化合物 (尤其是具有两个或更多个带有羟基的亚苯基环的多元酚化合物) 作为人雌激素受体的激动剂起作用的能力。

[0096] 优选的 R^1 基团足够“庞大”以向上述羟基提供适当水平的空间位阻, 从而获得期望的效果。为了避免任何歧义, 在 R^1 基团的语境中使用术语“基团”指的是单个原子 (例如, 卤原子) 或分子 (即, 两个或更多个原子) 二者。一个或多个 R^1 基团的最佳化学组成、尺寸和/或结构 (例如, 线性的、分支的等等) 可取决于各种因素, 包括例如, R^1 基团在芳基上的位置。

[0097] 某些优选的式 (I) 的链段包含多达 4 个具有至少 15 道尔顿的分子量的 R^1 基团。在一些实施方式中, 式 (I) 的链段包含多达 4 个具有至少 25 道尔顿、至少 40 道尔顿或至少 50 道尔顿的分子量的 R^1 基团。虽然 R^1 的最大合适尺寸无特别限制, 但典型地其小于 500 道尔顿、更典型地小于 100 道尔顿、甚至更典型地小于 60 道尔顿。 R^1 基团的非限制性实例包括具有至少一个碳原子的基团 (例如, 有机基团)、卤原子、含硫基团或者优选地与环氧基团基本上不反应的任何其它合适的基团。

[0098] 在目前优选的实施方式中, 每个亚苯基基团的 R^1 基团 (如果存在) 优选地包含至少 1 个碳原子, 更优选地包含 1-10 个碳原子, 甚至更优选地包含 1-4 个碳原子。 R^1 典型地是饱和的或不饱和的烃基基团, 更典型地是饱和烃基基团, 其可任选地包含一个或多个不同于碳

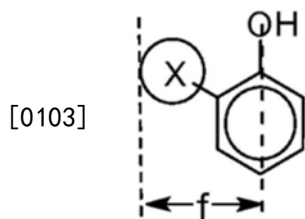
原子或氢原子的杂原子(例如N、O、S、Si、卤原子等)。合适烃基基团的实例可包括被取代或未被取代的:烷基基团(例如甲基、乙基、丙基、丁基等,包括它们的异构体)、烯基基团、炔基基团、脂环基基团、芳基基团和它们的组合。

[0099] 在某些优选的实施方式中,式(I)中所绘的每个亚苯基基团包括至少一个烷基 R^1 基团。如上所述,可使用任何合适的异构体。因此,例如,可使用线型丁基或支化型异构体,例如异丁基基团或叔丁基基团。在一种实施方式中,叔丁基基团(更优选地是叔丁基片段)是优选的 R^1 基团。

[0100] 如前所述,发明人预期, R^1 可包括一个或多个环状基团。此外, R^1 可与一个或多个其它 R^1 基团和/或 R^2 形成环状或多环基团。

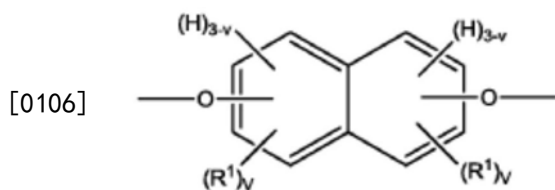
[0101] 在一些实施方式中,式(I)中所绘的一个或两个亚苯基包含位于氧邻位的 R^1 ,其中 R^1 是卤原子,更优选地是较高分子量卤,例如溴或碘。然而,在优选的实施方式中,式(I)的链段不含任何卤原子。此外,在目前优选的实施方式中,包含一个或多个式(I)的链段的聚合物优选不含卤原子。

[0102] 在一些实施方式中,选择合适的 R^1 并将其置于邻位,以使得从亚苯基基团(或其他合适的芳基基团)的中心线到 R^1 的范德华体积的最大外部范围(maximal outside extent)(对应于 R^1 的范德华半径的半径)的垂直线所测得的宽度“f”大于约4.5埃。该宽度测量可以由理论计算采用合适的分子模拟软件来确定,并且说明如下。



[0104] 如上面所说明,所绘亚苯基基团的中心线包含与酚羟基连接的碳原子和对位的碳原子。例如,尽管不想受任何理论束缚,但认为如果 R^2 是 $-C(CH_3)_2-$ 基团,则通常期望的是f大于约4.5埃。在一些实施方式中,可以选择 R^1 并将其置于邻位,以使f小于约4.5埃。例如,如果 R^2 为亚甲基桥 $(-CH_2-)$,那么在一些实施方式中可以选择 R^1 并将其放置成使得f小于约4.5埃。例如,认为对于衍生自例如4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)的某些优选式(I)的链段来说,就是这种情况。

[0105] R^2 是否存在于式(IA)的链段中取决于n为0或1。当 R^2 不存在于式(IA)的链段中时,(i)一个亚苯基环的碳原子与其它亚苯基环的碳原子共价连接(当w为4时发生)或(ii)式(IA)中所绘的多个亚苯基基团结合形成稠环体系(当w为3时发生,且所述两个亚苯基基团如此稠合)。在一些实施方式中, R^2 (或者环-环共价键,如果 R^2 不存在的话)优选地在相对于式(IA)中所绘的氧原子的对位(即1,4位置)与至少一个、更优选地是所有两个亚苯基环相连。下文描绘了式(IA)的链段的实施方式,其中n为0、w为3且v独立地为0-3,以至于两个亚苯基基团已连接形成亚萘基。



[0107] R^2 可以是任何合适的二价基团,其包括,例如,含碳基团(可任选地包括杂原子,例如N、O、P、S、Si、卤原子等)、含硫基团(包括,例如,硫原子、亚磺酰基基团($-(S(O)-)$)、磺酰基基团($-(SO_2)-$)等)、含氧基团(包括,例如氧原子、酮基等)、含氮基团或它们的组合。

[0108] 在式(IA)的链段的优选实施方式中, R^2 存在,且其典型地是包含少于约15个碳原子的有机基团,甚至更典型地是含1个或4-15个碳原子的有机基团。在一些实施方式中, R^2 包含8个或更多个碳原子。 R^2 典型地是饱和或不饱和的烃基基团,更典型地是饱和的二价烷基基团,最优选地是在与二乙基己烯雌酚或双烯雌酚(dienestrol)类似的方位(orientation)上无限制所连接的亚苯基基团的运动的烷基基团。在一些实施方式中, R^2 可包括一个或多个环状基团,所述环状基团可以是芳族的或脂环族的且可任选地包括杂原子。 R^2 的一个或多个任选的环状基团可存在于,例如(i)连接式(IA)中所绘的两个亚苯基基团的链中,(ii)与连接所述两个亚苯基基团的链相连的侧基中,或者(i)和(ii)二者中。

[0109] R^2 基团(如果存在)的原子量可以是任何合适的原子量。但 R^2 的原子量通常低于约500道尔顿,低于约400道尔顿,低于300道尔顿或者低于250道尔顿。

[0110] 在一些实施方式中, R^2 包含与式(I)中所绘的每个亚苯基基团的碳原子相连的碳原子。例如, R^2 可具有式 $-C(R^7)(R^8)-$ 的结构,其中 R^7 和 R^8 分别独立地为氢原子、卤原子、有机基团、含硫基团、含氮基团或优选地与环氧基基团基本上不反应的任何其它合适基团,并且其中 R^7 和 R^8 可任选地连接形成环状基团。在一些实施方式中, R^7 和 R^8 中的至少一个是氢原子,更优选地, R^7 和 R^8 二者均为氢原子。在一个优选的实施方式中, R^2 是二价亚甲基基团($-CH_2-$)。虽然不想被任何理论束缚,但发明人认为:避免使用下述 R^2 基团可能通常是令人期望的,其中 R^7 和 R^8 中的每一种均为甲基($-CH_3$)基团。避免使用下述 R^2 基团可能也通常是令人期望的,其中 R^7 和 R^8 结合形成单环的环己基基团。

[0111] 避免使用如下“被限制的”不饱和结构:(i) $-C(R^9)=C(R^9)-$ 或(ii) $-C(=C(R^{10})_y)-C(=C(R^{10})_y)-$ 中的任何一种作为 R^2 也通常被认为是令人期望的,其中y为1或2且 R^9 和 R^{10} 中的每一种均独立地为氢原子、卤原子、有机基团或单价基团。例如,优选地,避免使用如下不饱和和结构:(i) $-C(CH_2CH_3)=C(CH_2CH_3)-$ 和(ii) $-C(=CHCH_3)-C(=CHCH_3)-$ 作为 R^2 。

[0112] 虽然不想被理论束缚,但发明人认为:原子量适当低的 R^2 基团(例如 $-CH_2-$ (14道尔顿))能够有助于避免雌激素活性。在 R^2 为 $-C(R^7)(R^8)-$ 基团的一些实施方式中, R^2 的原子量低于42道尔顿或低于28道尔顿可能是令人期望的。发明人还认为:原子量适当低的 R^2 基团能够有助于干扰二元酚起人类雌激素受体激动剂的作用的能力。在 R^2 为 $-C(R^7)(R^8)-$ 基团的一些实施方式中, R^2 的原子量高于约125、150、175或200道尔顿可能是令人期望的。例如,下述二元酚化合物:(a)不“被阻碍”(酚羟基基团不被邻位氢包围)且(b)具有 $-C(R^7)(R^8)-$ 形式的原子量高于200道尔顿的 R^2 基团,已被确定为是明显非雌激素性的。

[0113] 虽然不想被理论束缚,但优选的 R^2 包括如下二价基团,其中所述二价基团促使二元酚化合物在三维构型上的方位与17 β -雌二醇或具有雌激素活性的其它化合物(例如己烯雌酚)充分不同。例如,虽然不想被理论束缚,但发明人认为:以未被取代的亚甲基桥($-CH_2-$)的形式存在的 R^2 能够有助于降低或消除雌激素活性。发明人还预期:具有一个与亚甲基桥的中心碳原子相连的氢的单取代亚甲基桥($-C(R^7)(H)-$;参见,例如4,4'-亚丁基双(2-叔-丁基-5-甲基苯酚)的 R^2 基团)也可有助于这种有益效果,尽管程度可能较低。

[0114] 在一些实施方式中, R^2 具有式 $-C(R^7)(R^8)-$,其中 R^7 和 R^8 共同形成包含一个或多个杂

原子的环。在一个这种实施方式中,由 R^7 和 R^8 形成的环还包含一个或多个额外的环状基团,例如一个或多个芳基环状基团(例如,2个亚苯基环)。

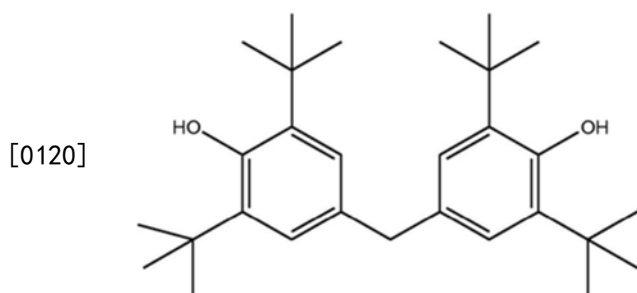
[0115] 在一种实施方式中, R^2 具有式 $-C(R^7)(R^8)-$,其中 R^7 和 R^8 中的至少一个与所绘亚苯基基团的 R^1 形成环。在一个这种实施方式中, R^7 和 R^8 中的每一个都与不同的所绘亚苯基基团形成这种环。

[0116] 在一些实施方式中,式(I)的链段不包括在连接成对的所述亚苯基基团的 R^2 的骨架中的任何酯键。在一些实施方式中,本发明所述的聚合物不包括任何骨架酯键。

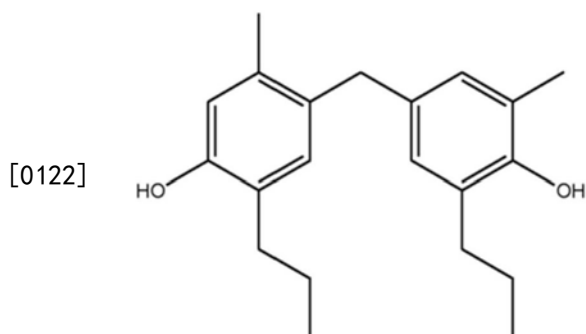
[0117] 式(I)中所绘的亚苯基环的氧原子可位于环上相对于 R^2 (或者如果 R^2 不存在相对于其它亚苯基环)的任何位置。在一些实施方式中,氧原子(优选地是醚氧)和 R^2 位于彼此的对位。在其它实施方式中,氧原子和 R^2 可位于相对于彼此的邻位和间位。

[0118] 式(I)的链段可以是任何合适的尺寸。典型地,式(I)的链段的原子量将低于1000道尔顿、低于600道尔顿或低于400道尔顿。更典型地,式(I)的链段的原子量将为约100道尔顿至约400道尔顿。

[0119] 在优选的实施方式中,被取代的式(IA)的亚苯基基团彼此对称。除非另有说明,被取代的亚苯基基团优选地由相同的酚类化合物形成,从而在每个环上相同环位置上形成相同的取代基。以下提供了具有对称亚苯基基团的化合物的一个例子。



[0121] 以下提供了具有不对称亚苯基基团的化合物的一个例子,其中甲基在一个环上处于间位但在另一个环上处于邻位。



[0123] 在优选的实施方式中,本发明的聚合物包括多个式(I)的链段,其优选地分散在聚合物骨架的各处,更优选地分散在聚醚骨架的各处。在优选的实施方式中,式(I)的链段构成聚合物总质量的实质部分。典型地,式(I)的链段构成聚合物的至少10重量% (“重量%”),优选地至少30重量%,更优选地至少40重量%,甚至更优选地至少50重量%,最佳地至少55重量%。

[0124] 式(I)的链段在本发明所述聚合物中的重量百分比在某些情况下可低于、甚至能够大幅度低于上述量。例如,如果本发明所述聚合物、优选地是聚醚聚合物包含大分子量的

额外组分,例如,当聚合物是共聚物,例如含丙烯酸的共聚物(例如通过将丙烯酸接枝到本发明所述聚醚聚合物上而形成的丙烯酸-聚醚共聚物)时,那么可发生:式(I)的链段的浓度可在上述范围之外。在这种实施方式中,存在于聚合物中的式(I)的链段的重量百分比优选地如上所述(例如 ≥ 10 重量%、 ≥ 30 重量%、 ≥ 40 重量%、 ≥ 50 重量%、 ≥ 55 重量%),这基于式(I)的链段相对于聚合物的总聚醚分数的重量百分比(但不考虑非-聚醚部分(例如丙烯酸部分)的总重量)。通常,可基于被结合入聚合物的多环氧化物和多元酚反应物的总重量计算聚合物的总聚醚分数。

[0125] 取决于特定实施方式,本发明所述聚合物优选地是非晶状的或半晶状的。

[0126] 如果期望,聚合物可包括分支。然而,在优选的实施方式中,本发明所述聚合物为线型或基本上线型的聚合物。

[0127] 如果期望,聚合物的骨架可包括不同于醚键的逐步生长键(step-growth linkage)(例如缩合键)(例如补充醚键或代替醚键),例如酰胺键、碳酸酯键、酯键、脲键、氨基甲酸酯键等。因此,例如,在一些实施方式中,骨架可包括酯键和醚键二者。在一些实施方式中,聚合物的骨架不包括任何缩合键或不同于醚键的其它逐步生长键。

[0128] 本发明所述聚合物优选地包括羟基基团。在优选的实施方式中,聚合物包含多个与骨架相连的羟基基团。在优选的实施方式中,聚合物骨架的聚醚部分包含分布在各处的仲羟基基团。优选的仲羟基基团存在于 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ 链段中,该链段优选地来源于氧杂环丙烷基团。例如,可通过氧杂环丙烷基团和羟基基团(优选地是多元酚的羟基基团)的反应形成这种链段。在一些实施方式中, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ 片段与优选的式(I)的链段的每个醚氧原子相连。

[0129] 本发明的聚合物的骨架可包括任何合适的末端基团,所述末端基团包括,例如环氧基和/或羟基基团(例如,与末端芳基或杂芳基环相连的羟基基团)。

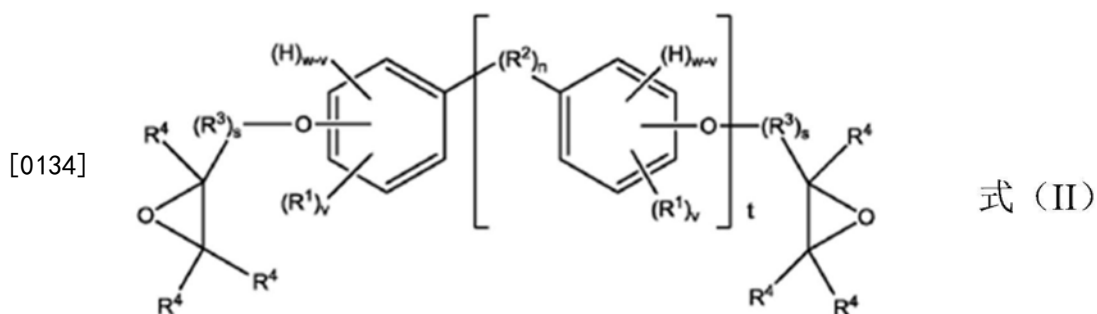
[0130] 在优选的实施方式中,通过使用包括至少一种多环氧化合物(更典型地是至少一种二环氧化合物)的反应物形成本发明的聚合物。虽然可以使用任何合适的成分形成聚合物,但在目前优选的实施方式中,通过如下成分的反应来形成聚合物,其中所述成分包括:(a)一种或多种多环氧化物,更优选地是一种或多种二环氧化物,和(b)一种或多种多羟基化合物,更优选地是一种或多种多元酚,甚至更优选地是一种或多种二元酚。聚合物优选地来源于本文所述的包含二环氧化合物的成分,所述二环氧化物具有一个或多个“被阻碍的”芳基或杂芳基基团,更优选地一个或多个“被阻碍的”亚苯基基团(例如,如式(I)中所描绘的)。

[0131] 虽然预期可使用不同于多环氧化合物的成分将式(I)的链段并入聚合物,但在优选的实施方式中,使用多环氧化合物(更优选地是二环氧化合物)将一些或所有式(I)的链段并入聚合物。使用任何合适的扩链剂或扩链剂的组合,通过使多环氧化合物与扩链剂(例如二醇,其优选地为多元酚)反应形成具有合适分子量的粘合剂聚合物、更优选聚醚粘合剂聚合物而使该多环氧化合物升级。如上所述,二醇(例如多元酚,尤其是二元酚)是优选的扩链剂。其它合适扩链剂的实例可包括多元酸(尤其是二元酸)或者具有酚羟基基团和羧基基团二者的酚类化合物(例如对羟基苯甲酸和/或对羟基苯乙酸)。通常使用本领域技术人员已知的或者在实施例部分举例说明的标准技术来实现这种反应的条件。

[0132] 多环氧化合物的环氧基基团(通常也被称为“氧杂环丙烷”基团)可通过任何合适

的键(例如含醚键或含酯键)与化合物相连。多元酚的缩水甘油醚和多元酚的缩水甘油酯是优选的多环氧化合物,其中二缩水甘油醚是特别优选的。

[0133] 以下式(II)中描绘了用于将式(I)的链段并入本发明所述聚合物的优选多环氧化合物:



[0135] 其中:

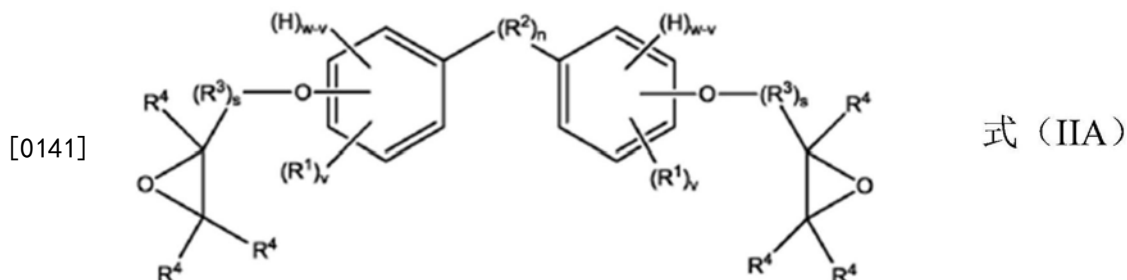
[0136] • R^1 、 R^2 、 n 、 t 、 v 和 w 如上文关于式(I)所述;

[0137] • s 为0-1,更优选地为1;

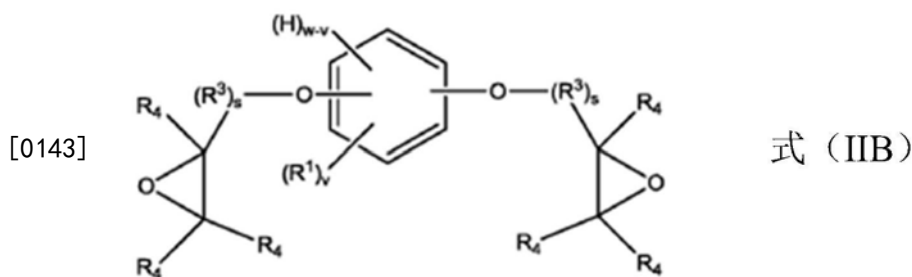
[0138] • R^3 ,若存在的话,为二价基团,更优选地为二价有机基团;且

[0139] • 优选地,每个 R^4 独立地为氢原子、卤原子或烃基基团,其中所述烃基可包括一个或多个杂原子;更优选地,每个 R^4 均为氢原子。

[0140] 当 t 为1时,式(II)的多环氧化物是以下式(IIA)的链段。



[0142] 当 t 为0时,式(II)的多环氧化物是以下式(IIB)的链段。



[0144] R^3 通常为烃基基团,其可任选地包括一个或多个杂原子。优选的烃基基团包括具有1-4个碳原子的基团,其中亚甲基基团是特别优选的。在一些实施方式中, R^3 包括羰基基团。在一个这种实施方式中, R^3 包括与式(II)中所绘氧原子相连的羰基基团(例如,如在酯键中)。

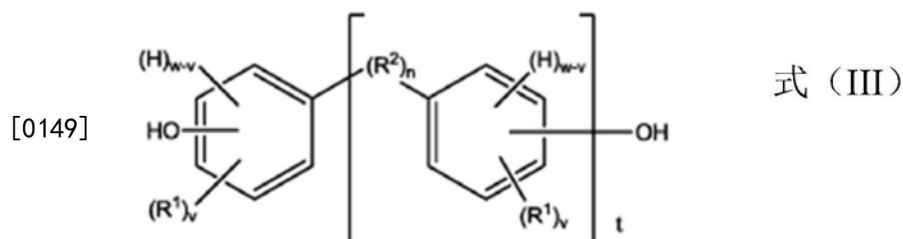
[0145] 在目前优选的实施方式中, R^4 是氢原子。

[0146] 优选的式(II)的多环氧化合物是非诱变的,更优选地非基因毒性的。评估诱变性和基因毒性二者的有用检验是哺乳动物活体内试验,其被称为体内碱性单细胞凝胶电泳试验(简称为“彗星”试验)。该方法描述于Tice,R.R.“The single cell gel/comet assay:a

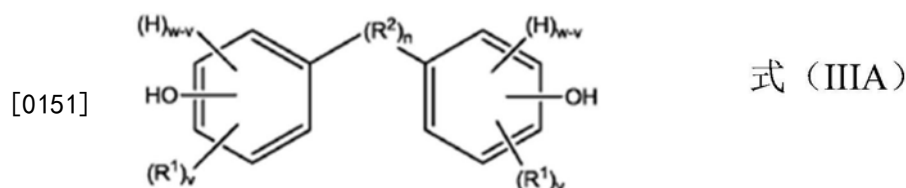
microgel electrophoretic technique for the detection of DNA damage and repair in individual cells.”Environmental Mutagenesis.Phillips,D.H和Venitt,S.编.Bios Scientific,0xford,UD,1995,315-339页中。彗星试验中的阴性检验结果指示化合物是非基因毒性的,因此是非诱变性的;但阳性检验不能确定性地指示相反的结构,在这种情况下,可利用更确定的检验(例如2年饲鼠研究)。

[0147] 如果式(II)的 t 为0,那么优选地 $v \geq 1$,更优选地 $v \geq 2$ 。虽然不想被任何理论束缚,但发明人认为:一个或多个 R^1 基团(尤其是一个或多个邻位 R^1 基团)的存在能够有助于式(IIB)的二环氧化物非基因毒性。例如,2,5-二-叔丁基-对苯二酚是非基因毒性的。

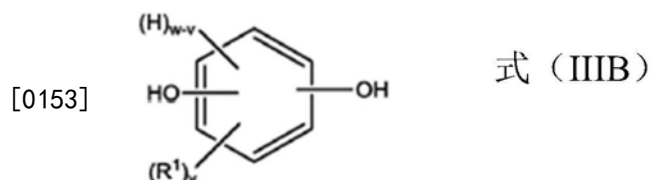
[0148] 在一些实施方式中,通过二元酚化合物的环氧化反应(例如通过使用表氯醇或任何其它合适材料的反应)形成了式(II)的多环氧化合物。以下式(III)中描绘了这种二元酚化合物,其中 R^1 、 R^2 、 n 、 t 、 v 和 w 与式(I)中相同:



[0150] 当 t 为1时,式(III)的化合物具有以下式(IIIA)。



[0152] 当 t 为0时,式(III)的化合物具有以下式(IIIB)。



[0154] 优选的式(III)的化合物不展示出明显的雌激素活性。优选的明显非雌激素性的化合物在有效的体外人类雌激素受体试验中展示出一定程度的雌激素激动活性,优选地该程度低于4,4'-(丙烷-2,2-二基)双酚在该试验中展示出的雌激素激动活性,甚至更优选地低于双酚S在该试验中展示出的雌激素激动活性,甚至更优选地低于4,4'-(丙烷-2,2-二基)双(2,6-二溴苯酚)在该试验中展示出的雌激素激动活性,最佳地低于2,2-双(4-羟苯基)丙酸在该试验中展示出的雌激素激动活性。已发现,化合物例如4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)和2,5-二叔丁基对苯二酚在合适的体外试验中不展示出明显的雌激素活性,已知所述体外试验的结果与通过分析常见参考化合物的MCF-7细胞增殖试验(“MCF-7试验”)的结果直接相关。

[0155] MCF-7试验是评估多元酚是否是明显非雌激素性的有用检验。MCF-7试验使用MCF-7,clone WS8细胞来检测物质是否诱导以及在何种程度上诱导经由雌激素受体(ER)介导途

径的细胞增殖。该方法描述于CertiChem有限公司在2006年1月19日向美国国家毒理学项目替代性毒理学方法跨部门评估中心(NICEATM)提交校验的“Test Method Nomination:MCF-7 Cell Proliferation Assay of Estrogenic Activity”(可在<http://iccvam.niehs.nih.gov/methods/endocrine/endodocs/SubmDoc.pdf>在线获得)中。

[0156] 下文提供上述MCF-7试验方法的简述。使MCF-7, clone WS8细胞在含有酚红的RMPI(或Roswell Park纪念研究所培养基)(例如GIBCO, 目录号为11875119)中维持37℃并补充常规培养的指示剂。使一份被维持在37℃的细胞于25cm²组织培养瓶中在含5%活性炭处理胎牛血清的无酚培养基中生长2天。然后使用自动分配器(例如epMotion 5070单元)将MCF-7细胞在Corning 96孔板中的0.2ml无激素培养基中播种为每孔400个细胞。在加入要检测雌激素活性的化学制品之前,使细胞在无激素培养基中适应3天。每天更换含检测化学制品的培养基,持续6天。在暴露于检测化学制品7天的末期,移除培养基,用0.2ml HBSS(Hanks平衡盐溶液)洗涤孔一次,然后使用Burton二苯胺(DPA)试验的微孔板修正进行试验以量化每个孔的DNA量,该试验被用于计算细胞增殖水平。

[0157] 明显非雌激素性的多元酚的实例包括如下多元酚:当使用MCF-7试验进行检验时,其展示出的相对增殖效应(“RPE”)的对数值(底数为10) < 约-2.0,更优选地 ≤ -3,甚至更优选地 ≤ -4。RPE是检测化学制品的EC50与对照物质17-β雌二醇的EC50的比值乘以100,其中EC50是在MCF-7试验中以总DNA测量的细胞增殖的最高刺激浓度的一半或“有效浓度的50%”。

[0158] 优选的本发明聚醚聚合物基本上不含,更优选地完全不含具有小于约-2.0的RPE的结合多元酚(及其环氧化物)。更优选地,聚醚聚合物不含具有-3或更小的RPE的结合多元酚(及其环氧化物)。最佳地,聚醚聚合物不含具有-3或更小的RPE的结合多元酚(及其环氧化物)。

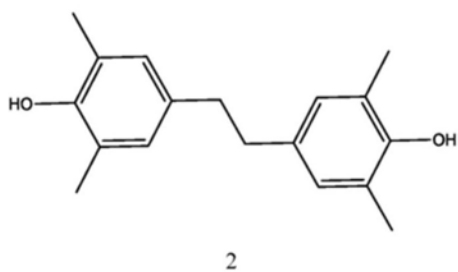
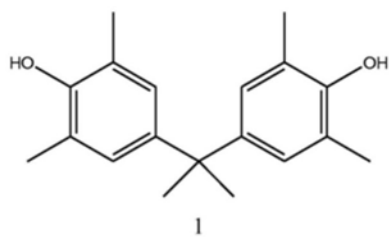
[0159] 下文提供的表格包括一些示例性的优选的式(III)的多羟基化合物和它们在MCF-7试验中期望的或测量到的对数RPE值。表格之下提供了表格中包括的一些化合物的结构,其中每个结构下方列出的数字对应于表中列出的数字。

[0160]

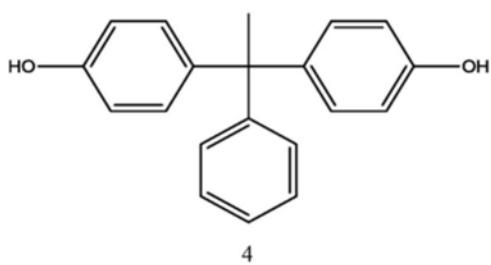
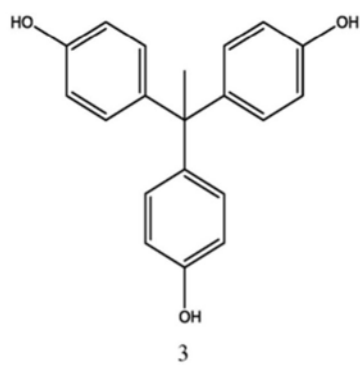
式(III)的多羟基化合物	结构	参考化合物	Log RPE
		17 β -雌二醇	2.00
		二乙基己烯雌酚	约2
		双烯雌酚	约2
		染料木素	-2
双酚 S (非优选的)			-2
双酚 F (非优选的)			-2
4,4'-亚异丙基双(2,6-二甲基苯酚)	1		-2
4,4'-(丙烷-2,2-二基)双(2,6-二溴苯酚)	16		-3
4,4'-(乙烷-1,2-二基)双(2,6-二甲基苯酚)	2		-3
4,4',4''-(乙烷-1,1,1-三基)三酚	3		-3
4,4'-(1-苯乙烷-1,1-二基)双酚	4		-3
2,2-双(4-羟苯基)丙酸	5		小于-4
4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)	6		小于-4
4,4'-亚丁基双(2-叔-丁基-5-甲基苯酚)	7		小于-4
4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)	8		小于-4

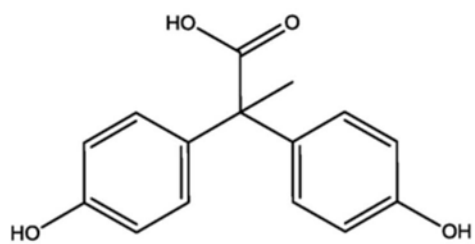
[0161]

式(III)的多羟基化合物	结构	参考化合物	Log RPE
2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	9		小于-4
4,4'-(1,4-亚苯基双(丙烷-2,2-二基)双酚	10		小于-4
2,2'-亚甲基双(酚)	11		小于-4
2,5-二-叔-丁基对苯二酚	12		小于-4
2,2'-亚甲基双(6-(1-甲基环己基)-4-甲基苯酚	13		小于-4
2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)	14		小于-4
2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)	15		小于-4

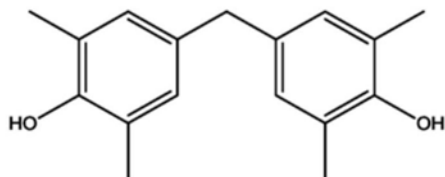


[0162]



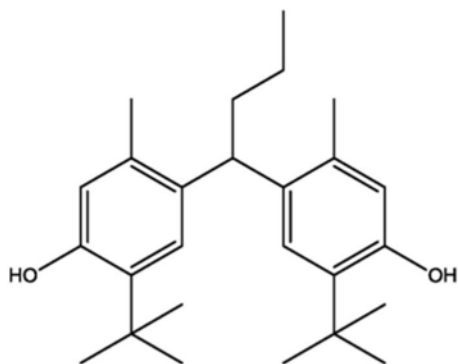


5

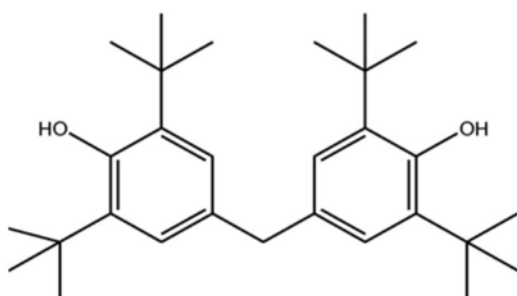


6

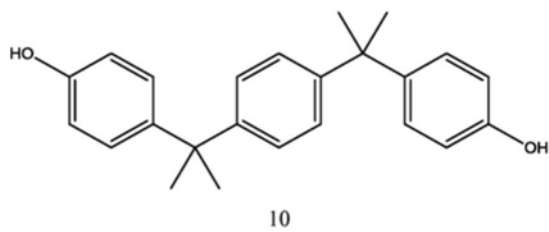
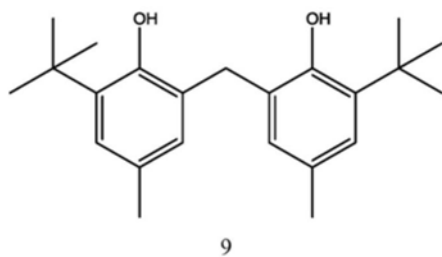
[0163]



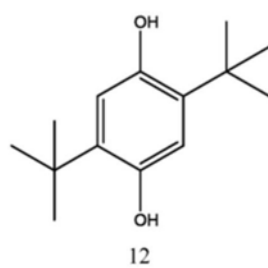
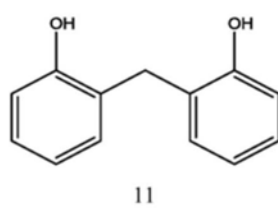
7

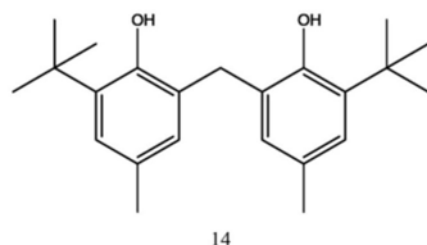
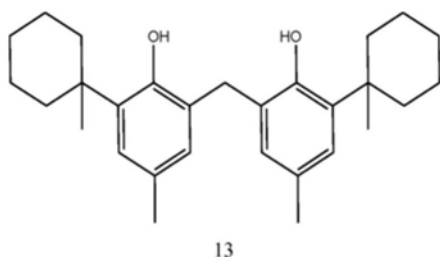


8

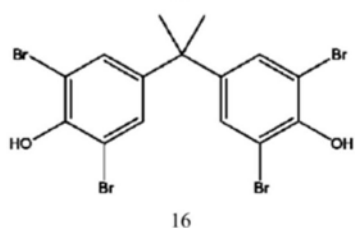
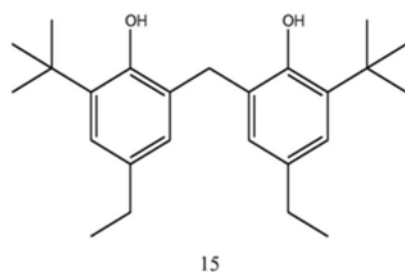


[0164]





[0165]



[0166] 如果固化的涂料组合物中可能存在任何未反应的残留化合物,那么无明显雌激素活性的化合物可能是有益的。虽然科学数据的平衡并不能表明固化涂层中存在极少量在体外重组细胞试验中具有雌激素活性的残留化合物会造成人类健康问题,但从公众认知角度而言,使用在这种试验不具有明显雌激素活性的化合物可能是期望的。因此,在优选的实施方式中,优选地,使用在MCF-7试验中未展示出明显雌激素活性的多元酚化合物形成本发明所述聚合物。

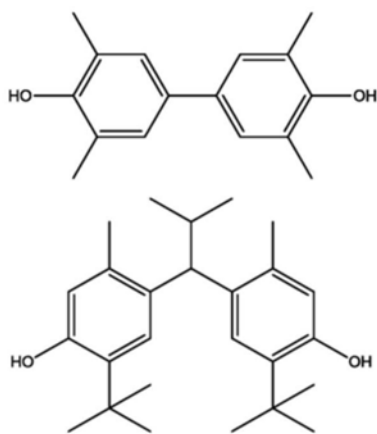
[0167] 如前所述,虽然不想受任何理论束缚,但发明人认为:式(III)化合物的每个亚苯基环中在相对于每个环的酚羟基的一个或多个邻位和/或间位的取代基(即,不同于氢原子的基团)的存在能够降低或有效消除任何雌激素活性。发明人认为:雌激素活性的抑制或消除可归因于一种或多种下述原因:(a) 酚羟基的空间位阻(其可引起整体多元酚结构与雌激素活性化合物例如二乙基己烯雌酚足够不同), (b) 由于一个或多个取代基基团的存在而具有计划分子量的化合物, (c) 极性基团的存在和/或 (d) 相对于 R^2 邻位羟基的存在。在每个亚苯基环的一个或所有两个邻位的取代目前对于某些实施方式是优选的,因为发明人认为:邻位取代能够为羟基提供最大的空间位阻。

[0168] 如前所述,发明人认为:除了合适 R^1 基团的存在之外,结构特征(例如,前面段落的特征例如(b)、(c)和(d))能够抑制/消除雌激素活性,即使不存在任何 R^1 基团时也是如此。

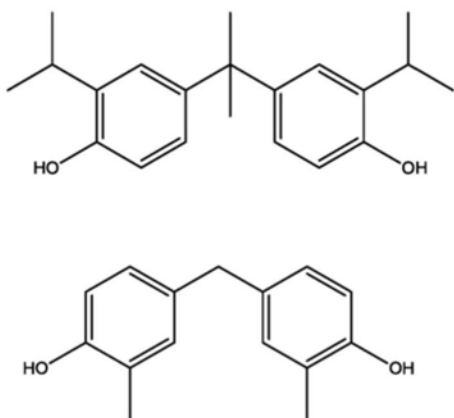
[0169] 发明人认为：分子量可能是与多元酚是否是明显非雌激素性的有关的结构特征。例如，虽然不想受任何理论束缚，但发明人认为：如果多元酚中存在足量相对“紧密”包裹的分子量，那么所述分子量可阻止化合物能够配合到雌激素受体的活性位点（不考虑多元酚是否包含任何邻位或间位 R^1 基团）。在一些实施方式中，由一个或多个下述多元酚（无论是否“被阻碍”）形成聚醚聚合物可能是有益的，其中所述多元酚包括至少下述数目的碳原子：20、21、22、23、24、25或26个碳原子。在一个这种实施方式中，使用式(III)的多元酚制造聚醚聚合物，其中(a) v 独立地为0-4，且(b) R^2 具有式 $-C(R^7)(R^8)-$ 且包含至少8个、至少10个、至少12个或至少14个碳原子（或者否则，具有原子量足够高以阻止化合物配合到活性中心的 R^2 ）。

[0170] 式(III)的多元酚化合物中存在一个或多个极性基团在某些实施方式中是有益的，尤其是对于式(IIIA)的某个实施方式是有益的。极性基团可位于式(III)的化合物的任意合适位置，包括在 R^1 或 R^2 中。合适的极性基团可包括酮、羧基、碳酸根、羟基、磷酸根、亚砷及其类似物，本文所公开的任何其它极性基团，和它们的组合。

[0171] 如果期望，在某些实施方式中还可以使用以下式(III)的化合物。

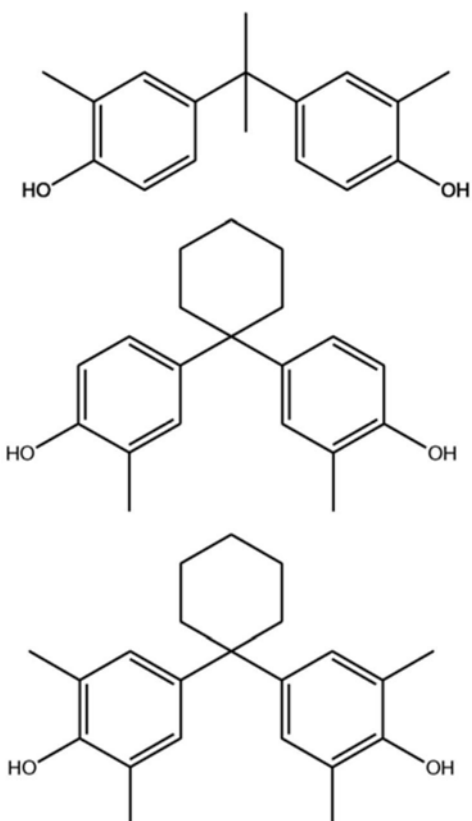


[0172]

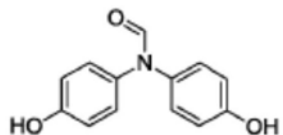
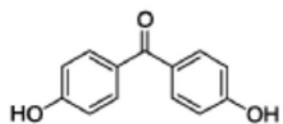
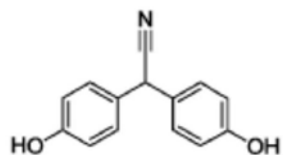
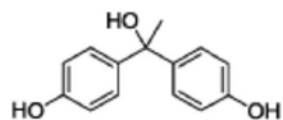


[0173] 以下化合物目前不是优选的，但如果期望，可在某些实施方式中使用。

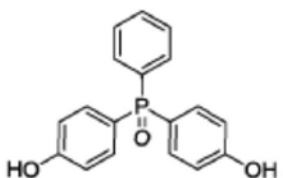
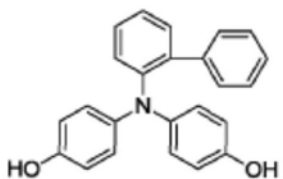
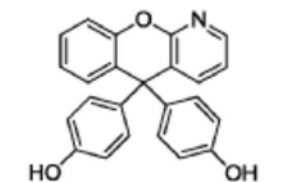
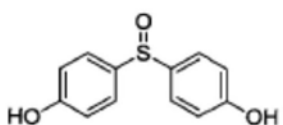
[0174]



[0175] 以下提供在生产本发明所述聚合物的过程中可能有效用的额外的多元酚化合物。虽然在亚苯基环的一个或多个邻位或间位具有庞大取代基的意义上说,以下列出的二元酚结构不是“被阻碍的”,但预期每个以下二元酚结构均可用来代替式(III)的化合物或在式(III)的化合物之外使用。由于本文之前所述的一种或多种原因,这种化合物被认为是明显非雌激素性的。

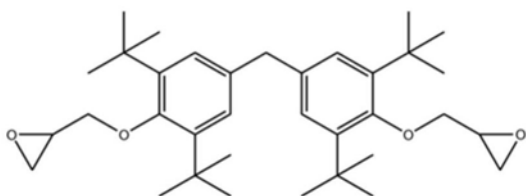


[0176]



[0177] 可使用任何合适的方法和材料,将式(III)的二元酚化合物转化为二环氧化物。在双环氧化过程中使用表氯醇是目前优选的。例如,以下是通过4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)的表氯醇环氧化形成的二环氧化物。

[0178]



[0179] 使用各种式(III)的二元酚化合物已成功产生了许多二环氧化物,且已成功由二环氧化物生成了聚醚聚合物。一般而言,使用在环的邻位取代的式(III)的化合物作为二元酚组分时,成功形成聚醚聚合物(使用合理的加工时间和条件)要难得多。例如,发明人已发现难以使用常规工业方法使4,4'-亚甲基双(2,6-叔丁基苯酚)与二环氧化物单体有效反应

以形成聚醚聚合物。(然而有点令人惊讶的是,二元酚化合物诸如4,4'-亚甲基双(2,6-叔丁基苯酚)能够经受与表氯醇的缩合反应以形成二环氧化物,所述二环氧化物能够与邻位或间位未被取代的常规二元酚反应)。虽然不想被任何理论束缚,但发明人认为:这种二元酚化合物的羟基通常不是可足够接近的,从而不能在标准工艺中与二环氧化物单体的氧杂环丙烷基团有效反应并形成醚键。尽管如此,预期可以选择“被阻碍的”式(III)的二元酚化合物以使得羟基在空间上足够受阻以至于该化合物不展示出明显的雌激素活性,同时羟基仍然是可足够接近的以使得在合理的加工时间和条件(例如,在低于约240°C的反应温度下少于24小时的反应时间)下,该化合物能够在标准工艺中与二环氧化物反应并建立分子量。

[0180] 已出乎意料地发现,可如本文所述使空间受阻的式(III)的二元酚化合物成功升级,其中使用(i)所谓的“taffy”方法或者(ii)具有足够碱度和足够“可用的”孤对电子的含氮催化剂(例如,具有桥头氮原子的催化剂,例如多环脒碱催化剂或氮杂双环烷烃)或(iii)这些方法的组合。这些实施方式的细节如下所述。

[0181] “taffy方法”是一种众所周知的方法,其已被长期用于生产高分子量环氧树脂。如美国专利Nos.2,694,694;2,767,157和2,824,855(其通过引用并入本文)中所述,可通过二元酚(例如,双酚)与卤代醇(例如,表氯醇)的混合物和苛性碱的反应来生产高熔点环氧树脂。卤代醇与二元酚的比例使得直接产生高熔点高分子量环氧树脂。这种方法不同于“融合”方法,在“融合”方法,通过使二缩水甘油醚与二元酚反应来制备聚醚聚合物。

[0182] 如美国专利No.2,767,157第3栏第59-73行所述,在通过taffy方法制造新的复杂聚合产物中有用的例示性二元酚包括单核酚(monocuclear phenol)例如间苯二酚、对苯二酚和邻苯二酚;以及多核酚例如双酚(p,p'-二羟基二苯基二甲基甲烷)、p,p'-二羟基苯并-双-(4-羟苯基)砜、2,2'-二羟基1,1'-二萘基甲烷、多羟基萘和蒽、o,p,o',p'-四羟基二苯基二甲基甲烷以及其它二羟基或多羟基二苯基或二萘基甲烷等。然而,美国专利No.2,767,157告诫:用于制造高熔点环氧化物的二元酚可包含取代基(在酚核上或者在连接酚核的链上),只要它们不干扰氯醇与酚羟基的期望反应即可。值得注意的是,美国专利Nos.2,694,694;2,767,157和2,824,855仅仅在其方法中例示了未被阻碍的酚类,例如双酚A、双酚S和间苯二酚。

[0183] 已出乎意料地发现,可利用taffy方法使通常不能利用标准融合方法升级的空间受阻的式(III)的二元酚化合物成功升级。

[0184] 利用taffy方法制造的聚合物有望具有以下优点:

[0185] a.通过taffy方法制造的聚醚聚合物将使用较少“成分”来产生。因此,所产生的聚合物应该具有更精简的监管备案(regulatory filings)。事实上,由4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)和表氯醇制成的聚合物被认为符合FDA规定175.300;

[0186] b.taffy方法有望具有高成本效益;

[0187] c.能够制造利用传统融合方法和标准催化剂不能制造的基于受阻酚类的聚合物。

[0188] 在一种实施方式中,可通过利用taffy方法和使4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)和表氯醇反应来制造高熔点环氧化物材料。

[0189] 反应导致具有通式 $R_1-[O-R-O-R_2]_n-O-R-O-R_1$ 的直链聚合产物,其中R是二元酚的残基,R₂是氯代醇的中间含羟基残基,R₁主要是含环氧残基,且n代表聚合程度。

[0190] 可通过化学计量平衡法来管理反应以产生重复单元的平均数(“n”)超过4、更优选

地超过6、甚至更优选地超过8、甚至更优选地超过12且最优选地超过16的聚合物。

[0191] 除了在苛性碱存在的情况下进行二元酚和卤代醇的反应之外,反应可进一步任选地使用如下文所述的含氮催化剂催化。催化剂例如可用于促进利用taffy方法制造的DGE材料的进一步升级。

[0192] 以下过程阐释了利用taffy方法制备环氧树脂的方法:

[0193] 制造苛性钠溶液,其中每mol溶解在一定量(例如,所用酚的重量的二倍)水中的空间受阻的式(III)的二元酚化合物含有1mol苛性钠。然后将酚加入反应釜中的苛性溶液中并在加热和搅拌的辅助下使酚溶解。然后在35-45°C的温度下将表氯醇加入溶液中并连续搅拌反应混合物。根据初始温度、批量大小和所用水的量,在30分钟内将温度升高至约60-75°C。可使用大量的水来控制放热反应。该初步反应后,加入额外量的在氢氧化钠水溶液,该量连同之前加入的氢氧化钠的量足以与表氯醇的氯完全反应,如果必要的话,应用热以经15-20分钟将温度升高至约80-85°C。然后,在水中加入另外量的氢氧化钠,所述量超过与表氯醇中存在的所有氯反应所需的理论量。这种过量可以比理论所需量多15%至100%。然后将混合物加热至约95-100°C持续足够的时间(例如从0.5小时至3小时)以产生期望的产物。

[0194] 反应混合物分成上部含水层(其被排出)和沉到底部的taffy样树脂。实际上,由于树脂夹带在水中,所以不适宜排出多于约90%的含有溶解的氢氧化钠和氯化钠的含水层。然后,通过用热水搅拌~30分钟来洗涤树脂产物并排出洗涤水。重复该洗涤过程4-6次或更多次以除去所有未反应的氢氧化钠和氯化钠。还可以包括在洗涤水中使用酸例如乙酸或盐酸以中和过量的苛性钠。在接下来的干燥步骤之前,必须除去苛性钠和碱式盐例如乙酸酯的最后痕迹,因为在用于使树脂脱水的温度下,它们的存在可催化树脂进一步聚合成凝胶。彻底洗涤后,边搅拌边加热树脂以除去残余水。这需要大幅高于水的沸点的温度(例如,高达150°C)以实现脱水。

[0195] 许多树脂(尤其是可用于涂料中的那些)具有95°C和更高的软化点。不利用压力来获得水体系的较高温度时,不能通过上述方法产生软化点高于95°C的树脂,因为物理上不可能搅动团块(mass)。

[0196] 在制备这些树脂时,有必要完全除去碱以避免脱水步骤期间或者静止或老化后不期望的聚合。中和碱会产生盐,而除去这些盐已带来不可行的负担,这是因为需要巨大量的洗涤。可以将树脂溶解在丙酮中并在过滤后使其不含水和溶剂,但这需要大量溶剂且可能是昂贵的。由于树脂的高粘度和taffy样特征,仅仅用水洗涤树脂以除去碱和盐是困难的。通过使用解吸液(stripping liquid)可避免这些问题,所述解吸液的量优选地足以提供反应容器中这种挥发性液体的约20-50%。优选的解吸液(其在美国专利No.2,824,855中被进一步描述)应该能够在水存在的情况下沸腾,从而帮助除去树脂中的水。此外,流体应该在分离器中浓缩液的温度下可与水基本上混溶,且在约71-99°C、优选地约82-93.3°C范围内在非大气压下或大气压下能够沸腾。优选的解吸液应该不能与树脂或残留物料进行可感知的反应。

[0197] 可使用本文所述的融合方法使通过taffy方法得到的聚合物(低聚物)进一步升级。方便地,使用本文所述的含氮催化剂使空间受阻的式(III)的二元酚化合物升级。

[0198] 在某些优选实施方式中,用R¹基团在式(III)的二元酚化合物的每个所绘亚苯基

基团的一个或者两个环邻位进行取代,所述 R^1 基团包含1-4个碳原子,更优选地1-3个碳原子,甚至更优选地1-2个碳原子。在一些实施方式中,甲基基团是优选的邻位 R^1 基团,其中甲基片段(即, $-\text{CH}_3$)是特别优选的。虽然不想被任何理论束缚,但已观察到:在使用表氯醇将某些式(III)的二元酚化合物转化为二环氧化物的标准方法中以及在可将产生的二环氧化物升级成为具有式(I)的链段的聚醚聚合物的标准方法中,大的邻位取代基的存在有时会影响效率。如果期望的话,可以使用本文所述的taffy方法和/或含氮催化剂促进转化和/或升级。

[0199] 下文中使用的术语“升级二元酚(upgrade dihydric phenol)”指的是:能够参与和式(II)的多环氧化物的反应以逐步增加分子量并优选地形成聚合物的多元酚。任何合适的升级多元酚可被用于形成本发明所述的聚合物。然而,使用双酚A不是优选的。优选的升级二元酚不含双酚A,优选地不展示出明显雌激素活性。

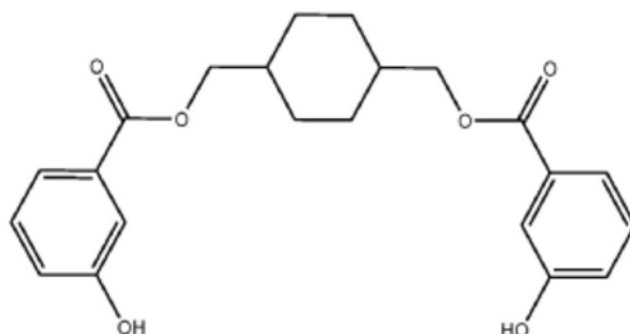
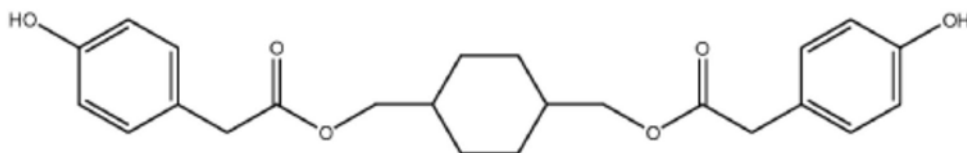
[0200] 在标准方法或经改进的方法中,用于形成聚醚聚合物的合适的升级二元酚的实例包括任何式(III)的化合物,其中当使用标准方法时,为了反应效率的目的,通常优选的是羟基基团不受邻近R基团阻碍的式(III)的化合物。合适的升级二元酚的一些具体实例包括对苯二酚、邻苯二酚、对叔丁基邻苯二酚、间苯二酚、它们的取代变体、或者它们的混合物。对苯二酚是目前优选的化合物。

[0201] 在一些实施方式中,升级二元酚是式(III)的化合物,其包括具有一个或多个环状基团(例如脂环族和/或芳香族基团)的 R^2 基团,其中所述环状基团可以是单环基团或多环基团(例如,二价的:降冰片烷、降冰片烯、三环癸烷、双环[4.4.0]癸烷、或异山梨醇基团,或者它们的组合)。在一些实施方式中,升级二元酚的 R^2 包括一个或多个酯键。例如,在一些实施方式中, R^2 是 $-\text{R}^6_{\text{w}}-\text{Z}-\text{R}^5-\text{Z}-\text{R}^6_{\text{w}}-$ 链段,其中: R^5 为二价有机基团;每个 R^6 (如果存在)独立地为二价有机基团;每个Z独立地为可具有任一方向性(例如 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$)的酯键;每个w独立地为0或1。在一个这种实施方式中, R^5 包括至少一个二价环状基团,例如二价多环基团、二价芳基或杂亚芳基基团(例如被取代或未被取代的亚苯基基团)或二价脂环族基团(例如被取代或未被取代的环己烷或环己烯基团)。在一种实施方式中, R^2 是 $-\text{R}^6_{\text{w}}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^6_{\text{w}}-$ 。Evans等人的美国公布申请号2007/0087146和Niederst等人的国际公布申请号W0 2011/130671中进一步讨论了含酯键的合适链段和用于将这种链段并入本发明聚合物的合适材料。

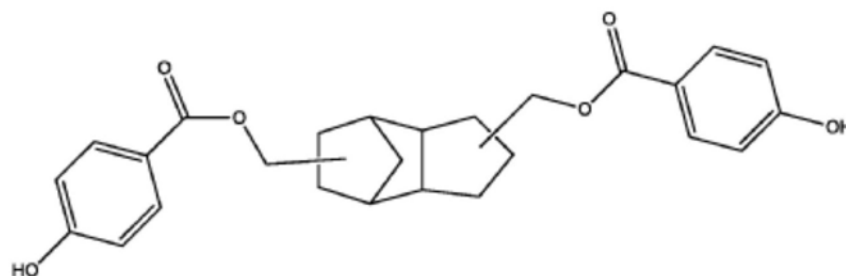
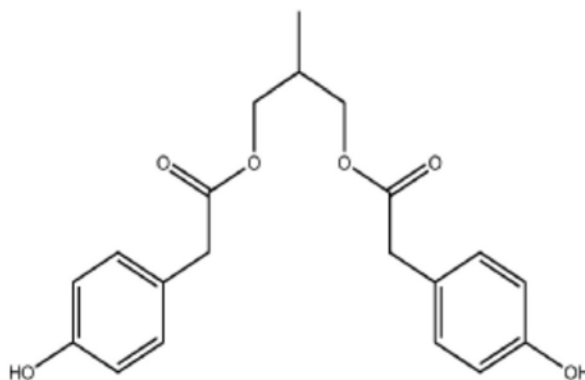
[0202] 例如,可通过使(a)合适量(例如约2摩尔)的化合物A与(b)合适量(例如约1摩尔)的双-官能或更高官能化合物B反应来形成具有含环状基团的 R^2 的升级二元酚,其中所述化合物A具有酚羟基基团和羧酸或其它活性氢基团,所述化合物B具有一个或多个环状基团(单环的和/或多环的)和两个或更多个能够与化合物A的活性氢基团反应的活性氢基团。优选的化合物A的实例包括4-羟基苯乙酸、3-羟基苯甲酸、4-羟基苯甲酸和它们的衍生物或混合物。优选的化合物B的实例包括含环的二醇,例如环己烷二甲醇(CHDM);三环癸烷二甲醇(TCDM);2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇;多环脱水糖,例如异山梨醇、异甘露糖醇或异艾杜糖醇(isoidide);和它们的衍生物或混合物。在一些实施方式中,可在化合物A与化合物B反应之后形成环状基团。例如,可以利用Diels-Alder反应(使用例如环戊二烯作为反应物)将不饱和双环基团(例如降冰片烯基团)并入化合物B中,在这种情况下,处于其未反应形式的化合物B将需要包含至少一个非芳香族碳-碳双键以参与Diels-Alder反应。关于这种

Diels-Alder反应的合适材料和技术 的进一步讨论参见,例如,Skillman等人的国际公布申请号W0 2010/118356和Hayes等人的申请号W0 2010/118349。

[0203] 以下提供了含环状基团和含酯键的升级二元酚化合物的一些实例。之前引用的Niederst等人的国际公布申请号W0 2011/130671中进一步详细讨论了这些化合物。



[0204]



[0205] 发明人还预期:可通过下述成分的反应形成本发明的聚合物,其中所述成分包括式(III)的二元酚化合物和不同于式(II)的二环氧化物的二环氧化物。这种化合物的实例包括下述化合物,例如1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚(CHDMDGE)、新戊二醇二缩水甘油醚、2-甲基-1,3-丙二醇二缩水甘油醚、三环癸烷二甲醇二缩水甘油醚、以及它们的组合物。虽然不想被任何理论束缚,但一些倾向于产生具有较低T_g值的聚合物的这种脂族二环氧化物(例如CHDMDGE和新戊二醇二缩水甘油醚)可能不适用于某些内部包装涂层应用(这些应用中T_g相对高的聚合物是期望的以实现耐腐蚀性的目的),然而它们可适用于外部包装涂层应用或其它最终用途。

[0206] 如果期望,用于产生本发明聚合物的反应物中可包括一种或多种共聚单体和/或共聚低聚物。这种材料的非限制性实例包括己二酸、壬二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和它们的组合。共聚单体和/或共聚低聚物可被包括在多环氧化物和多元酚的起始反应混合物中,而且/或者它们可与所产生的聚醚低聚物或聚合物发生后-反应。在目前优选的实施方式中,不利用共聚单体和/或共聚低聚物产生本发明的聚醚聚合物。

[0207] 本发明优选的聚合物可被制造成具有多种分子量。本发明优选的聚醚聚合物的数均分子量(M_n)为至少2000,更优选地为至少3000,甚至更优选地为至少4000。聚醚聚合物的分子量可与期望应用中所需的分子量一样高。然而,当聚醚聚合物的 M_n 被调整以用于液态涂料组合物中时,所述 M_n 通常不超过11000。在一些实施方式中,聚醚聚合物的 M_n 为约5000至约8000。在本发明的聚合物为共聚物(例如聚醚-丙烯酸共聚物)的实施方式中,全部聚合物的分子量可高于上述分子量,但聚醚聚合物部分的分子量将通常如上所述。然而,这种共聚物的 M_n 将通常小于约20000。

[0208] 本发明的聚合物可展示出任何合适的多分散指数(PDI)。在聚合物是打算被用作液态涂覆包装涂层(例如食品或饮料罐涂层)的粘合剂聚合物的聚醚聚合物的实施方式中,聚醚聚合物将展示出的PDI典型地为约1.5-5,更典型地为约2-3.5,在某些情况下为约2.2-3或约2.4-2.8。

[0209] 可通过下述方法增强聚合物的分子量的提升:在二环氧化物与一种或多种升级共聚单体(例如式(IV)的多元酚)的反应中使用催化剂。在提升本发明所述环氧材料的分子量的过程中可使用的典型常规催化剂包括常规的胺、氢氧化物(例如氢氧化钾)、磷盐等。目前优选的常规催化剂是磷盐催化剂。优选地,在本发明中有用的磷催化剂的存在量足以促进期望的缩合反应。

[0210] 如本文所述,一些本发明的二元酚包含受阻酚基,所述受阻酚基能够降低标准方法的转化率和/或升级反应效率。虽然不想被任何理论束缚,但发明人认为:使受阻酚升级时可用的合适催化剂具有良好碱度、氮孤对电子的良好可用性、以及差亲核性或平均亲核性之间的平衡。根据一种定义,碱是善于捐献其电子从而允许其接受质子的某物。亲核体善于捐献其电子,从而允许其与被称为亲电体的某些种类反应,以形成键合。有时,良好的碱也是良好的亲核体(例如,氢氧化物和三甲胺)。

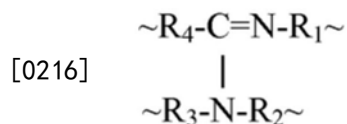
[0211] 一般而言,出于促进受阻酚的升级反应的目的,发明人认为:催化剂应该既是良好的碱且其结构使得氮原子的孤对电子容易“可用”。优选的催化剂有时是差的亲核体,但这不是必需的。具有“桥头氮原子”的催化剂通常具有使得孤对电子“可用”的空间构型。

[0212] 当使用这些酚时,使用下述含氮催化剂是有益的,所述含氮催化剂具有(i)足够碱度;(ii)足够“可用”的孤对电子;和任选地(iii)总体较差或者至多为平均的亲核性之间的平衡。

[0213] 特别优选的催化剂具有至少为9,更优选地至少为10,最优选地至少为11的 pK_a 。

[0214] 特别优选的含氮催化剂包括具有桥头氮原子的催化剂,例如多环脒碱催化剂或氮杂双环烷烃。桥头结构倾向于“拉回”氮原子的配体,从而使得孤对电子更加容易可用或不受阻。

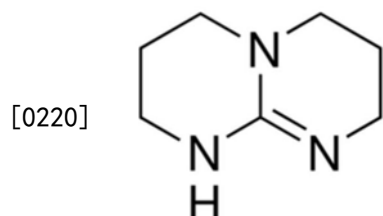
[0215] 一般而言,合适的多环脒碱催化剂是多环的且具有以下结构的链段:



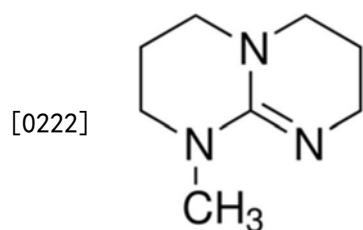
[0217] 其中R₃和R₄基团优选连接形成环结构且R₁和R₂基团优选连接形成环结构。

[0218] 合适的多环脒碱催化剂包括例如：

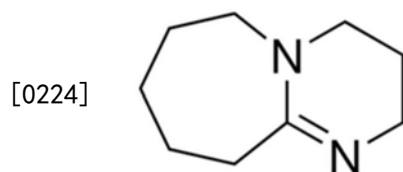
[0219] • 1,5,7-三氮杂双环(4.4.0)癸-5-烯(又名1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶,CAS#:5807-14-7)(下文称为“TBD”)



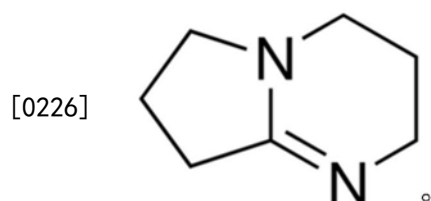
[0221] • 7-甲基-1,5,7-三氮杂双环(4.4.0)癸-5-烯(又名1,3,4,6,7,8-六氢-1-甲基-2H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶,CAS#:84030-20-6)(下文称为“MTBD”)



[0223] • 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(下文称为“DBU”)

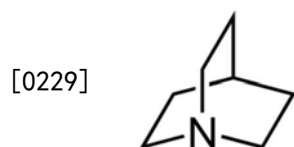


[0225] • 1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(下文称为“DBN”)



[0227] 如果期望,可以使用其它类似的催化剂。

[0228] 具有桥头氮原子的合适的其它催化剂包括喹核碱(Quinuclidine)(又名1-氮杂双环[2.2.2]辛烷,CAS#:100-76-5)。



[0230] 一些胺的碱性强度顺序在下文以递减顺序或强度列出：

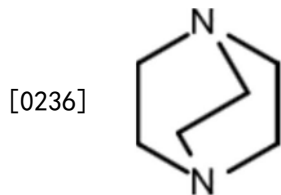
[0231] 第I组：多环脒(TBD、MTBD、DBU、DBN)；

[0232] 第II组：一些脂族胺(喹核碱,2,2,6,6-四甲基哌啶,潘必啶(pempidine))；

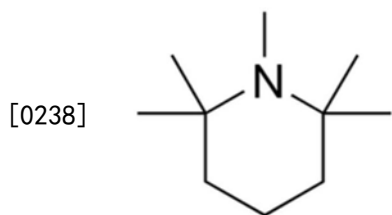
[0233] 第III组:其它脂族胺(例如,三乙胺、三亚乙基二胺、三丁胺);

[0234] 第IV组:芳族胺(例如,可力丁(Collidine)、卢剔啶(Lutidine))。一般而言,较强的碱(例如具有第I组和第II组水平强度的碱)是优选的,但选择合适的催化剂时,应该考虑碱强度、孤对电子可用性和差亲核性的组合。

[0235] 虽然不想被理论束缚,但如果化合物具有(i)较差碱度和/或(ii)受阻孤对电子,则这些化合物可被排除作为合适的催化剂。例如,TED:1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷;三亚乙基二胺,CAS#:280-57-9被发现不起到受阻酚的催化剂的作用,即使其具有别的有希望的桥头氮原子也是如此。虽然不想被任何理论束缚,但发明人认为:下面这种化合物是有缺陷的,因为其碱度简直太低了。



[0237] 又如,潘必啶:1,2,2,6,6-五甲基哌啶,CAS#:79-55-0被发现不起到受阻酚的催化剂的作用,即使其具有别的有希望的碱度也是如此。虽然不想被任何理论束缚,但发明人认为:下面这种化合物是有缺陷的,因为其孤电子对不是充分“可用的”。相反,孤对电子被五个甲基包围。



[0239] 所用催化剂的量可因要反应的特定酚和本领域已知的其它反应条件而异。一般而言,基于要制造的聚合物的总重量,催化剂的量一般少于5重量%、优选地少于1重量%、更优选地少于0.5重量%、最佳地少于0.2重量%。优选地,基于要制造的聚合物的总重量,所用催化剂的量为至少0.01重量%、更优选地至少0.05重量%、最优选地至少0.01重量%。

[0240] 在优选的实施方式中,在有所提高的温度下进行反应。优选的反应在110°C-210°C之间、更优选地120°C-200°C之间的温度下进行。优选的反应在少于24小时内、更优选地少于约12小时内、最佳地少于约8小时内完成。

[0241] 或者,本发明所述环氧基-封端聚合物可与脂肪酸反应以形成具有不饱和(例如空气可氧化的)反应性基团的聚合物,或者与丙烯酸或甲基丙烯酸反应以形成可自由基固化的聚合物。

[0242] 还可通过下述方法增强聚合物的分子量的提升:使本发明所述的羟基-或环氧基-封端聚合物与合适的二酸(例如己二酸)反应。

[0243] 如上所述,在某些优选实施方式中,本发明的涂料组合物适用于形成食品-接触包装涂层。对于用作食品-接触包装涂层,为了展示涂料性能的恰当平衡,包括当长期接触可能具有腐蚀性的被包装食品或饮料产品时的合适的耐腐蚀性,本发明的聚合物的玻璃化转变温度(“T_g”)优选地为至少60°C,更优选地为至少70°C,甚至更优选地为至少80°C。在优选的实施方式中,T_g低于150°C,更优选地低于130°C,甚至更优选地低于110°C。可使用检测方

法部分所公开的方法学,通过差示扫描量热法(“DSC”)测量T_g。在优选的实施方式中,聚合物是T_g依照上述T_g值的聚醚聚合物。

[0244] 虽然不想被任何理论束缚,但发明人认为:在涂料组合物将在高温蒸煮处理(例如 $\geq$ 约100℃的温度且有时伴随超过大气压强的压强)过程中接触食品或饮料产品的应用中,尤其是当蒸煮处理本质上更具有化学侵蚀性的食品或饮料产品时,聚合物展示出例如上述的T_g很重要。发明人预期:在一些例如涂料组合物被意欲用作食品或饮料容器上的外用清漆的实施方式中,聚合物的T_g可低于上述T_g(例如低至约30℃),同时涂料组合物在最终用途中仍可展示出恰当平衡的性能。

[0245] 当在本文中的“包含聚合物的涂料组合物”或“涂覆有这种涂料组合物的被涂覆制品”的语境中提到聚合物的T_g时,所指的聚合物的T_g值指的是,在包含该聚合物的涂料组合物的任何固化(cure)之前,聚合物的T_g。

[0246] 虽然不想被任何理论束缚,但发明人认为:为了实现食品-接触包装涂层的合适的涂层性能,本发明的粘合剂聚合物中包含足够数目的芳基和/或杂芳基基团(典型地是亚苯基基团)是重要的因素,尤其当待包装的产品是所谓的“难以控制的(hard-to-hold)”食品或饮料产品时如此。德国泡菜是难以控制的产品的实例。在优选的实施方式中,芳基和/或杂芳基基团构成至少25重量%,更优选地至少30重量%,甚至更优选地至少35重量%,最佳地至少45重量%的聚醚聚合物,这基于聚合物中的芳基和杂芳基基团的总重量相对于聚醚聚合物的重量。芳基/杂芳基基团的最高浓度未被特别限制,但优选地,配置这种基团的量以使聚醚聚合物的T_g在之前所述的T_g范围内。聚醚聚合物中的芳基和/或杂芳基基团的总量将通常构成少于约80重量%,更优选地少于75重量%,甚至更优选地少于约70重量%,最佳地少于60重量%的聚醚聚合物。可基于被并入聚醚聚合物的含芳基或杂芳基的单体的重量和构成芳基或杂芳基基团的这种单体的重量分数来确定聚醚聚合物中的芳基和/或杂芳基基团的总量。在聚合物是聚醚共聚物(例如聚醚-丙烯酸共聚物)的实施方式中,芳基或杂芳基基团在共聚物的聚醚聚合物部分中的重量分数将通常如上所述,但相对于聚合物的总重量的重量分数可稍低些。

[0247] 优选的芳基或杂芳基基团包括少于20个碳原子,更优选地少于11个个碳原子,甚至更优选地少于8个碳原子。芳基或杂芳基基团优选地具有至少4个碳原子,更优选地至少5个碳原子,甚至更优选地至少6个碳原子。被取代的或未被取代的亚苯基基团是优选的芳基或杂芳基基团。因此,在优选的实施方式中,聚合物的聚醚部分包括依据上文所述量的亚苯基基团。

[0248] 在一种实施方式中,本发明的聚合物不包括来源于氢化双酚A或氢化双酚A的二环氧化物的任何结构单元。

[0249] 本发明所述聚合物可作为包括液态载体的涂料组合物的一部分被涂覆在基材上。液态载体可以是水、有机溶剂或者多种这类液态载体的混合物。因此,本发明所述液态涂料组合物可以是水基体系或溶剂基体系。合适有机溶剂的实例包括二醇醚类、醇类、芳香烃类或脂肪烃类、二元酯类(dibasic esters)、酮类、酯类等,以及它们的组合。优选地,选择这些载体以提供用于进一步配制的聚合物的分散体或溶液。

[0250] 发明人预料:本发明所述聚醚聚合物可以替代本领域已知的包装涂层组合物中存在的任何常规环氧聚合物。因此,例如,可用本发明的聚醚聚合物替代例如环氧/丙烯酸乳

胶涂层体系中的含BPA/BADGE聚合物、溶剂型环氧涂层体系中的含BPA/BADGE聚合物等。取决于多种考虑,例如涂覆方法、其它成膜材料的存在、涂料组合物是水基体系还是溶剂基体系等,涂料组合物中所含的本发明的粘合剂聚合物的量可能差异很大。然而,对于基于液体的涂料组合物来说,基于涂料组合物中的树脂固体的总重量,本发明的粘合剂聚合物将典型地构成至少10重量%,更典型地至少30重量%,甚至更典型地至少50重量%的涂料组合物。对于这种基于液体的涂料组合物来说,基于涂料组合物中的树脂固体的总重量,粘合剂聚合物将典型地构成少于约90重量%,更典型地少于约80重量%,甚至更典型地少于约70重量%的涂料组合物。

[0251] 在一种实施方式中,涂料组合物是基于有机溶剂的组合物,其优选地含有至少20重量%的非挥发性组分(“固体”),更优选地含有至少25重量%的非挥发性组分。这种基于有机溶剂的组合物优选地含有不高于40重量%的非挥发性组分,更优选地含有不高于25重量%的非挥发性组分。对于该实施方式,非挥发性成膜组分优选地包含至少50重量%,更优选地至少55重量%,甚至更优选地至少60重量%的本发明所述聚合物。对于该实施方式,非挥发性成膜组分优选地包含不高于95重量%,更优选地不高于85重量%的本发明所述聚合物。

[0252] 在一些实施方式中,本发明的涂料组合物是溶剂基体系,如果存在,其包含不多于最低量的水(例如少于2重量%的水)。这种涂料组合物的一种实例是溶剂基涂料组合物,其包含不多于最低量的水以及:基于固体约30-99重量%,更优选地约50-85重量%的本发明所述聚醚聚合物;合适量的交联剂(例如酚交联剂或酸酐交联剂);和任选地无机填料(例如TiO₂)或其它任选添加剂。在一个这种本发明的溶剂基涂料组合物中,聚醚聚合物是高分子量聚醚聚合物,其M_n优选地为约7500-约10500,更优选地为约8000-10000,甚至更优选地约8500-约9500。

[0253] 在一种实施方式中,涂料组合物是水基组合物,其优选地含有至少15重量%的非挥发性组分。在一种实施方式中,涂料组合物是水基组合物,其优选地含有不高于50重量%的非挥发性组分,更优选地不高于40重量%的非挥发性组分。对于该实施方式,非挥发性组分优选地包含至少5重量%,更优选地至少25重量%,甚至更优选地至少30重量%,最佳地至少40重量%的本发明所述聚合物。对于该实施方式,非挥发性组分优选地包含不高于70重量%,更优选地不高于60重量%的本发明所述聚合物。

[0254] 如果水基体系是期望的,那么可使用例如美国专利号3,943,187、4,076,676、4,247,439、4,285,847、4,413,015、4,446,258、4,963,602、5,296,525、5,527,840、5,830,952、5,922,817、7,037,584和7,189,787中所述的那些技术。本发明的水基涂层体系可任选地包括一种或多种有机溶剂,通常选择能混溶于水的有机溶剂。水基涂料组合物的液态载体体系将典型地包含至少50重量%,更典型地至少75重量%的水,在一些实施方式中包含多于90重量%或95重量%的水。可使用任何合适的方法使本发明的聚合物混溶于水。例如,聚合物可包含合适量的盐基团(例如离子或阳离子盐基团)(或能够形成这种盐基团的基团)以使聚合物混溶于水。被中和的酸性基团或碱性基团是优选的盐基团。

[0255] 在一些实施方式中,本发明的聚合物与一种或多种具有盐基团或成盐基团的材料(例如共聚物或聚合物)共价结合以使该聚合物可分散于水中。含盐基团或成盐基团的材料可以是,例如如下共聚物或聚合物:它们(i)在本发明所述聚合物形成之前、期间或之后原

位形成,或者(ii)作为与本发明的预制或初期存在的聚合物反应的预制材料提供。可通过任何合适的方法实现共价结合,其中所述方法包括,例如涉及碳-碳双键的反应、脱氢反应(例如涉及过氧化苯甲酰介导的经由脱氢的接枝的反应,例如美国专利号4,212,781中所述)或例如出现在例如缩合反应中的互补反应性官能团的反应。在一种实施方式中,连接化合物被用于共价连接聚醚聚合物和含有盐基团或成盐基团的材料。在某些优选实施方式中,一种或多种具有盐基团或成盐基团的材料是丙烯酸类材料,更优选地是酸-或酸酐-官能的丙烯酸类材料。

[0256] 在一种实施方式中,水分散性聚合物可在胺(更优选地是叔胺)存在时,由预制聚合物(例如,(a)氧杂环丙烷-官能聚合物,例如聚醚聚合物,优选地具有至少一个式(I)的链段和(b)酸-官能聚合物,例如酸-官能丙烯酸聚合物)形成。如果期望,可在酸-官能聚合物与优选地具有至少一个式(I)的链段的氧杂环丙烷-官能聚合物反应之前,使该酸-官能聚合物与胺、更优选与叔胺组合以至少部分中和该酸-官能聚合物。

[0257] 在另一种实施方式中,水分散性聚合物可由优选地具有至少一个式(I)的链段的氧杂环丙烷-官能聚合物(更优选地是本文所述的聚醚聚合物)形成,其中所述氧杂环丙烷-官能聚合物与烯属不饱和单体反应形成酸-官能聚合物,然后用碱(例如叔胺)中和所述酸-官能聚合物。因此,例如,在一种实施方式中,可依照美国专利号4,285,847和/或4,212,781中的丙烯酸聚合教导形成优选地具有至少一个式(I)的链段的水分散性聚合物,其中所述教导描述了用于将酸-官能丙烯酸基团接枝(例如通过使用过氧化苯甲酰)到环氧-官能聚合物上的技术。在另一种实施方式中,可通过烯属不饱和单体与优选地含有至少一个式(I)的链段的聚合物中存在的饱和基团之间的反应实现丙烯酸类聚合。这种技术的实例请参见,例如美国专利号4,517,322和/或美国公开专利申请号2005/0196629。

[0258] 在另一种实施方式中,可形成具有结构E-L-A的水分散性聚合物,其中E是由本文所述的聚醚聚合物形成的聚合物的环氧部分,A是聚合物的聚合的丙烯酸类部分,L是将E共价结合到A的聚合物的连接部分。例如,可由(a)优选地具有约2个环氧基团的本文所述聚醚聚合物,和(b)优选地具有(i)碳-碳双键、共轭碳-碳双键或碳-碳三键和(ii)能够与环氧基团反应的官能团(例如羧基基团、羟基基团、氨基基团、酰胺基基团、巯基基团等)的不饱和连接化合物,制备这种聚合物。优选的连接化合物包12个或更少碳原子,其中山梨酸是优选的这种连接化合物的实例。丙烯酸类部分优选地包含一个或多个盐基团或成盐基团(例如酸基团,例如 α,β -烯属饱和羧酸单体中存在的酸基团)。例如,可结合美国专利号5,830,952或美国公布申请号2010/0068433中所公开的材料和技术,使用本发明所述的不含BPA和BADGE的聚醚聚合物来形成这种聚合物。

[0259] 在一些实施方式中,本发明所述涂料组合物基本上不含丙烯酸类组分。例如,在一些实施方式中,涂料组合物包含少于约5重量%或少于约1重量%的聚合的丙烯酸类单体(例如烯属不饱和单体的混合物,其中所述单体包括至少一些选自丙烯酸、甲基丙烯酸、或其酯的单体)。

[0260] 在另一种实施方式中,优选地含有式(I)的链段并包含来源于氧杂环丙烷的 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}^2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ 链段的聚合物与酸酐反应。这提供了酸官能基团,该酸官能基团当与胺或其它合适的碱组合以至少部分中和该酸官能基团时是水分散性的。

[0261] 在一些实施方式中,本发明的涂料组合物是低VOC的涂料组合物,其优选地包含不

多于0.4千克(“kg”)挥发性有机物(“VOCs”)每升固体,更优选地包含不多于0.3kg VOC每升固体,甚至更优选地包含不多于0.2kg VOC每升固体,最佳地包含不多于0.1kg VOC每升固体。

[0262] 任选地,可使用反应性稀释剂以产生这种低VOC涂料组合物。优选地,反应性稀释剂起着溶剂的作用或者以其他方式降低反应混合物的粘度。使用一种或多种反应性稀释剂作为“溶剂”消除或降低了在处理过程中并入大量其它助溶剂(例如丁醇)的需要。

[0263] 适用于本发明的反应性稀释剂优选地包括自由基反应性单体和低聚物。可以使用少量能够与本发明的聚合物反应的反应性稀释剂(例如羟基单体(例如甲基丙烯酸2-羟基乙酯)、酰胺单体(例如丙烯酰胺)和N-羟甲基单体(例如N-羟甲基丙烯酰胺))。合适的反应性稀释剂包括,例如乙烯基类化合物、丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、丙烯酰胺、丙烯腈等以及它们的组合。合适的乙烯基类化合物包括,例如乙烯基甲苯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、苯乙烯、被取代的苯乙烯等和它们的组合。合适的丙烯酸酯化合物包括丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸-2-乙基己基酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、聚(乙二醇)丙烯酸酯、丙烯酸异冰片酯和它们的组合。合适的甲基丙烯酸酯化合物包括,例如甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯、聚(丙二醇)甲基丙烯酸酯等和它们的组合。优选的反应性稀释剂包括苯乙烯和丙烯酸丁酯。美国专利号7,037,584额外讨论了涉及在低-VOC包装涂料组合物中使用的反应性稀释剂的合适材料和方法。

[0264] 本发明的涂料组合物中可任选地使用任意合适量的一种或多种反应性稀释剂。例如,可使用下述量的一种或多种反应性稀释剂,其中所述量足以获得上述低-VOC涂料组合物的VOC含量。在一些实施方式中,涂料组合物包含至少约1重量%、至少约5重量%或至少10重量%的聚合的反应性稀释剂。

[0265] 在一种实施方式中,以任意合适的顺序将本发明的聚醚聚合物与丙烯酸类组分(例如丙烯酸类树脂)和反应性稀释剂混合。优选地,在加入反应性稀释剂之前或之后,使聚醚聚合物与丙烯酸类组分相互反应(虽然它们可被用作简单的共混物)以形成聚醚-丙烯酸酯共聚物。优选地,进一步使聚醚-丙烯酸酯和反应性稀释剂分散在水中。然后,优选地,在聚醚-丙烯酸酯共聚物存在时,使反应性稀释剂聚合以形成具有期望的低VOC含量的涂料组合物。在该语境中,术语“反应性稀释剂”涉及单体和低聚物,在预期的共混条件下,它们优选地基本上与聚醚树脂或可能存在于例如丙烯酸类树脂中的任何羧酸片段(或其它官能团)不反应。同样优选地,反应性稀释剂能够与本发明的聚合物或可任选地存在于例如丙烯酸类树脂中的不饱和部分反应以形成被描述为互穿网络的聚合物。

[0266] 本发明所述涂料组合物还可包含不会对涂料组合物或由此产生的固化涂料组合物造成负面影响的其它任选成分。这种任选成分通常被包含在涂料组合物中以增强组合物的美感;有助于组合物的制造、加工、处理或涂覆;或者进一步改善涂料组合物或由此产生的固化涂料组合物的特定功能性能。例如,包含本发明聚合物的组合物可任选地包含提供期望的膜性能所需的交联剂、填料、催化剂、润滑剂、颜料、表面活性剂、染料、着色剂、调色剂、聚结剂、增量剂、防腐剂、流动控制剂、触变剂、分散剂、抗氧化剂、除氧材料、粘合促进剂、光稳定剂和它们的混合物。优选地,包含足量的每种任选成分以提供其想要的目的,但每种任选成分的量不会对涂料组合物或由此产生的固化涂料组合物造成负面影响。

[0267] 优选的组合物基本上不含活动BPA或活动BADGE中一种或二者,更优选地本质上不含这些化合物,甚至更优选地本质上完全不含这些化合物,最佳地完全不含这些化合物。同样优选地,涂料组合物(且优选地其中所含的每种成分)基本上不含结合BPA或结合BADGE中一种或二者,更优选地本质上不含这些化合物,甚至更优选地本质上完全不含这些化合物,最佳地完全不含这些化合物。此外,优选的组合物(且优选地其中所含的每种成分)同样基本上不含,更优选地本质上不含,甚至更优选地本质上完全不含,最佳地完全不含:双酚S、双酚F和双酚F或双酚S的二缩水甘油醚中的一种或多种或全部。

[0268] 发明人已发现:可以使用一种或多种任选的固化剂(例如交联树脂,有时被称为“交联剂”)配制掺有上述含聚合物的组合物的涂料组合物。特定交联剂的选择通常取决于要配制的特定产品。例如,一些涂料组合物被高度着色(例如金色涂料)。通常可使用本身倾向于具有淡黄色的交联剂配制这些涂料。与此相反,通常使用不发黄交联剂或仅使用少量泛黄交联剂配制白色涂料。

[0269] 优选的固化剂基本上不含活动或结合的BPA和BADGE,更优选地完全不含活动或结合的BPA和BADGE。这种固化剂的合适实例是羟基-反应性固化树脂,例如酚醛塑料、氨基塑料、封闭或未封闭的异氰酸酯或它们的混合物。

[0270] 合适的酚醛树脂包括醛类与酚类的缩合产物。甲醛和乙醛是优选的醛类。可使用多种酚类,例如苯酚、甲酚、对苯基苯酚、对叔丁基苯酚、对叔戊基苯酚、环戊基苯酚和式(III)的化合物或本文公开的任何其它多元酚。

[0271] 合适的氨基塑料树脂是醛类(例如甲醛、乙醛、丁烯醛和苯甲醛)与含氨基或酰胺基基团的物质(例如脒、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但不限于苯并胍胺-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、醚化的三聚氰胺-甲醛和脒-甲醛树脂。

[0272] 其它通常合适的固化剂的实例是封闭或未封闭的脂族、脂环族或芳香族的二价、三价或多价异氰酸酯,例如六亚甲基二异氰酸酯、环己基-1,4-二异氰酸酯等。通常合适的封闭异氰酸酯的其它非限制性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和它们的混合物。在一些实施方式中,使用Mn为至少约300,更优选地至少约650,甚至更优选地至少约1000的封闭异氰酸酯。

[0273] 聚合性封闭异氰酸酯在某些实施方式中是有用的。合适的聚合性封闭异氰酸酯的一些实例包括二异氰酸酯的双缩脒或异氰脒酸酯、三官能的“三聚物”或它们的混合物。合适的封闭聚合性异氰酸酯的实例包括TRIXENE BI 7951、TRIXENE BI 7984、TRIXENE BI 7963、TRIXENE BI7981 (TRIXENE材料可从Baxenden Chemicals,有限公司,阿克林顿,兰开夏郡,英国获得)、DESMODUR BL 3175A、DESMODUR BL3272、DESMODUR BL3370、DESMODUR BL 3475、DESMODUR BL 4265、DESMODUR PL 340、DESMODUR VP LS 2078、DESMODUR VP LS 2117和DESMODUR VP LS 2352 (DESMODUR材料可从Bayer公司,Pittsburgh,PA,美国获得)或它们的组合物。合适的三聚物的实例可包括由平均三个二异氰酸酯分子制备的三聚产物或包括由平均3摩尔二异氰酸酯(例如HMDI)与1摩尔另一种化合物(例如三醇(例如三羟甲基丙烷)反应制备的三聚物。

[0274] 所用固化剂(例如交联剂)的水平将通常取决于固化剂的类型、烘烤时间和温度、

粘合剂聚合物的分子量以及期望的涂层性能。如果使用交联剂,那么其存在量典型地为至多50重量%,优选地至多30重量%,更优选地至多15重量%。如果使用交联剂,那么其存在量优选地为至少0.1重量%,更优选地至少1重量%,甚至更优选地至少1.5重量%。这些重量百分比基于涂料组合物中的树脂固体的总重量。

[0275] 在一些实施方式中,本发明的涂料组合物是“不含甲醛的”涂料,其包括,或者作为固化的结果释放出,不高于1重量%的甲醛、不高于0.5重量%的甲醛、不高于0.25重量%或不高于5ppm的甲醛。发明人认为:不存在酚醛树脂和/或三聚氰胺有助于形成明显不含甲醛的涂料组合物。

[0276] 如前所述,在一些实施方式中,本发明的涂料组合物包含可任选地与本文所述聚醚聚合物共价结合的丙烯酸类组分。在一些实施方式中,丙烯酸类组分可作为与聚醚聚合物共混的单独聚合物存在(除了可任选地与聚醚聚合物共价结合的任何丙烯酸类组分之外)。

[0277] 本发明的涂料组合物可包含适合产生期望的膜或涂层性能的任意量丙烯酸类组分。在一些含丙烯酸类组分的实施方式中,涂料组合物所含的丙烯酸类组分的量为至少约5重量%,更优选地至少约10重量%,甚至更优选地至少约15重量%,其中利用被用于制备丙烯酸类组分的单体混合物的量并基于涂层体系中树脂固体的总重量来确定丙烯酸类组分的量。在这种实施方式中,涂料组合物所含的丙烯酸类组分的量优选地低于约95重量%,更优选地低于约75重量%,甚至更优选地低于约30-40重量%,其中利用被用于制备丙烯酸类组分的单体混合物的量并基于涂层体系中树脂固体的总重量来确定丙烯酸类组分的量。

[0278] 在至少一些丙烯酸类组分与聚醚聚合物共价结合的某些水基实施方式中,至少部分被用于形成丙烯酸类组分的丙烯酸类单体优选地能够使聚醚聚合物可分散于水中。在这种实施方式中,优选地由包括一种或多种 α , β -不饱和羧酸的烯属不饱和单体混合物形成丙烯酸类组分。在一种或多种 α , β -不饱和羧酸被碱中和之后,其优选地使得聚合物可分散于水中。合适的 α , β -不饱和羧酸单体包括,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、中康酸、柠康酸、山梨酸、富马酸和它们的混合物。丙烯酸类单体还可包括,例如丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,其能够使得聚合物可分散于水中。用于包装涂层应用中的优选丙烯酸类组分基本上不含或完全不含丙烯酰胺-或甲基丙烯酰胺-类型的单体。

[0279] 根据单体的总重量,被用于形成丙烯酸类组分的丙烯酸类单体可包括0%-约95%的乙烯基类单体。

[0280] 丙烯酸类组分优选地包括一种或多种非官能单体和一种或多种官能单体(更优选地是酸-官能单体,甚至更优选地是酸-官能丙烯酸类单体)。在目前优选的实施方式中,丙烯酸类组分包括一种或多种乙烯基类单体。优选地,使用一种或多种烯属不饱和单体,通过链-增长聚合反应制备丙烯酸类组分。

[0281] 合适的烯属不饱和非官能单体的实例,例如苯乙烯、卤代苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酸的烷基酯(例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等)、甲基丙烯酸和/或巴豆酸的烷基酯(例如甲基丙烯酸和巴豆酸的甲基酯、乙基酯、丙基酯、丁基酯、戊基酯、己基酯、辛基酯、癸基酯、十二烷基酯)、乙烯基环己烷、乙烯基环辛烷、乙烯基环己烯、己二醇二丙烯酸酯、马来酸二甲酯、富马酸二丁酯和相似的二酯、乙烯基萘、乙烯基甲苯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、乙烯基环辛烷、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸-2-乙基己酯和马来酸酐的二酯。优选的

非官能单体包括苯乙烯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯和它们的组合物。

[0282] 官能单体的实例包括 α , β -不饱和羧酸(例如之前所述的那些);酰胺-官能单体;羟基-官能单体(例如羟烷基丙烯酸酯或羟烷基甲基丙烯酸酯单体,例如丙烯酸羟乙基酯(HEA)、甲基丙烯酸羟乙基酯(HEMA)、丙烯酸羟丙基酯(HPA)、甲基丙烯酸羟丙基酯(HPMA)等);氧杂环丙烷-官能单体(例如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯)以及它们的变体和组合物。优选的非官能单体包括苯乙烯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯和它们的组合物。优选的官能单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的组合物。

[0283] 可调整上述丙烯酸类组分的单体的组合和/或比例以提供期望的涂料性能或膜性能。优选地,至少部分上述丙烯酸类组分的单体能够使树脂体系可分散在含水载体中。能够使树脂体系可分散在含水载体中的单体的实例包括酸-官能单体,其通过被碱中和形成盐基团。

[0284] 虽然不想被任何理论束缚,但发明人认为:对于本发明的某些实施方式,丙烯酸类组分的T_g是能够有助于涂料组合物展示出与某些食品或饮料产品相关的合适的耐蒸煮过程性的因素。通常可以利用Fox方程计算丙烯酸类组分的理论T_g。在一些实施方式中,丙烯酸类组分的T_g为至少约40℃,优选地至少约60℃,更优选地至少约80℃,甚至更优选地至少约90℃。例如,具有本文之前所述E-L-A的水分散性聚合物可包括具有这种T_g的丙烯酸类组分。丙烯酸类组分的T_g优选地低于约280℃,更优选地低于约220℃,甚至更优选地低于约180℃,甚至更优选地低于约160℃,最佳地低于约150℃。在一些实施方式中,丙烯酸类组分的T_g低于约130℃或低于约120℃。在一些实施方式中,丙烯酸类组分的T_g高于约100℃,更优选地从约100℃至约120℃。

[0285] 在其它实施方式中,使用T_g低于50℃、40℃或甚至低于30℃的丙烯酸类组分可能是有益的。例如,在高度耐蒸煮处理条件不是必要条件的某些实施方式中,可使用这种丙烯酸类组分以赋予一种或多种其它期望性能。

[0286] 本发明的涂料组合物还可包含不会对涂料组合物或由此产生的固化涂料组合物造成负面影响的其它任选聚合物。这种任选聚合物通常作为填充材料被包含在涂料组合物中,但它们也可作为,例如粘合剂聚合物、交联材料,被包含在涂料组合物中,以提供期望性能。涂料组合物中可包括足量的一种或多种任选聚合物(例如填料聚合物)以提供想要的目的,但所述任选聚合物的量不会对涂料组合物或由此产生的固化涂料组合物造成负面影响。

[0287] 这种额外的聚合材料可以是不反应的,因此,其单纯起填料的作用。这种任选的不反应的填料聚合物包括,例如聚酯、丙烯酸类、聚酰胺、聚醚和酚醛清漆(novalac)。或者,这种额外的聚合物材料或单体可与组合物的其它组分(例如酸-官能或不饱和聚合物)反应。如果期望,反应性聚合物可被并入本发明所述组合物中以为多种目的提供额外的功能性,包括交联或将本发明的聚合物分散于水中。这种反应性聚合物的实例包括,例如功能化的聚酯、丙烯酸类、聚酰胺和聚醚。优选的任选聚合物基本上不含或本质上不含结合的BPA和BADGE,更优选地本质上完全不含或完全不含结合的这种化合物。

[0288] 一种优选的任选成分是增加固化速率的催化剂。催化剂的实例包括但不限于强酸(例如磷酸,十二烷基苯磺酸(DDBSA),其能够从Cytec以CYCAT 600形式获得,甲烷磺酸(MSA),对甲苯磺酸(pTSA),二壬基萘二磺酸(DNNSA)和三氟甲烷磺酸);季铵化合物;含磷

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磷、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。如果使用催化剂，那么基于涂料组合物中非挥发性材料的重量，催化剂的存在量优选地为至少0.01重量%，更优选地至少0.1重量%。如果使用催化剂，那么基于涂料组合物中非挥发性材料的重量，催化剂的存在量优选地为不高于3重量%，更优选地不高于1重量%。

[0289] 另一种有用的任选成分是润滑剂(例如蜡)，其通过授予被涂覆的金属基材片润滑性为制造装配式金属制品(例如瓶塞和食品或饮料罐端)提供便利。合适润滑剂的非限制性实例包括，例如天然蜡(例如巴西棕榈蜡或羊毛脂蜡)、聚四氟乙烯(PTEE)和聚乙烯型润滑剂。如果使用润滑剂，那么基于涂料组合物中非挥发性材料的总重量，润滑剂的存在量优选地为至少0.1重量%，且优选地为不高于2重量%，更优选地不高于1重量%。

[0290] 另一种有用的任选成分是颜料，例如二氧化钛。如果使用颜料，那么基于涂料组合物中固体的总重量，颜料的存在量优选地为不高于70重量%，更优选地不高于50重量%，甚至更优选地不高于40重量%。

[0291] 表面活性剂可被任选地加入到涂料组合物中，例如以帮助流动和润湿基材。表面活性剂的实例包括但不限于壬基酚聚醚和盐类以及本领域技术人员已知的类似表面活性剂。如果使用表面活性剂，那么基于树脂固体的重量，表面活性剂的存在量优选地为至少0.01重量%，更优选地至少0.1重量%。如果使用表面活性剂，那么基于树脂固体的重量，表面活性剂的存在量优选地为不高于10重量%，更优选地不高于5重量%。

[0292] 在一些实施方式中，本发明的聚醚聚合物被包含在单层或多层涂层体系的层中，其中所述涂层体系包括并入热塑性分散体(例如卤代聚烯烃分散体，例如聚氯乙烯(“PVC”)有机溶胶)的层。在一种实施方式中，聚醚聚合物被包含在这种多层涂层体系的底层中，其中所述涂层体系包括并入热塑性分散体的另一层(例如顶层)。与本申请同日提交的题为“容器涂层体系”的申请(代理人案号160-P-2218USP1)中描述了这种多层涂层体系。在另一种实施方式中，聚醚聚合物被包含在并入热塑性分散体的层中，例如作为PVC的稳定剂和/或作为共同树脂，其在本申请同日提交的题为“稳定剂及其涂料组合物”的申请(代理人案号160P-2207USP1)中被描述。

[0293] 在一些实施方式中，涂料组合物“不含PVC”。换言之，在一些实施方式中，涂料组合物优选地含有少于2重量%，更优选地少于0.5重量%，甚至更优选地少于1ppm的氯乙烯材料。

[0294] 本发明所述涂料组合物可以单层涂层体系的层或者多层涂层体系的一层或多层的形式存在。涂料组合物可被用作底部涂层、中间涂层、顶部涂层或它们的组合。特定层和整体涂层体系的涂层厚度将根据所用的涂层材料、基材、涂层涂覆方法和被涂覆制品的最终用途而变化。包括由本发明所述涂料组合物形成的一层或多层的单层或多层涂层体系可具有任何合适的整体涂层厚度，但典型地将具有约1 μm —约60 μm ，更典型地约2 μm —约15 μm 的整体平均干涂层厚度。典型地，用于刚性金属食品或饮料罐应用的平均总涂层厚度将为约3 μm —约10 μm 。用于瓶塞应用的涂层体系的平均总涂层厚度可达到约15 μm 。在涂料组合物被用作鼓状容器(例如用于食品或饮料产品的鼓状容器)上的内部涂层的某些实施方式中，总涂层厚度可为约25 μm 。

[0295] 可在基材形成制品(例如食品或饮料容器或其一部分)之前或之后，将本发明所述

涂料组合物涂覆在基材上。在一种实施方式中,提供了如下方法,该方法包括:将本文所述的涂料组合物涂覆在金属基材上(例如将组合物涂覆在平坦卷材或片材形式的金属基材上)、硬化组合物,以及使基材形成(例如通过冲压)包装容器或其一部分(例如食品或饮料罐或其一部分)。例如,可在这种过程中形成表面具有本发明所述固化涂层的铆接饮料罐端。在另一种实施方式中,将涂料组合物涂覆在预制的金属食品或饮料罐或其一部分上。例如,在一些实施方式中,将涂料组合物喷涂在预制的食品或饮料罐的内表面(例如常见为“两件式”食品或饮料罐)。将涂料组合物涂覆在基材上之后,可利用多种工艺固化组合物,所述工艺包括,例如通过常规方法或对流方法的烘箱烘烤,或提供适用于固化涂层的高温的任何其它方法。可在不连续步骤或组合步骤中实施固化过程。例如,可在环境温度下干燥基材以使涂料组合物处于大部分未交联的状态。然后可加热涂覆后的基材以充分固化组合物。在某些情况下,可在一个步骤中干燥和固化本发明的涂料组合物。

[0296] 固化条件将根据涂覆方法和想要的最终用途而变化。可在任何合适温度下实施固化过程,所述温度包括,例如在约100℃-约300℃,更典型地约177℃-约250℃范围内的炉温。如果待被涂覆的基材是金属卷材,那么可通过下述方法固化涂覆后的涂料组合物,例如将涂覆后的金属基材持续加热合适的时间段以至峰金属温度(“PMT”)优选地高于约350°F(177℃)。更优选地,将涂覆后的金属卷材持续加热合适的时间段(例如,约5-900秒,更典型地约5-30秒)以至PMT为至少约425°F(218℃)。

[0297] 本发明的涂料组合物对涂覆金属基材特别有益。涂料组合物可被用于涂覆包装制品,例如食品或饮料容器,或其一部分。在优选的实施方式中,容器是食品或饮料罐,容器表面是金属基材表面。可在金属基材形成罐(例如两件式罐、三件式罐)或其一部分(无论是罐端还是罐体)之前或之后,将聚合物涂覆在金属基材上。本发明的优选聚合物适用于食品-接触情况,其可被用在这种罐的内部。它们在两件式或三件式罐的罐端或罐体的内部特别有用。

[0298] 用于形成刚性的食品或饮料罐或其部分的金属基材的厚度通常在约0.005英寸至约0.025英寸的范围内。电镀锡钢、冷轧钢和铝通常被用作食品或饮料罐或其部分的金属基材。在利用金属箔基材形成例如包装制品的实施方式中,金属箔基材的厚度可甚至薄于上文所述的厚度。

[0299] 本发明所述涂料组合物可适用于,例如喷涂、卷材涂布(coil coating)、冲洗涂布(wash coating)、片材涂布(sheet coating)、侧缝涂布(side seam coating)(例如食品罐侧缝涂布)。下文进一步讨论了这些涂覆方法。预期本发明所述涂料组合物可被合适地用于每种下文进一步讨论的这些涂覆方法(包括与其相关的最终用途)中。

[0300] 喷涂包括:将涂覆组合物引入到预制包装容器的内部。适合喷涂的典型预制包装容器包括食品罐、啤酒和饮料容器等。喷涂工艺优选地使用能够均匀涂覆预制包装容器内部的喷嘴。然后,加热喷涂后的预制容器以除去任何残留载体(例如水或溶剂)并硬化涂层。

[0301] 在一种实施方式中,本发明的涂料组合物是适合喷涂在两件式食品或饮料罐的内表面的水性“内部喷雾”涂料,其优选地包括约15重量%-约40重量%,更优选地15重量%-25重量%的非挥发性材料用于两件式啤酒和饮料罐的内部喷涂。优选的本发明的内部喷雾涂料能够通过以下检测方法部分所述的初始金属暴露试验和罐下落损害后的金属暴露试验二者。

[0302] 卷材涂覆被描述为涂覆由金属(例如钢或铝)组成的连续式卷材。一旦被涂覆,被涂卷材将经受短期的热、紫外线和/或电磁固化循环以硬化(例如干燥和固化)涂层。卷材涂层提供了可被装配成成型制品(例如两件式拉制食品罐、三件式食品罐、食品罐端、薄壁拉伸罐、饮料罐端等)的经涂金属(例如钢和/或铝)基材。在一种实施方式中,本发明的涂料组合物是水基涂料组合物,其被涂覆在铝或钢涂层上,随后装配铆接的饮料罐端。因此,在某些优选的实施方式中,涂料组合物能够通过以下检测方法中所述的金属暴露试验。

[0303] 冲洗涂布在商业上被描述为用薄层的防护涂层涂布两件式薄壁拉伸(“D&I”)罐的外部。通过下述方法“冲洗涂布”这些D&I罐的外部:使预制的两件式D&I罐通过涂料组合物的帘(curtain)下方。所述罐是倒转的,即当通过帘时,罐的“开口端”是“向下的”位置。这种涂料组合物的帘呈现“瀑布状”外观。一旦这些罐在这种涂料组合物的帘下方经过,液态涂料材料将有效涂布每个罐的外部。通过使用“气刀”除去过量的涂层。一旦期望量的涂料被涂覆在每个罐的外部,每个罐将经过热、紫外线和/或电磁固化炉以硬化(例如干燥和固化)涂层。被涂覆的罐在固化炉范围内的停留时间通常为1分钟至5分钟。这种炉中的固化温度将通常在150℃到220℃的范围内。

[0304] 片材涂覆被描述为已被预切割成方形或长方形“片材”的各种材料(例如钢或铝)的单片的涂布。这些片的常见尺寸为约一平方米。一旦涂布了,就使涂层硬化(例如干燥和固化),收集被涂基材的片材并且准备用于随后的制造。片材涂层提供了可被成功地制成型制品诸如两件式拉制食品罐、三件式食品罐、食品罐端、薄壁拉伸罐、饮料罐端(包括例如铆接的饮料罐端,其具有用于将拉环连接到其上的铆钉)等的被涂的金属(例如钢和/或铝)基材。在一种实施方式中,本发明的涂料组合物是溶剂基涂料组合物,其被涂覆到铝或钢涂层上,随后由其制备上述包装制品。

[0305] 侧缝涂布被描述为粉末涂层在成形的三件式食品罐的焊接区域上的施用或液体涂料在该区域上的喷涂。当制备三件式食品罐时,将长方形片的被涂基材形成圆筒。由于通过热焊接对该长方形各侧进行焊接,所以该圆筒的形成是永久性的。焊接之后,每个罐通常需要一个涂层来保护暴露的“焊缝”免于随后的腐蚀或者对所含食品的其他影响。在这个任务中起作用的涂层被称为“侧缝条”。典型的侧缝条是喷涂的并且通过小型加热、紫外和/或电磁烘箱以及来自焊接操作的残余热量来快速固化。

[0306] 其他商用涂布方法和固化方法也是可以想到的,例如电涂布、挤出涂布、层压、粉末涂布等等。

[0307] 在某些优选的实施方式中,本发明所述涂料组合物能够展示出一种或多种(在一些实施方式中,展示出所有)下述涂层性能:当经受在以下实施例中所描述的检验时,良好的防白性、良好的抗腐蚀性、良好的防污染性、良好的适应性(例如对罐下落损害的良好耐性、用作饮料罐端涂层使用的适合性等)和良好的对金属基材的粘附性。

[0308] 在涂料组合物旨在用作内部包装涂料的实施方式中,涂料组合物在适当固化时优选地具有合适的耐腐蚀性以经受与被包装产品长期接触,以及任何处理条件,而不会不适当地降解。优选的内部包装涂料组合物,当以符合特定包装最终用途中典型使用的涂层厚度的涂层厚度涂覆在合适的金属基材(例如,以下实施例部分中使用的金属基材)上并适当固化时,能够经受在121℃的温度和1.05kg/平方厘米的压强下浸在2%的NaCl水溶液中长达90分钟而不会展示出任何不合适的膜完整性降低,例如起泡或粘附性损失(例如,使用测

试方法部分的方法)。优选的内部饮料罐端涂料优选地能够通过上述测试,其中使用1%的柠檬酸水溶液代替2%的NaCl水溶液。

[0309] 本发明的聚合物可被用于粉末状涂层应用,例如用于形成粘附的聚合物涂层。因此,在一些实施方式中,本发明的涂料组合是粉末状涂料组合,其优选地不包括液态载体(但它可包括痕量残留的水或有机溶剂)。优选地,粉末状涂料组合的形式为细碎、自由流动的粉末。在优选的实施方式中,粉末状组合是当被适当固化时形成热固性涂层的可热固性粉末状组合。下述讨论涉及本发明的粉末状涂料实施方式。

[0310] 本发明的粉末涂料组合在下列最终用途中特别有用的,该用途中被涂布基材意欲与人类消费用的物质接触或与人类亲密接触。例如,粉末涂料组合可用于涂布:食品或饮料容器的表面、化妆品容器、或药物容器;阀门和配件的表面,包括意欲与饮用水或其他消耗液体接触的表面;管道表面,包括水管或其他液体输送管道的内表面;以及箱的表面,包括水箱(如螺栓连接的钢制水箱)的内表面。对于要与饮用水接触的粉末涂料来说,固化的粉末涂料组合最好应符合ANSI/NSF标准61。配件的一些实例包括用于液体输送系统(例如用于输送饮用水)的制品,诸如连接器(例如,螺纹或法兰连接器)、弯头、分流器(例如,T型接头等)、防回流阀、管端盖等。

[0311] 粉末涂料组合优选包含至少成膜量的本发明的聚合物,在优选的实施方式中该聚合物是具有式(I)片段的聚醚聚合物。在使用前,为了有助于粉末涂料组合在储存过程中的稳定性,本发明的聚合物优选地选择具有至少约40°C、更优选至少约50°C、甚至更优选至少约60°C的T_g。粉末涂料组合相对于总的树脂固体优选包含至少约50重量%、更优选至少70重量%、甚至更优选至少90重量%的本发明聚合物。

[0312] 粉末涂料组合通常使用与用于金属食品或饮料罐的液体包装涂料组合物的粘合剂聚合物相比具有不同分子量(通常是较低的分子量)的粘结剂聚合物。当用于粉末涂料组合时,本发明聚合物的数均分子量(M_n)优选为至少约1000,更优选至少约1200,甚至更优选至少约1500。在这种应用中,本发明的聚合物的M_n优选小于约6000,更优选小于约5000,甚至更优选小于约4000。

[0313] 粉末涂料组合优选包含至少一种基体粉末,该基体粉末包含本发明的聚合物。基体粉末可以进一步包含一种或多种任选的成分,其可以包括本文公开的任意合适的成分。优选地,以重量计,基体粉末包含本发明的聚合物作为主要组分,更优选包含至少50重量%的聚合物。在一些实施方式中,本发明的聚合物构成所有或基本上所有的基体粉末。

[0314] 基体粉末的颗粒可以具有任意合适的尺寸。优选地,基体粉末的颗粒表现出的颗粒尺寸直径为约1微米到约200微米,更优选约10微米到约150微米。

[0315] 基体粉末可以表现出任何合适的颗粒尺寸分布。在一些实施方式中,基体粉末的中值粒径优选为至少约20微米,更优选至少约30微米,甚至更优选至少约40微米。在一些实施方式中,该中值粒径优选小于约150微米,更优选小于约100微米,甚至更优选小于约60微米。本段中提及的中值粒径是基于体积表述的中值粒径,这可以例如通过激光衍射确定。

[0316] 本发明的粉末组合还可以包含一种或多种其它的任选成分。优选地,任选的成分不会对粉末组合或由其形成的制品产生不利影响。可以包含这些任选的成分,从而例如,用于增强美观;便于粉末组合或由其形成的制品的制造、加工、和/或处理;和/或进一步改善粉末组合或由其形成的制品的特定性能。每种任选成分优选以起到其所需目的的

足够量被包含,但是这样的用量不会不利地影响涂料组合物或由其得到的固化涂层。一种或多种任选的成分可以存在于与本发明的聚合物相比相同或不同的颗粒或其组合中。在优选的实施方式中,一种或多种任选的成分与本发明的聚合物一起存在于基体粉末的颗粒中。如果存在于基体粉末以外的颗粒中,那么任选成分(一种或多种)的颗粒优选具有在基体粉末的颗粒尺寸的一般范围内的颗粒尺寸。

[0317] 优选地,粉末组合物包含一种或多种任选的固化剂(即,交联剂)。合适的交联剂可以包括酚醛交联剂,优选不含BPA的酚醛交联剂;双氰胺,其可以任选被取代;羧基官能的化合物,例如,羧基官能的聚酯树脂或羧基官能的丙烯酸树脂;及其组合。粉末组合物可以包含任何合适量的一种或多种交联剂。在一些实施方式中,基于粉末涂料组合物的总重量,交联剂以高达约15重量%、优选高达约10重量%、更优选高达约5重量%的量存在于粉末组合物中。如果使用,基于粉末涂料组合物的总重量,交联剂优选以至少约0.1重量%的量、更优选至少约0.5重量%、甚至更优选至少约1重量%的量存在。

[0318] 任选的固化加速剂可以存在于粉末涂料组合物中以促进固化。使用时,粉末涂料组合物通常包含约0.1重量%到约3重量%的一种或多种固化促进剂。2-甲基咪唑是优选的固化促进剂的一个例子。其它合适的固化促进剂包括咪唑类、磷盐、叔胺类、季铵盐、酸酐、聚酰胺、脂族胺、环氧树脂-胺加合物、及其组合。

[0319] 粉末涂料组合物可以任选地包含一种或多种流动控制剂,来改善固化膜的流动、润湿和/或流平性能。如果使用,基于粉末涂料组合物的总重量,流动控制剂优选以约0.01重量%到约5重量%、更优选约0.2重量%到约2重量%的量存在。合适的流动控制剂的实例包括聚丙烯酸酯类,例如聚(丙烯酸2-乙基己基酯)和丙烯酸2-乙基己基酯的各种共聚物。

[0320] 粉末涂料组合物可以任选地包含一种或多种流化剂,来促进自由流动的粉末组合物的制备。如果使用,基于粉末涂料组合物的总重量,流化剂优选以约0.01重量%到约5重量%、更优选约0.05重量%到约0.5重量%的量存在。合适的流化剂包括例如,具有合适颗粒尺寸的煅制二氧化硅(fumed silica)。这种流化剂可以优选在熔融共混过程之后加入,例如在粉碎之前或之后添加到挤出的片中。

[0321] 无机填料和/或有色颜料可以任选地包含于粉末涂料组合物。合适的这类材料的实例可以包括:硅酸钙(例如硅灰石);硫酸钡;碳酸钙;云母;滑石;二氧化硅;氧化铁;二氧化钛;炭黑;酞菁类;氧化铬;及其组合。

[0322] 粉末涂料组合物可以通过任意合适的方法制备。在一种实施方式中,将成分中的一些或全部一起熔融共混,这可以通过例如使用常规的单螺杆或双螺杆挤出机而实现。优选控制熔融共混步骤的温度,以避免任何明显的交联。通常,选择熔融共混的温度,从而使熔融共混物的温度不超过约100℃到约150℃。在熔融共混之前,各成分可以任选地预混合。熔融共混和冷却之后,所得到的共混物(通常是挤出物)可以通过使用常规的研磨技术被加工成粉末。所得到的经研磨的粉末可以任选地筛选以去除落在所需颗粒尺寸范围之外的颗粒。粉末可以任选地与一种或多种额外的粉末混合以形成最后呈现的粉末涂料组合物。例如,在一些实施方式中,在任选的筛选之前或之后,将经研磨的粉末与流化剂粉末组合。

[0323] 可以使用任何合适的方法将粉末涂料组合物涂覆到基材。通常,基材是金属基材(例如,铸铁、钢等),它可以是裸露的金属,或者可以是任选预处理和/涂过底漆的。一种合适的方法是将带电的粉末静电喷涂到基材上。或者,例如,可以通过将基材浸入在流化粉末

床而涂覆基材。在一个优选的实施方式中,粉末被涂覆到加热的基材(已被加热至190℃到240℃)上。与加热的金属基材接触时,粉末熔化、发生反应,并形成连续的涂层(优选是光滑和均匀的)。在另一种实施方式中,粉末被涂覆到接近环境温度的基材上,然后经粉末涂布的基材被加热到足够高的温度,导致粉末熔化,起反应,并且可以形成连续的涂层(优选是光滑和均匀的)。

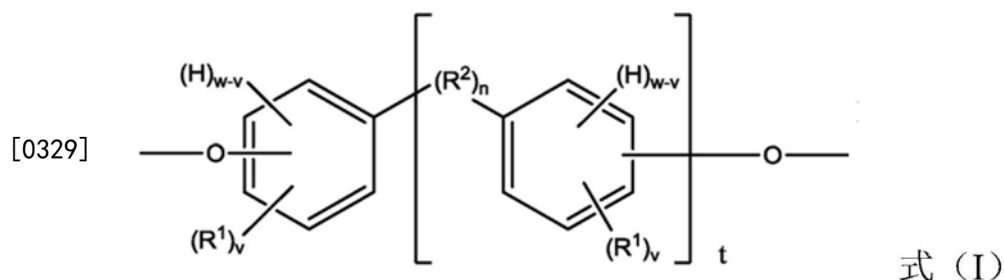
[0324] 粉末组合物的熔化和固化(即,交联)可以在组合的或分立的加热步骤中进行。在目前优选的实施方式中,使用组合的加热步骤,其中粉末涂料组合物被加热到足够高的温度,使粉末熔融并固化得到连续的涂层。烘烤温度和烘烤的持续时间将根据多种因素(包括例如最终用途)而变化。为了固化涂层,烘烤温度通常为至少约150℃,更常见为至少约200℃。一般情况下,如果采用更长的固化时间,则可以使用较低的固化温度。固化温度一般不会超过约240℃。固化时间可以在例如约30秒至约30分钟的范围内,这取决于固化温度和最终用途。

[0325] 固化粉末涂层的厚度将根据所用的特定的最终用途而变化。然而,通常固化粉末涂层的平均涂层厚度在约25至约1500微米的范围内,更常见约50至约500微米。在一些实施方式中,所用的平均涂层厚度在约125至约300微米的范围内。

[0326] 实施方式

[0327] 下文提供一些附加的非限制性实施方式以进一步例示本发明。

[0328] 实施方式1: 聚合物,更优选地聚醚聚合物,其具有一个或多个下式(I)的链段:



[0330] 其中:

[0331] • 式(I)中所描绘的每个氧原子对优选地存在于醚键或酯键中,更优选地存在于醚键中;

[0332] • H,若存在的话,表示氢原子;

[0333] • 每个R¹独立地为优选具有至少15道尔顿的原子量的原子或基团,其中式(I)中所描绘的每个亚苯基优选地包含至少一个相对于氧原子在邻位或间位连接到环上的R¹;

[0334] • v独立地为0-4,更优选地1-4,甚至更优选地2-4;

[0335] • w为4;

[0336] • R²,若存在的话,优选为二价基团;

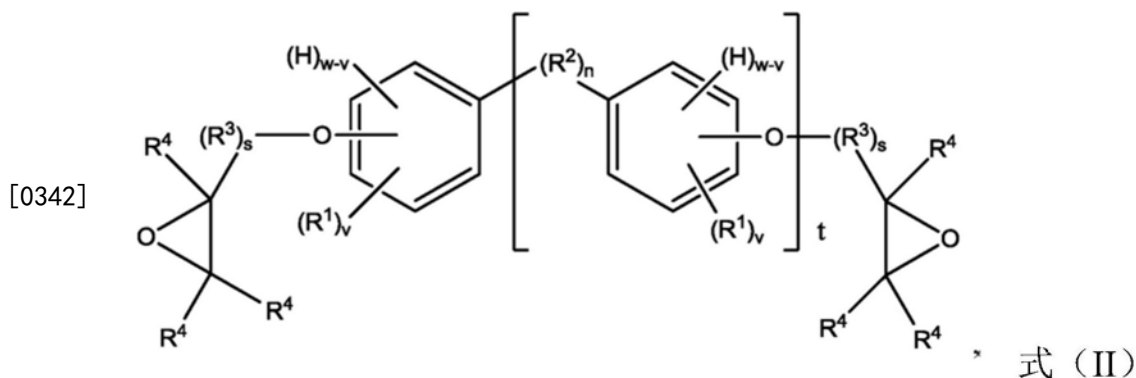
[0337] • n为0或1,前提条件是:如果n为0,那么式(I)中所描绘的各亚苯基基团可任选地相互连接形成稠环体系(例如被取代的亚萘基基团),在这种情况下w为3且v为0-4;

[0338] • t为0或1;且

[0339] • 其中,两个或更多个R¹和/或R²基团可连接形成一个或多个环状基团;且

[0340] • 所述聚合物优选地不含结合的BPA或BADGE。

[0341] 实施方式2: 聚合物,更优选地聚醚聚合物,其是包括下式(II)的成分的反应产物:



[0343] 其中：

[0344] • R^1 、 R^2 、 n 、 t 、 v 和 w 如上文关于式(I)所述；

[0345] • 式(I)中所描绘的每个亚苯基均包含至少一个相对于所描绘的氧原子优选地在邻位或间位、更优选地在邻位连接到环上的 R^1 ；

[0346] • s 为0-1；

[0347] • R^3 ，若存在的话，为二价基团，更优选地为二价有机基团；且

[0348] • 优选地，每个 R^4 独立地为氢原子、卤原子或烃基基团，其中所述烃基可包括一个或多个杂原子。

[0349] 实施方式3：涂料组合物，其包含实施方式1或2所述的聚合物（优选地以至少成膜量）和一种或多种任选成分，所述任选成分选自交联剂和液态载体。

[0350] 实施方式4：具有基材（优选金属基材）的制品（优选包装制品，更优选食品或饮料容器或其一部分），其中实施方式3所述涂料组合物涂覆在至少部分所述基材上。

[0351] 实施方式5：方法，所述方法包括：提供基材（优选金属基材）和将实施方式3所述涂料组合物涂覆在至少部分所述基材上。

[0352] 实施方式6：任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法，其中所述聚合物和/或涂料组合物至少基本上不含BPA或BADGE。

[0353] 实施方式7：任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法，其中所述式(I)或式(II)中所描绘的每个亚苯基均具有至少一个邻位或间位 R^1 （相对于所描绘的氧原子），所述 R^1 是有机基团，更优选地包含1-4个碳原子、甚至更优选地1-2个碳原子的有机基团。

[0354] 实施方式8：任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法，其中所述式(I)或式(II)中所描绘的每个亚苯基均具有至少一个邻位或间位 R^1 （相对于所描绘的氧原子），所述 R^1 独立地为选自经取代的或未被取代的甲基、乙基、丙基、丁基、或其异构体的基团。

[0355] 实施方式9：任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法，其中所述式(I)或式(II)中所描绘的每个亚苯基均包含在所描绘的氧原子的两个邻位连接到环上的 R^1 。

[0356] 实施方式10：任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法，其中所述式(I)的链段来源于4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)；2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)；4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)；4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)；2,5-二叔丁基对苯二酚、其衍生物、或其二环氧化物（更优选地其二缩水甘油醚）。

[0357] 实施方式11:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述式(I)或式(II)中所描绘的每个亚苯基均包含至少一个在相对于所绘氧原子的邻位连接到环上的R¹。

[0358] 实施方式12:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中t和n二者均为1。

[0359] 实施方式13:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中t和n二者均为1且R²的原子质量小于500,更优选地小于200,或者小于100。

[0360] 实施方式14:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中R²是含有(i)1或2个碳原子或(ii)至少8、9、10、11、12、13或14个碳原子的有机基团。

[0361] 实施方式14.5:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中t和n二者均为1且R²是式-C(R⁷)(R⁸)-的有机基团,其中R⁷和R⁸各自独立地为氢原子、卤原子、有机基团、含硫基团、含氮基团、或优选与环氧基基本上不反应的任何其它合适的基团,且其中R⁷和R⁸可任选地连接形成环状基团。

[0362] 实施方式15:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物(优选聚醚聚合物)包含一个或多个连接到骨架碳原子上的悬挂羟基。

[0363] 实施方式16:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物的骨架包含CH₂-CH(OH)-CH₂-或-CH²-CH₂-CH(OH)-链段中的一个或者所有两个。

[0364] 实施方式17:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述CH₂-CH(OH)-CH₂-或-CH²-CH₂-CH(OH)-链段与式(I)中所描绘的每个醚氧原子相连。

[0365] 实施方式18:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物(优选聚醚聚合物)的T_g为至少60℃,更优选地至少70℃,甚至更优选地至少80℃。

[0366] 实施方式19:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中相对于所述聚合物的重量,基于所述聚合物中存在的芳基或杂芳基的总重量,所述芳基或杂芳基基团(更典型地亚苯基)占所述聚醚聚合物的至少20重量%。

[0367] 实施方式20:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物包含多个式(I)的链段且,在一些实施方式中,包含至少1重量%、5重量%、10重量%、20重量%、30重量%或50重量%的式(I)的链段。

[0368] 实施方式21:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物是聚醚聚合物且所述聚醚聚合物(或共聚物例如聚醚-丙烯酸类共聚物的聚醚聚合物部分)包含至少20重量%、至少30重量%或至少50重量%的式(I)的链段。

[0369] 实施方式22:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物和/或涂料组合物至少基本上不含丙烯酸类(例如,包含少于1重量%的聚合丙烯酸类单体(若有的话))。

[0370] 实施方式23:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物包含多个式(I)的链段,其中t为1且R²包含一个或多个酯骨架酯键。

[0371] 实施方式24:实施方式23所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中R²包含一个或多个单环基团或多环基团。

[0372] 实施方式25:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物包括聚醚聚合物,所述聚醚聚合物是以下成分的反应产物,所述成分包括(i)具有

式(I)的链段的二环氧化物或者式(II)的二环氧化物和(ii)二元酚。

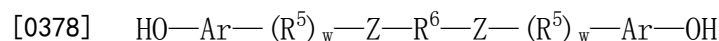
[0373] 实施方式26:实施方式25所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中以下之中的一项或多项(且更优选地所有)是正确的:

[0374] (a) (i)所述的二环氧化物是由不展示出明显雌激素活性的二元酚形成的;

[0375] (b) (i)所述的二环氧化物不展示出诱变性或任何其它不合适的基因毒性(例如,在彗星试验中,二环氧化物是非基因毒性的);和

[0376] (c) (ii)所述的二元酚不展示出明显的雌激素活性。

[0377] 实施方式27:实施方式25所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述二元酚具有式:



[0379] 其中:

[0380] • 每个Ar独立地为二价芳基或杂芳基(更典型地经取代的或未被取代的亚苯基);

[0381] • 每个 R^5 ,若存在的话,独立地为二价有机基团;

[0382] • R^6 为二价有机基团;

[0383] • 每个Z独立地为任一方向性的酯键(例如, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$);且

[0384] • 每个w为0或1。

[0385] 实施方式28:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物的 M_n 为2000至20000。

[0386] 实施方式29:任何在前实施方式所述的涂料组合物、制品或方法,其中所述涂料组合物,以总树脂固体的重量计,包含至少5重量%或10重量%的所述聚醚聚合物。

[0387] 实施方式30:任何在前实施方式所述的涂料组合物、制品或方法,其中所述涂料组合物是食品接触涂料。

[0388] 实施方式31:任何在前实施方式所述的涂料组合物、制品或方法,其中所述涂料组合物是溶剂基涂料组合物或水基涂料组合物中的一种。

[0389] 实施方式32:任何在前实施方式所述的涂料组合物、制品或方法,其中所述涂料组合物是至少基本上不含丙烯酸类的水基涂料组合物。

[0390] 实施方式33:任何在前实施方式所述的方法,其中涂覆所述涂料组合物之后,所述基材形成包装容器或其部分(例如,食品或饮料容器或其部分)。

[0391] 实施方式34:任何在前实施方式所述的方法或制品,其中经涂布的制品包括外表面或内(即,产品接触)表面中的一个或多个涂覆有所述涂料组合物的金属食品或饮料罐、化妆品容器、药物容器、或其部分(例如,罐端)。

[0392] 实施方式35:实施方式1-30、33和34中任一项所述的涂料组合物、制品或方法,其中所述涂料组合物包括粉末涂料组合物。

[0393] 实施方式36:实施方式35所述的制品,其中所述制品是用于输送或储存饮用水的制品(例如,水阀、水配件(water fitting)、水管、螺栓连接的钢制水箱或其中使用的板等)。

[0394] 实施方式37:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物或所述涂料组合物中的一种或所有两种至少基本上不含、更优选地本质上不含、甚至更优选地本质上完全不含、最佳地完全不含结合的多元酚化合物或其环氧化物,所述

结合的多元酚化合物或其环氧化物在有效的体外人类雌激素受体试验(例如,MCF-7试验)中展示出的雌激素激动活性的程度高于4,4'-(丙烷-2,2-二基)双酚在该试验中展示出的雌激素激动活性。

[0395] 实施方式38:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物或所述涂料组合物中的一种或所有两种至少基本上不含、更优选地本质上不含、甚至更优选地本质上完全不含、最佳地完全不含结合的多元酚化合物或其环氧化物,所述结合的多元酚化合物或其环氧化物在有效的体外人类雌激素受体试验(例如,MCF-7试验)中展示出的雌激素激动活性的程度高于双酚S在该试验中展示出的雌激素激动活性。

[0396] 实施方式39:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物或所述涂料组合物中的一种或所有两种至少基本上不含、更优选地本质上不含、甚至更优选地本质上完全不含、最佳地完全不含结合的多元酚化合物或其环氧化物,所述结合的多元酚化合物或其环氧化物在有效的体外人类雌激素受体试验(例如,MCF-7试验)中展示出的雌激素激动活性的程度高于4,4'-(丙烷-2,2-二基)双(2,6-二溴苯酚)在该试验中展示出的雌激素激动活性。

[0397] 实施方式40:任何在前实施方式所述的聚合物、涂料组合物、制品或方法,其中所述聚合物或所述涂料组合物中的一种或所有两种至少基本上不含、更优选地本质上不含、甚至更优选地本质上完全不含、最佳地完全不含结合的多元酚化合物或其环氧化物,所述结合的多元酚化合物或其环氧化物在有效的体外人类雌激素受体试验(例如,MCF-7试验)中展示出的雌激素激动活性的程度高于2,2-双(4-羟苯基)丙酸在该试验中展示出的雌激素激动活性。

[0398] 在一些实施方式中,其中每个所绘各个亚苯基均包含一个或两个邻位R¹基团(相对于所绘氧原子)的式(I)的链段和式(II)或(III)的化合物是优选的。下表例示了对于给定的亚苯基,一个或多个邻位R¹和R²(若存在的话)的一些非限制性组合。就R²的环位置(例如,邻位、间位、对位)而言,该表是非限制性的,但通常R²,若存在的话,将位于氧原子的对位。标注为“邻位A”和“邻位B”的列表示R¹基团存在于亚苯基的每个邻位(假设R²不位于邻位)。位置“A”或“B”可以是所绘氧原子的任一邻位。如果R²位于亚苯基的邻位,则“邻位B”列中所列出的基团不存在。通常,但并非必需的,给定的式(IA)的链段或式(IIA)或(IIIA)的化合物中的亚苯基相对于第二亚苯基是“对称的”,以使得相同的邻位基团(如邻位列“A”或“B”中所述)在每个环上位于相同的邻位。

[0399] 下表还旨在作为R¹或R²的实例以及R¹和R²的组合的实例的独立列表(不管R¹在相对于氧原子的邻位或是间位、特定亚苯基基团中是否存在其它R¹、或者对于两个亚苯基基团一个或多个R¹是否相同)。

	<u>邻位“A”</u>	<u>邻位“B”</u>	<u>R²</u>
	丁基	氢	2-亚丁基
	丁基	甲基	2-亚丁基
	丁基	乙基	2-亚丁基
	丁基	丙基	2-亚丁基
	丁基	异丙基	2-亚丁基
[0400]	丁基	丁基	2-亚丁基
	乙基	氢	2-亚丁基
	乙基	甲基	2-亚丁基
	乙基	乙基	2-亚丁基
	异丙基	氢	2-亚丁基
	异丙基	甲基	2-亚丁基
	异丙基	乙基	2-亚丁基

	<u>邻位“A”</u>	<u>邻位“B”</u>	<u>R²</u>
	异丙基	丙基	2-亚丁基
	异丙基	异丙基	2-亚丁基
	甲基	氢	2-亚丁基
	甲基	甲基	2-亚丁基
	丙基	氢	2-亚丁基
	丙基	甲基	2-亚丁基
	丙基	乙基	2-亚丁基
	丙基	丙基	2-亚丁基
	仲丁基	氢	2-亚丁基
	仲丁基	甲基	2-亚丁基
	仲丁基	乙基	2-亚丁基
[0401]	仲丁基	丙基	2-亚丁基
	仲丁基	异丙基	2-亚丁基
	仲丁基	丁基	2-亚丁基
	仲丁基	仲丁基	2-亚丁基
	叔丁基	氢	2-亚丁基
	叔丁基	甲基	2-亚丁基
	叔丁基	乙基	2-亚丁基
	叔丁基	丙基	2-亚丁基
	叔丁基	异丙基	2-亚丁基
	叔丁基	丁基	2-亚丁基
	叔丁基	仲丁基	2-亚丁基
	叔丁基	叔丁基	2-亚丁基
	丁基	氢	亚丁基

<u>邻位“A”</u>	<u>邻位“B”</u>	<u>R²</u>
丁基	甲基	亚丁基
丁基	乙基	亚丁基
丁基	丙基	亚丁基
丁基	异丙基	亚丁基
丁基	丁基	亚丁基
乙基	氢	亚丁基
乙基	甲基	亚丁基
乙基	乙基	亚丁基
异丙基	氢	亚丁基
异丙基	甲基	亚丁基
异丙基	乙基	亚丁基
[0402] 异丙基	丙基	亚丁基
	异丙基	亚丁基
甲基	氢	亚丁基
甲基	甲基	亚丁基
丙基	氢	亚丁基
丙基	甲基	亚丁基
丙基	乙基	亚丁基
丙基	丙基	亚丁基
仲丁基	氢	亚丁基
仲丁基	甲基	亚丁基
仲丁基	乙基	亚丁基
仲丁基	丙基	亚丁基
仲丁基	异丙基	亚丁基

	<u>邻位“A”</u>	<u>邻位“B”</u>	<u>R²</u>
	仲丁基	丁基	亚丁基
	仲丁基	仲丁基	亚丁基
	叔丁基	氢	亚丁基
	叔丁基	甲基	亚丁基
	叔丁基	乙基	亚丁基
	叔丁基	丙基	亚丁基
	叔丁基	异丙基	亚丁基
	叔丁基	丁基	亚丁基
	叔丁基	仲丁基	亚丁基
	叔丁基	叔丁基	亚丁基
	丁基	氢	亚乙基
[0403]	丁基	甲基	亚乙基
	丁基	乙基	亚乙基
	丁基	丙基	亚乙基
	丁基	异丙基	亚乙基
	丁基	丁基	亚乙基
	乙基	氢	亚乙基
	乙基	甲基	亚乙基
	乙基	乙基	亚乙基
	异丙基	氢	亚乙基
	异丙基	甲基	亚乙基
	异丙基	乙基	亚乙基
	异丙基	丙基	亚乙基
	异丙基	异丙基	亚乙基

<u>邻位“A”</u>	<u>邻位“B”</u>	<u>R²</u>
甲基	氢	亚乙基
甲基	甲基	亚乙基
丙基	氢	亚乙基
丙基	甲基	亚乙基
丙基	乙基	亚乙基
丙基	丙基	亚乙基
仲丁基	氢	亚乙基
仲丁基	甲基	亚乙基
仲丁基	乙基	亚乙基
仲丁基	丙基	亚乙基
仲丁基	异丙基	亚乙基
[0404] 仲丁基	丁基	亚乙基
仲丁基	仲丁基	亚乙基
叔丁基	氢	亚乙基
叔丁基	甲基	亚乙基
叔丁基	乙基	亚乙基
叔丁基	丙基	亚乙基
叔丁基	异丙基	亚乙基
叔丁基	丁基	亚乙基
叔丁基	仲丁基	亚乙基
叔丁基	叔丁基	亚乙基
丁基	氢	亚甲基
丁基	甲基	亚甲基
丁基	乙基	亚甲基

<u>邻位“A”</u>	<u>邻位“B”</u>	<u>R²</u>
丁基	丙基	亚甲基
丁基	异丙基	亚甲基
丁基	丁基	亚甲基
乙基	氢	亚甲基
乙基	甲基	亚甲基
乙基	乙基	亚甲基
异丙基	氢	亚甲基
异丙基	甲基	亚甲基
异丙基	乙基	亚甲基
异丙基	丙基	亚甲基
异丙基	异丙基	亚甲基
[0405]	甲基	亚甲基
	甲基	亚甲基
	丙基	亚甲基
	丙基	亚甲基
	丙基	亚甲基
	丙基	亚甲基
	仲丁基	亚甲基
	仲丁基	亚甲基
	仲丁基	亚甲基
	仲丁基	亚甲基
	仲丁基	亚甲基
	仲丁基	亚甲基
	仲丁基	亚甲基
	仲丁基	亚甲基
	仲丁基	亚甲基
	仲丁基	亚甲基

<u>邻位“A”</u>	<u>邻位“B”</u>	<u>R²</u>
叔丁基	氢	亚甲基
叔丁基	甲基	亚甲基
叔丁基	乙基	亚甲基
叔丁基	丙基	亚甲基
叔丁基	异丙基	亚甲基
叔丁基	丁基	亚甲基
叔丁基	仲丁基	亚甲基
叔丁基	叔丁基	亚甲基
丁基	氢	亚丙基
丁基	甲基	亚丙基
丁基	乙基	亚丙基
[0406]	丁基	亚丙基
	丁基	亚丙基
	丁基	亚丙基
	乙基	亚丙基
	乙基	亚丙基
	乙基	亚丙基
	异丙基	亚丙基
	异丙基	亚丙基
	异丙基	亚丙基
	异丙基	亚丙基
甲基	氢	亚丙基
甲基	甲基	亚丙基

<u>邻位“A”</u>	<u>邻位“B”</u>	<u>R²</u>
丙基	氢	亚丙基
丙基	甲基	亚丙基
丙基	乙基	亚丙基
丙基	丙基	亚丙基
仲丁基	氢	亚丙基
仲丁基	甲基	亚丙基
仲丁基	乙基	亚丙基
仲丁基	丙基	亚丙基
仲丁基	异丙基	亚丙基
仲丁基	丁基	亚丙基
仲丁基	仲丁基	亚丙基
[0407]	叔丁基	亚丙基
	叔丁基	亚丙基
	叔丁基	亚丙基
	叔丁基	亚丙基
	叔丁基	亚丙基
	叔丁基	亚丙基
	叔丁基	亚丙基
	叔丁基	亚丙基
	叔丁基	亚丙基
	叔丁基	亚丙基
丁基	氢	1-苯基亚乙基
丁基	甲基	1-苯基亚乙基
丁基	乙基	1-苯基亚乙基
丁基	丙基	1-苯基亚乙基

<u>邻位“A”</u>	<u>邻位“B”</u>	<u>R²</u>
丁基	异丙基	1-苯基亚乙基
丁基	丁基	1-苯基亚乙基
乙基	氢	1-苯基亚乙基
乙基	甲基	1-苯基亚乙基
乙基	乙基	1-苯基亚乙基
异丙基	氢	1-苯基亚乙基
异丙基	甲基	1-苯基亚乙基
异丙基	乙基	1-苯基亚乙基
异丙基	丙基	1-苯基亚乙基
异丙基	异丙基	1-苯基亚乙基
甲基	氢	1-苯基亚乙基
[0408] 甲基	甲基	1-苯基亚乙基
丙基	氢	1-苯基亚乙基
丙基	甲基	1-苯基亚乙基
丙基	乙基	1-苯基亚乙基
丙基	丙基	1-苯基亚乙基
仲丁基	氢	1-苯基亚乙基
仲丁基	甲基	1-苯基亚乙基
仲丁基	乙基	1-苯基亚乙基
仲丁基	丙基	1-苯基亚乙基
仲丁基	异丙基	1-苯基亚乙基
仲丁基	丁基	1-苯基亚乙基
仲丁基	仲丁基	1-苯基亚乙基
叔丁基	氢	1-苯基亚乙基

	<u>邻位“A”</u>	<u>邻位“B”</u>	<u>R²</u>
	叔丁基	甲基	1-苯基亚乙基
	叔丁基	乙基	1-苯基亚乙基
	叔丁基	丙基	1-苯基亚乙基
	叔丁基	异丙基	1-苯基亚乙基
	叔丁基	丁基	1-苯基亚乙基
	叔丁基	仲丁基	1-苯基亚乙基
	叔丁基	叔丁基	1-苯基亚乙基
	丁基	氢	二苯基亚甲基
	丁基	甲基	二苯基亚甲基
	丁基	乙基	二苯基亚甲基
	丁基	丙基	二苯基亚甲基
[0409]	丁基	异丙基	二苯基亚甲基
	丁基	丁基	二苯基亚甲基
	乙基	氢	二苯基亚甲基
	乙基	甲基	二苯基亚甲基
	乙基	乙基	二苯基亚甲基
	异丙基	氢	二苯基亚甲基
	异丙基	甲基	二苯基亚甲基
	异丙基	乙基	二苯基亚甲基
	异丙基	丙基	二苯基亚甲基
	异丙基	异丙基	二苯基亚甲基
	甲基	氢	二苯基亚甲基
	甲基	甲基	二苯基亚甲基
	丙基	氢	二苯基亚甲基

	<u>邻位“A”</u>	<u>邻位“B”</u>	<u>R²</u>
	丙基	甲基	二苯基亚甲基
	丙基	乙基	二苯基亚甲基
	丙基	丙基	二苯基亚甲基
	仲丁基	氢	二苯基亚甲基
	仲丁基	甲基	二苯基亚甲基
	仲丁基	乙基	二苯基亚甲基
	仲丁基	丙基	二苯基亚甲基
	仲丁基	异丙基	二苯基亚甲基
[0410]	仲丁基	丁基	二苯基亚甲基
	仲丁基	仲丁基	二苯基亚甲基
	叔丁基	氢	二苯基亚甲基
	叔丁基	甲基	二苯基亚甲基
	叔丁基	乙基	二苯基亚甲基
	叔丁基	丙基	二苯基亚甲基
	叔丁基	异丙基	二苯基亚甲基
	叔丁基	丁基	二苯基亚甲基
	叔丁基	仲丁基	二苯基亚甲基
	叔丁基	叔丁基	二苯基亚甲基

[0411] 测试方法

[0412] 除非另外指出,以下实施例中利用下述测试方法。

[0413] 差示扫描量热

[0414] 通过首先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 (DSC) 测试的样品。然后,将该板在Fisher Isotemp电烘箱中在300°F (149°C) 下烘烤20分钟来去除挥发性材料。在冷却至室温之后,从该板上刮下样品,称重到标准样品盘中,并利用标准DSC 加热-冷却-加热方法进行分析。将样品在-60°C下进行平衡,然后以每分钟20°C加热至200°C,冷却至-60°C,然后再次以每分钟20°C加热至200°C。由最后热循环的热谱计算玻璃化转变。在转变的拐点处测量玻璃化转变。

[0415] 粘附性

[0416] 进行粘附性测试以评估涂层是否粘附到经涂布的基材上。该粘附性测试根据ASTM D 3359-测试方法B,利用SCOTCH 610带(可得自Minnesota,Saint Paul的3M公司)进行。粘

附性通常被分为0-10的等级,其中等级10表示没有粘附性失效;等级9表示90%的涂层保持粘附,等级8表示80%的涂层保持粘附,以此类推。粘附等级10对于商业可行涂层来说通常是理想的。

[0417] 抗发白性

[0418] 抗发白性测量涂层抵抗各种溶液攻击的能力。通常,通过吸收到被涂膜中的水量来衡量发白。当膜吸水后,其通常变得不透明或看起来发白。发白通常以目测方式利用0-10的等级来衡量,其中等级10表示无发白且等级0表示膜完全变白。至少7的发白等级对商用可行的涂层来说通常是理想的,最佳的是9级或更高级。

[0419] 抗腐蚀性

[0420] 抗腐蚀性是涂层抵抗腐蚀性/酸性环境的能力的量度。通常,其利用0-10的等级来衡量。等级0表示膜完全被腐蚀,观察到膜的所有区域都起泡或发泡。等级10表示该涂层与其遭受腐蚀环境之前相比没有变化。

[0421] 耐污性

[0422] 耐污性是涂层抵抗介质污损能力的量度。其通常利用0-10的等级来衡量。等级0表示涂层完全被污染,其中膜的所有区域都观察到完全的颜色变化。等级10表示该涂层与其遭受污损环境之前相比没有变化。

[0423] 铅笔硬度

[0424] 该测试测量固化涂层的硬度。使用ASTM D3363来评估铅笔硬度,该测试对着金属颗粒进行。数据以膜破裂前的最后一次成功铅笔形式来报告。因此,例如,如果用2H铅笔测试时,涂层不破裂,但用3H铅笔进行测试时破裂,则报告涂层具有2H的铅笔硬度。

[0425] 金属暴露

[0426] 该项测试衡量了涂层当经受为生产所制备的制品(例如铆接饮料罐端)而必须的形成工艺时保持其完整性的能力。其是所形成的端盖中存在或不存在裂缝或破裂的量度。端盖通常被置于充满电解质溶液的杯子上。使杯子反转,从而将端盖的表面暴露于电解质溶液。然后测量通过该端盖的电流。如果制作后涂层保持完整(没有裂缝或破裂),那么最小的电流将通过该端盖。

[0427] 对于该评估而言,将完全转化的铆接的202个标准开口饮料罐端暴露于室温下的由在去离子水中的1重量%NaCl构成的电解质溶液中4秒。评估的涂层位于饮料罐端部的内表面上。利用得自Wilkens-Anderson Company,Chicago,Illinois的WACO Enamel Rater II测定金属暴露量,其中输出电压为6.3伏。报道所测定的电流,以毫安计。首先测试端盖的连贯性,之后端部经历煮沸的Dowfax洗涤剂溶液(在去离子水中0.19%,Dowfax 2A1产品可购自Dow Chemical)60分钟。冷却并干燥后,再次测量通过端部的电流的毫安数。

[0428] 按上述测试时,本发明的优选的涂层最初通过小于10毫安(mA),更优选小于5mA,最优选小于2mA,最佳小于1mA。Dowfax之后,优选的涂层给出小于20mA,更优选小于10mA,并且甚至更优选小于5mA的连贯性。

[0429] 耐溶剂性

[0430] 涂层的“固化”或交联程度被测定为对溶剂(诸如甲基乙基甲酮(MEK)(得自Exxon, Newark,NJ)的耐受性。这项测试如ASTM D 5402-93所述进行。报道了双向擦洗(即一个来回的运动)的次数。该测试通常被称为“抗MEK性”。

[0431] 初始金属暴露

[0432] 该测试方法测定在“内部喷雾”涂覆中未被喷雾涂层有效涂布的罐的内表面的量。通过使用电解质溶液(去离子水中1重量%的NaCl)进行该测定。通常使用高压无气喷雾来涂覆里面的“内部喷雾”涂层。通常使用以下膜重量:对于啤酒罐,为1.0msi;对于苏打水罐,为1.5msi;对于旨在用于包装“难以控制的”产品的罐,为2.2msi。典型的固化条件为在370°F(罐的中心圆顶上最高390°F)下至少烘烤30分钟。

[0433] 用这种电解质溶液填充经内部喷雾涂布的罐,并连接电探针接触罐外部(未涂布的,导电的)。将第二探针浸在罐内部中间的电解质溶液中。如果罐内部上方存在任何未涂布的金属,则电流在这两个探针之间通过并在LED显示器上显示出值。LED以毫安(mA)显示输送的电流。通过的电流与未被涂层有效覆盖的金属的量直接成正比。目标是在罐内部上方实现100%涂层覆盖率,这将导致LED读数为0.0mA。优选的“内部喷雾”涂层提供小于3mA的金属暴露值,更优选地小于2mA的金属暴露值,甚至更优选地小于1mA的金属暴露值。

[0434] 罐下落损害后的金属暴露

[0435] 罐下落损害抗性衡量了经涂布的食品或饮料罐经受模拟填充罐下落的条件后抗裂的能力。如先前在初始金属暴露部分中所述,通过使电流通过电解质溶液来测量裂缝的存在。用电解质溶液(去离子水中1重量%的NaCl)填充内部涂布有待检测的涂层的食品或饮料罐并记录初始金属暴露。移除电解质溶液,然后用常温自来水填充罐。对于两件式“内部喷雾”罐,可以使用在初始金属暴露测试中所述的膜重量。

[0436] 使不含“顶部”罐端的填充罐罐底向下通过内直径为2.875英寸的柱形管下落到撞击楔形物(例如,向上呈45°角的斜面)上。撞击楔形物相对于管被放置为使得在罐底端接触侧壁的边缘区域(通常被称为饮料罐的“凸边(chime)”)中形成凹痕。使罐从24英寸的高度(如在罐底和撞击楔形物上的撞击点之间测量的)落下。然后使罐旋转180°并重复上述过程。然后移除罐中的水并如上文所述再次测量金属暴露。如果涂层没有损伤,则将会观察到电流(mA)相对于初始金属暴露值没有变化。通常,记录至少5个容器样本的平均值。报告下落前的金属暴露结果和下落后的金属暴露结果二者。毫安值越低,则涂层对下落损害的抗性越好。罐下落损害测试后,优选的涂层提供小于3.5mA的金属暴露值,更优选地小于2.5mA的金属暴露值,甚至更优选地小于1.5mA的金属暴露值。

实施例

[0437] 提供如下实施例协助对本发明的理解,但这些实施例并不构成对本发明范围的限制。除非另有声明,所有份和百分比都以重量计。通过如下所示的测试评估所列结构:

[0438] 实施例1:邻位取代的二元酚的二环氧化物

[0439] 样本I:4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)的二缩水甘油醚

[0440] 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)(500克,1.076摩尔,从Albemarle Corporation得到)在无水二甲基甲酰胺(1.5升)的溶液被冷却到-10°C,并在-10到-5°C下滴加叔戊醇钠(374克,3.23摩尔)在无水二甲基甲酰胺(1.5升)的溶液。在-10°C下搅拌混合物30分钟。通过滴液漏斗在-10到-5°C下加入表氯醇(1.9升,24.2摩尔)。将溶液温热至室温并在75到82°C下加热16小时。冷却至环境温度之后,将混合物加入冷的自来水(12升)。将乙酸乙酯(5升)加入混合物中,搅拌10分钟并分离。用额外的乙酸乙酯(3升)再次萃取水层。用

盐水 (2x 6升) 洗涤合并的乙酸乙酯萃取物两次, 用无水硫酸钠 (600克) 干燥, 并过滤。在降低的压力下除去溶剂, 得到887克粗制产品 (紫色的油)。将粗制产品溶于甲苯 (600毫升) 并通过硅胶垫 (1.4千克), 用甲苯和庚烷的混合物 (8份甲苯与2份庚烷) 洗脱。将含有产品的部分合并, 并在降低的压力下蒸发。产品大部分是所需的二环氧化物 (756克, 黄色的油, 及时结晶), 存在一些单环氧化物。将纯化的材料 (756克) 在70℃下溶于2-丙醇 (2.3升), 并冷却至室温一整夜。将烧瓶放在冰水浴中3小时, 过滤, 并且用冷的2-丙醇 (3x 400毫升) 洗涤固体三遍。所得到的固体在高真空、环境温度下干燥, 以得到最终的产品, 为白色固体 (371克, HPLC纯度为95.2%, 产率为60%)。最终产品的环氧值为0.367当量/100克。使用合适的基因毒性试验 (例如Ames II试验) 测试所得到的4,4'-亚甲基双 (2,6-二叔丁基苯酚) 的二缩水甘油醚, 发现了其是非基因毒性的。

[0441] 样本II:4,4'-亚丁基双 (2-叔丁基-5-甲基苯酚) 的二缩水甘油醚

[0442] 通过使表氯醇与4,4'-亚丁基双 (2-叔丁基-5-甲基苯酚) 反应制备20克批量的4,4'-亚丁基双 (2-叔丁基-5-甲基苯酚) 的二缩水甘油醚。需要多个纯化步骤, 以得到合适的纯化产品。经纯化的产品表现出的环氧值为0.402当量/100克。使用合适的基因毒性试验 (例如Ames II试验) 测试所得到的4,4'-亚丁基双 (2-叔丁基-5-甲基苯酚) 的二缩水甘油醚, 发现了其是非基因毒性的。

[0443] 样本III:4,4'-亚甲基双 (2,6-二甲基苯酚) 的二缩水甘油醚

[0444] 在油浴中在80℃下加热4,4'-亚甲基双 (2,6-二甲基苯酚) (32克, 0.125摩尔)、表氯醇 (140毫升, 1.79摩尔) 和2-丙醇 (150毫升)。在5分钟内分批加入在水 (20毫升) 中的氢氧化钠 (12.5克, 0.313摩尔)。紫色溶液在80℃下加热2小时。将混合物冷却到室温, 过滤并在旋转蒸发器中在约30-40℃的温度下浓缩。剩余的油与二氯甲烷 (50毫升) 和庚烷 (100毫升) 混合, 并在环境温度下搅拌30分钟。通过过滤除去盐, 并在旋转蒸发器中在约30-40℃下浓缩滤液。剩余的油在高真空在环境温度下干燥, 直到得到恒定的重量。粗制的产品从甲醇 (250毫升) 中结晶两次, 并在高真空在环境温度下干燥, 直到得到恒定的重量。实验产生的4,4'-亚甲基双 (2,6-二甲基苯酚) 的二缩水甘油醚 (28克, 产率为60%) 是白色固体。环氧值为0.543当量/100克。

[0445] 实施例2:二元酚加合物

[0446] 样本I:1摩尔4,8-双 (羟甲基) 三环 [5.2.1.0] 癸烷与2摩尔3-羟基苯甲酸的二元酚加合物

[0447] 向装有机械搅拌器、在Dean-Stark Trap顶部的水冷冷凝器、和连接到加热控制装置和加热罩的热电偶的四口圆底烧瓶添加249.24份三环癸烷二甲醇或“TCDM” (来自OXEA)、350.76份3-羟基苯甲酸 (来自Aldrich) 和0.6份聚合催化剂。开始搅拌和加热4小时, 直到批料达到230℃。该批料在230℃下加热4个多小时, 在该时刻收集约43份水, 酸值为2.0mg KOH/gram。此刻, 停止加热直到批料达到120℃; 在此同时将批料排出。该物质在室温下是固体, 可以破碎。

[0448] 样本II:1摩尔4,8-双 (羟甲基) 三环 [5.2.1.0] 癸烷与2摩尔4-羟基苯基乙酸的二元酚加合物

[0449] 向装有机械搅拌器、在Dean-Stark Trap顶部的水冷冷凝器、和连接到加热控制装置和加热罩的热电偶的四口圆底烧瓶添加235.3份TCDM (来自OXEA)、364.7份4-羟基苯基酸

(4-hydroxy phenyl acid) (来自Aceto) 和0.65份聚合催化剂。开始搅拌和加热7小时,直到批料达到230℃。该批料在230℃下加热8个多小时,在该时刻收集约40份水,酸值为1.8mg KOH/gram。此刻,停止加热直到批料达到120℃;与此同时将批料排出。该物质在室温下是粘性的半固体。

[0450] 样本III:1摩尔1,4-环己烷二甲醇 (CHDM) 与2摩尔3-羟基苯甲酸的二元酚加合物

[0451] 向装有机械搅拌器、在Dean-Stark Trap顶部的水冷冷凝器、和连接到加热控制装置和加热罩的热电偶的四口圆底烧瓶添加228.6份CHDM-90产品(在水中的90%环己烷二甲醇,来自Eastman)、394.2份3-羟基苯甲酸(来自Aceto)和0.6份聚合催化剂。开始搅拌和加热4小时,直到批料达到230℃。该批料在230℃下加热8个多小时,在该时刻收集约70份水,酸值为1.6mg KOH/gram。此刻,停止加热直到批料达到120℃;在此同时将批料排出。该物质在室温下是固体,可以破碎。

[0452] 样本IV:1摩尔1,4-环己烷二甲醇 (CHDM) 与2摩尔4-羟基苯基乙酸的二元酚加合物

[0453] 向装有机械搅拌器、在Dean-Stark Trap顶部的水冷冷凝器、和连接到加热控制装置和加热罩的热电偶的四口圆底烧瓶添加214.3份CHDM-90产品、407.1份4-羟基苯基乙酸(来自Aceto)和0.6份聚合催化剂。开始搅拌和加热4小时,直到批料达到230℃。该批料在230℃下加热6个多小时,在该时刻收集约65份水,酸值为3.0mg KOH/gram。此刻,停止加热直到批料达到120℃;在此同时将批料排出。该物质在室温下是固体,可以破碎。

[0454] 实施例3:聚醚聚合物

[0455] 如下面的表1所示,通过采用实施例2的各种二元酚升级实施例1的各种二环氧化物(表1中的“DGE”)来制备15种不同的聚醚聚合物(即,样本1到15)。

[0456] 使用下面的一般过程来制备表1的样本1-15的各种聚醚聚合物:向安装有机械搅拌器、水冷冷凝器、和连接到加热控制装置和加热套上的热电偶的4口圆底烧瓶中添加特定量的实施例1的二环氧化物、特定量的实施例2的二元酚或对苯二酚、0.1%份CATALYST 1201聚合催化剂(来自Shell)和一定量的甲基异丁基甲酮(来自Ashland),以获得95重量%固体的批料。开始并持续进行搅拌和加热,直到批料变得均匀并达到表1所示的温度。批料在该温度下保持直到达到目标环氧值(“EV”)。此刻,停止加热,缓慢加入环己酮(来自Ashland)直到实现表1所示的固体重量百分比(或者是非挥发性物质的重量百分比)。当温度低于70℃时,将批料排出。如下面的表1所示,样本1-10的所有聚合物表现出良好的分子量构建和高Tg。

[0457] 上述方法也可以使用实施例1的二环氧化物、样本II、III和IV来用于配制聚醚聚合物。

[0458] 表1

[0459]

样本	Ex. 1 DGE	重量份	二元酚	重量份	反应温度 (°C)	目标 EV	Act. EV	NV**	Mn	Mw	Tg (°C)
1	样本 I	45.3	实施例 2, 样本 I	29.7	120	0.036	0.036	45.6	4280	10780	91
2	样本 I	44.3	实施例 2, 样本 II	30.7	120	0.036	0.034	41.7	4240	15680	82
3	样本 I	47.4	实施例 2, 样本 III	27.6	120	0.036	0.032	40.4	5200	15330	94
4	样本 I	46.2	实施例 2, 样本 IV	28.8	120	0.036	0.034	43.3	5560	17800	82
5	样本 I	46	实施例 2, 样本 III	29	120	0.02	0.18	30.9	7380	29540	99
6	样本 I	45.2	实施例 2, 样本 III	29.8	120	0.01	0.007	31.2	5870	28620	97
7	样本 I	145.4	实施例 2, 样本 IV	94.6	120	0.032	0.032	42.8	5230	14970	80

[0460]

8	样本 I	142.3	实施例 2, 样本 IV	97.7	120	0.021	0.021	41.9	6460	26900	82
9	样本 I	203	HQ*	36.96	160	0.032	0.032	40.8	4700	10650	100
10	样本 I	201.8	HQ*	38.2	160	0.021	0.019	40.4	6100	14280	105
11	样本 II	339.2	HQ*	60.8	160	0.028	0.029	40.8	5700	13280	98
12	样本 II	244.5	实施例 2, 样本 IV	155.5	130	0.028	0.027	41.0	3800	8320	82
13	样本 II	250.8	实施例 2, 样本 III	149.2	130	0.028	0.028	40.8	6130	17570	91
14	样本 III	63.2	HQ*	16.8	160	0.035	0.033	39.3	5400	12900	95
15	样本 III	41.9	实施例 2, 样本 III	38.1	130	0.029	0.023	42.2	7600	48900	90

[0461] *HQ代表对苯二酚。

[0462] **NV代表非挥发性物质的重量%。

[0463] 实施例4:涂料组合物

[0464] 用环己酮将实施例3的样本2和实施例3的样本4的聚醚聚合物稀释至35%的非挥发含量。然后,先后添加20重量% (固体对固体) 的酚醛交联剂和以10%的在丁醇中的溶液形式添加的0.1重量% (固体对固体) 的H₃PO₄。由此,提供两种酸催化的80/20聚醚/酚醛树脂配制品。使用实施例3,样本2配制的涂料组合物在本文中被称作实施例4,样本1,而使用实施例3,样本4配制的涂料组合物在本文中被称作实施例4,样本2。

[0465] 实施例5:经涂布的基材

[0466] 将上面的两种涂料组合物、以及工业标准BPA-基聚醚涂料组合物分别涂覆到75#镀锡铁皮(ETP)和无锡钢(TFS)二者上。涂层用适当尺寸的线棒下刮,获得了具有4.5-5.0毫克/平方英寸(msi)的干膜厚度的涂层。将被涂金属样品在燃气烘箱中在403°F (~206°C) 下烘烤12分钟。202个清洁的罐端由所得被涂板形成。在各个罐端未涂侧的中心上施加14英寸-磅的反向冲击。该罐端被浸没到具有180°F (82°C) 的初始温度的两种不同的侵略性食品(即,表2中的侵略性食品1和2)中并储存在120°F (~49°C) 下两周。两周后,将罐端从食品中取出,用水冲洗并评价粘附性、腐蚀性、耐污性和发白性。结果示于下表2中。实施例4的涂料

组合物表现出等于或好于工业标准环氧涂料的涂料性质。

[0467] 表2

涂料组合物	商业对照	实施例 4, 样本 1	实施例 4, 样本 2
ETP			
侵略性食品 1			
粘附/发白	10/10	10/10	10/10
污染/腐蚀	10/10	10/10	10/10
侵略性食品 2			
粘附/发白	10/10	10/10	10/10
污染/腐蚀	10/10	10/10	10/10
TFS			
侵略性食品 1			
粘附/发白	10/10	10/10	10/10
污染/腐蚀	10/10	10/10	10/10
侵略性食品 2			
粘附/发白	10/10	10/10	10/10
污染/腐蚀	10/9	10/10	10/10

[0469] 实施例6:水分散的聚醚聚合物

[0470] 样本1:

[0471] 向装有机械搅拌器、保持氮气层的氮气入口、水冷冷凝器、和连接到加热控制装置和加热罩的热电偶的四口圆底烧瓶添加65.34份实施例1, 样本III的二环氧化物(即, 4, 4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)的二缩水甘油醚)、17.61份对苯二酚、0.054份CATALYST 1201催化剂(来自Shell)、0.305份山梨酸和1.96份乙基卡必醇。混合物被加热搅拌至125℃, 放热至152℃, 然后在155℃下加热4小时直到环氧值为0.025当量/100克。然后, 使用根据U.S.Pat.No.5,830,952的教导的苯乙烯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸和甲基丙烯酸的混合物来制备水分散的聚合物, 其中使用上述聚醚聚合物代替U.S.Pat.No.5,830,952中所教导的聚醚聚合物。水分散的聚合物产生非挥发含量为约40%并且酸值为15-45mg KOH/克的水基分散体。

[0472] 以与市售的基于BPA和BADGE的环氧聚合物相同方式将树脂配制成水性漆, 在镀铬处理过的铝基板上在465°F (241℃) 下烘烤60秒至7msi的干膜厚度。包含实施例6, 样本1树脂的固化涂层的性质与市售的环氧对照涂层相似。下面的表3示出了相对于对照涂层, 实施例6, 样本1的一些涂层性质。

[0473] 表3

涂层	金属暴露 (毫安)		去离子水蒸煮		MEK 双向 擦洗	铅笔硬 度
	煮 沸 的 Dowfax 之 前	煮沸的 Dowfax 之后	发 白 (W/V)*	粘 附 性 (W/V)*		
[0474] BADGE/BPA 对照	0.2	0.9	10/10	10/10	20-50	4H
实施例 6, 样本 1	0.1	3.1	10/10	10/10	20-50	3H

[0475] *将被涂的铝条置于装有去离子水的高压锅,并在250°F (121°C) 下处理90分钟。之后,对被涂的条浸在液体的区域(“W”)和条在蒸汽相的区域(“V”)进行抗发白性和粘附性的评级。

[0476] 样本2:

[0477] 向装有机械搅拌器、保持氮气层的氮气入口、水冷冷凝器、连接到加热控制装置和加热罩的热电偶的四口圆底烧瓶添加59.96份实施例1,样本II的二环氧化物(即,4,4'-亚甲基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)的二缩水甘油醚)、39.8份实施例2,样本3的CHDM和3-HBA二元酚加合物、0.08份CATALYST 1201催化剂、和2.22份二甲苯。该混合物被搅拌并加热至130°C,并保持3小时,在该时刻环氧值为0.034当量/100克。加入25.05份丁基溶纤剂,随后加入10.53份伯戊醇和14.47份正丁醇,同时温度稳定在120°C。随后加入甲基丙烯酸、苯乙烯和过氧化苯甲酰的预混物,同时保持温度。在添加结束时,用丁基溶纤剂冲洗添加装置。在加料结束时,在温度保持2小时之后,加入去离子水,并使温度稳定在90°C。随时间加入室温下的去离子水和二甲基乙醇胺的预混物,并保持该批料,随后加入去离子水。所得到的水基分散体的非挥发含量为约20%,并且酸值为80-120mg KOH/克。

[0478] 通过混合实施例6,样本2的水基树脂与由适当量的酚基酚醛树脂、叔丁基酚基酚醛树脂和有机溶剂组成的溶液来制备漆。随后加入额外稀释的有机溶剂和去离子水,得到#4福特杯粘度为20秒且非挥发含量为约20%的喷涂料。将该水基漆喷在薄壁拉伸ETP食品罐的内部,并在425°F (218°C) 下烘烤3.5分钟,得到干膜重量为275毫克/罐的固化的涂层。与类似的BADGE/BPA基对照涂层的测试相比,使用实施例6,样本2配制的涂料的涂层性质是类似的,包括耐腐蚀性。

[0479] 实施例7-用对苯二酚改进的二缩水甘油醚来制备固体树脂

[0480] 向装有机械搅拌器、热电偶、氮气入口和真空出口的反应烧瓶加入900.0份实施例1,样本II的二缩水甘油醚(滴定的环氧值为0.376(环氧化物当量重量=266)(3.383当量))。内含物在氮气层下缓慢加热直到完全熔化,然后开始搅拌并加入0.80份乙基三苯基碘化磷催化剂,随后加入124.0份对苯二酚(2.252当量)。在约为50torr的降低的压力(从而降低残留水汽或其他挥发物的水平)下继续加热至130°C的温度,然后在大气压下继续加热。当温度达到140°C时,停止外部加热,并且反应允许放热。在约25分钟的时间内,反应温度增加到峰值放热温度181°C。内含物在180°C下再保持90分钟,然后排放到浅的铝盘上,并且冷却以形成易碎的固体。产物的滴定环氧化物当量重量为952(理论目标=907),熔融粘度为19.3P(150°C,900RPM,Brookfield CAP 2000)。

[0481] 实施例8-环己烷二甲醇的双(3-羟基苯甲酸酯)的制备

[0482] 向装有机械搅拌器、热电偶、氮气入口和在回流冷凝器下的Dean-Stark接收器的

反应烧瓶加入259.6份1,4-环己烷二甲醇(CHDM,1.8mol)。在氮气层下开始搅拌,相继加入497.2份3-羟基苯甲酸(3.6mol)、3.4份对甲苯磺酸一水合物(0.018mol)和200份二甲苯。内含物在回流下逐渐加热,并且收集Dean-Stark接收器中下层的酯化的水。在145-150℃下约12小时之后,已经收集约94%的理论量的水,停止在接收器中接收额外的水。在环境压力下除去大量二甲苯,然后逐步施加真空,同时产物保持为150℃。在约50torr下仅观察到少量的挥发性物质的形成时,将产物排放到浅的铝盘上,并且冷却至环境温度。

[0483] 实施例9-用CHDM的双(3-羟基苯甲酸酯)改进的二缩水甘油醚来制备固体树脂

[0484] 向装有机械搅拌器、热电偶、氮气入口和真空出口的反应烧瓶加入750.0份实施例1,样本II所述的二缩水甘油醚(滴定的环氧值为0.376(环氧化物当量重量=266)(2.819环氧化物当量)),随后加入315.0份CHDM的双(3-羟基苯甲酸酯)(根据实施例8的方法制备)(计算的理论酚醛当量重量为192.2)(1.639当量)和1.30份乙基三苯基碘化磷催化剂。内含物在氮气层下缓慢加热直到在约90℃下完全熔化,然后开始搅拌并且压力降低至约50torr,从而除去残留的挥发物。继续加热至140℃的温度,在该时刻停止外部加热。反应允许放热,并且一旦温度145℃便打破真空。放热在约30分钟的时间内继续,至158℃的峰值温度。温度设定的点增大到160℃,产物在排出之前再保持2小时。最终产物的滴定环氧化物当量重量为1016(理论目标=903),熔融粘度为39.0P(150℃,900RPM,Brookfield CAP 2000)。

[0485] 实施例10-12-粉末涂料的制备

[0486] 使用高强度桨式混合器(Reos Inc.,Cleveland,Ohio)均以每分钟1000转(“RPM”)的速度将实施例7和9的固体树脂粉碎10秒的两个周期直至形成更小的薄片大小。然后将树脂与表4所列的额外的成分组合。实施例10中所示的组合是基于常规市售的BPA基环氧树脂的对比例。表4中的所有量都以重量份表示。

[0487] 表4

[0488]	成分	对比例 10	实施例 11	实施例 12
[0489]	Epon 2004	900.0		
	用实施例 7 改进的环氧		900.0	
	用实施例 9 改进的环氧			900.0
	DYHARD 100S	27.0	27.0	27.0
	2-甲基咪唑	2.0	2.0	2.0
	ESCAT 60	10.0	10.0	10.0
	RESIFLOW PF-67	13.0	13.0	13.0
	R2899 Red Iron Oxide	42.0	42.0	42.0
	VANSIL W-20	325.0	325.0	325.0

[0490] 下面提供了对表4所含的某些成分的进一步解释。EPON 2004是传统的BPA基环氧树脂,来自Hexion,Columbus,OH.Dyhard 100S是用硅石干流动剂处理的微粒级双氰胺,来自Alzchem,Trostberg,Germany.Dyhard MI是2-甲基咪唑的微粒化形式,来自Alzchem。

Resiflow PF-67是聚丙烯酸酯流动控制剂,来自Estron Chemical,Calvert City,KY。Escat 60是在硅石载体上的烷基咪唑,来自Estron chemical,Calvert City,KY。R2899 Red Iron Oxide得自Rockwood Pigments,Beltsville,MD。Vansil W-20是硅灰石颜料,来自R.T.Vanderbilt Company,Norwalk,CT。

[0491] 表4中的各成分可以在Reos高强度桨式混合器中均以约1000RPM的转速干混10秒的2个周期。干混之后,样品在以约200RPM操作、区1的温度设定为90℃且区2的温度设定为110℃的Coperion ZSK-30挤出机进行挤出。挤出物通过冷却辊排出,并且所得到的固体薄片在Mikropul Bantam实验室用磨粉机中研磨,然后通过94目筛过筛。

[0492] 最终的粉末涂料的样品以约70千伏静电喷涂到0.5mm厚的冷轧钢板上,并在220℃下烘烤30分钟。膜性质如下面的表5所示。抗冲击性的测试方法可以在ASTM D2794中找到。

[0493] 表5

[0494]	测试	对比例 10	实施例 11	实施例 12
	粘附性	9	9	10
[0495]	铅笔硬度	3H	3H	3H
	抗冲击性(直接)	80 英寸-磅	80 英寸-磅	80 英寸-磅
	耐溶剂性(MEK 双向擦洗)	50	20	50

[0496] 实施例13:粉末涂料组合物

[0497] 重复实施例10-12所述的粉末涂料,不同之处在于双氰胺增大到36份并且用三苯基膦代替所述加速剂。

[0498] 实施例14:粉末涂料组合物

[0499] 重复实施例10-12所述的粉末涂料,不同之处在于双氰胺增大到36份并且用Curezol C17Z加速剂(来自Air Products,Allentown,PA)代替所述加速剂。

[0500] 实施例15:合成4,4'-(1,4-亚苯基双(丙烷-2,2-二基))二酚的二缩水甘油醚和源于其的聚醚聚合物

[0501] 将4,4'-(1,4-亚苯基双(丙烷-2,2-二基))二酚(51.3g,0.125mol)、表氯醇(140ml,1.79mol)和2-丙醇(150ml)在油浴中加热至80℃。经5分钟,分批加入在水(20ml)中的氢氧化钠(12.5g,0.313mol)。在80℃下,将溶液加热2小时。将混合物冷却至室温、过滤,然后在旋转蒸发仪中在约30-40℃的温度下浓缩。将剩余的油与二氯甲烷(50ml)和庚烷(100ml)混合,然后在环境温度下搅拌30分钟。通过过滤除去盐,然后在旋转蒸发仪中在约30-40℃的温度下浓缩滤液。在环境温度下高真空干燥剩余的油,直至获得恒重。本实验被认为产生了4,4'-(1,4-亚苯基双(丙烷-2,2-二基))二酚的二缩水甘油醚(34g,产率为60%)。环氧值被预期是约0.44当量/100g。

[0502] 向装有机机械搅拌器、用于维持氮气层的氮入口、水冷式冷凝器以及与加热控制装置和加热罩相连接的热电偶的4-口圆底烧瓶中加入30份4,4'-(1,4-亚苯基双(丙烷-2,2-二基))二酚的二缩水甘油醚、20.7份4,4'-(1,4-亚苯基双(丙烷-2,2-二基))二酚(或者,作为一种选择,合适量的任何其它升级二元酚(例如对苯二酚))、0.05份聚合催化剂和2.66份甲基异丁基甲酮。边搅拌边将这种混合物加热至125℃,使其放热,然后在160℃下将其加热

3小时直至环氧值为0.032当量/100g。此时,向混合物中加入48份环己酮,同时将混合物冷却至70℃。该批次出料,得到非挥发性含量为50%且环氧值为0.030当量/100g的溶剂基聚合物。

[0503] 可以依照本文所包括的方法和材料,使用由此得到的聚醚聚合物配制包装涂料组合物。

[0504] 实施例15a:用1-氮杂双环[2.2.2]辛烷催化剂改进的4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚) DGE和4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)来制备树脂

[0505] 向装有机械搅拌器、氮气入口、与加热控制装置相连接的热电偶和水冷式冷凝器的烧瓶加入126.29份4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)二缩水甘油醚("DGE") (环氧值=0.502)、73.71份4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)、0.2份1-氮杂双环[2.2.2]辛烷和6.19份甲基异丁基甲酮。边搅拌边将这种混合物加热至125℃,此时其变得均匀并溶解。使该批料放热至约159℃,此时将其加热至160℃并保持共3小时。使该批料的温度升高至170℃并维持7.5小时。此时的环氧值被测定为0.032。当该批料被冷却至室温后,用250份环己酮对其进行稀释。固含量被测定为43.3%,环氧值为0.030当量/100g。

[0506] 实施例15b:用1,5,7-三氮杂双环(4.4.0)癸-5-烯催化剂改进的4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)-DGE和4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)来制备树脂

[0507] 向装有机械搅拌器、氮气入口、与加热控制装置相连接的热电偶和水冷式冷凝器的烧瓶加入126.29份4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)-DGE (环氧值=0.502)、73.71份4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)、0.2份1,5,7-三氮杂双环(4.4.0)癸-5-烯和6.19份甲基异丁基甲酮。边搅拌边将这种混合物加热至130℃,此时其变得均匀并溶解。使该批料放热至约181℃,此时使其冷却至170℃并保持共4.5小时。当该批料被冷却至室温后,用226.9份环己酮对其进行稀释。固含量被测定为38.6%,环氧值为0.019eq/100g。

[0508] 对比例15c:用1,2,2,6,6-五甲基哌啶催化剂改进的4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)-DGE和4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)来制备树脂

[0509] 向装有机械搅拌器、氮气入口、与加热控制装置相连接的热电偶和水冷式冷凝器的烧瓶加入126.29份4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)-DGE (环氧值=0.502)、73.71份4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)、0.2份1,2,2,6,6-五甲基哌啶和6.19份甲基异丁基甲酮。边搅拌边将这种混合物加热至130℃,此时其变得均匀并溶解。使该批料放热至约145℃,此时将其加热至170℃并保持共1.25小时。在这段时间期间粘度没有增加,这指示发生了极少聚合。加入另一剂量(shot)的催化剂并加热该批料另外5小时,没有观察到粘度增加。

[0510] 对比例15d:用1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷催化剂改进的4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)-DGE和4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)来制备树脂

[0511] 向装有机械搅拌器、氮气入口、与加热控制装置相连接的热电偶和水冷式冷凝器的烧瓶加入126.29份4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)-DGE (环氧值=0.502)、73.71份4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)、0.2份1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷和6.19份甲基异丁基甲酮。边搅拌边将这种混合物加热至130℃,此时其是均匀的和溶解的。将该批料加热至150-170℃持续6小时。在这段时间期间粘度没有增加,这指示发生了极少聚合。

[0512] 实施例15e:用DBN催化剂改进的4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)-DGE和4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)来制备树脂

[0513] 向装有机械搅拌器、氮气入口、与加热控制装置相连接的热电偶和水冷式冷凝器的烧瓶加入178.46份4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)-DGE(环氧值=0.498)、113.50份4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)、0.43份DBN催化剂和20.43份甲基异丁基甲酮。边搅拌边将这种混合物加热至125℃,直至其变得均匀并溶解,然后使其放热至约172℃,此时将该批料加热至160℃并保持共10小时。当该批料被冷却至室温后,用31.27份环己酮、226.34份甲苯和226.34份甲基乙基甲酮对其进行稀释。固含量被测定为37.0%,环氧值为0.017当量/100g。

[0514] 实施例15f:用DBU催化剂改进的4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)-DGE和4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)来制备树脂

[0515] 向装有机械搅拌器、氮气入口、与加热控制装置相连接的热电偶和水冷式冷凝器的烧瓶加入126.29份4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)-DGE(环氧值=0.502)、73.71份4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)、0.2份DBU催化剂和6.19份甲基异丁基甲酮。边搅拌边将这种混合物加热至125℃,直至其变得均匀并溶解,然后使其放热至约159℃,此时将该批料加热至160℃并保持共3小时。使该批料的温度升高至170℃并维持7.5小时。当该批料被冷却至室温后,用250份环己酮对其进行稀释。

[0516] 实施例16A-G:使用各种材料来制备树脂

[0517] 将下列DGE低聚物和二酚装载在玻璃容器中并加热至140℃以熔化。一旦混合物变成清澈的液体,便加入催化剂。然后,将混合物缓慢加热至190℃。将混合物维持在190℃直至达到目标WPE,然后冷却并稀释。下表16A和16B中示出了使用的成分和结果。

表 16A

[0518]

	Ex. 16A	Ex. 16B	Ex. 16C	Ex. 16D
DGE 低聚物	TCFDGE	BUDGE VA015	TCFDGE	BUDGE VA015
二酚	Lowinox 44B25	Lowinox 44B25	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲 基苯酚)	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲 基苯酚)
催化剂	DBN	DBN	DBN	DBN
基于固体的催化 剂 %,	0,5%	0,5%	0,5%	0,6%
目标 WPE (g/mol)	2200	2199	2206	2197
合成 T°	190°C	190°C	190°C	190°C
合成 NVC	100%	100%	100%	100%
理论 NVC	60%	58%	60%	60%
最终规格				
NVM (30'@180°C)	60,2%	57,7%	60,2%	60,3%
Noury 25°C (P)	106	78	132	208
WPE (g/mol)	2335	2268	2178	2391
Mn (g/mol)	2762	2401	2987	2619
Mw (g/mol)	6927	6097	6588	6209

[0519]

多分散性	2,508	2,539	2,206	2,205
基于液体的游离 二酚	0,70%	0,80%	0,19%	0,56%

[0520] TCFDGE=4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)

[0521] BUDGE VA015=4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)的二缩水甘油醚

[0522] Lowinox 44B25=4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)

[0523]

表 16 B			
	Ex. 16E	Ex. 16F	Ex. 16G
日期	04/12/2012	05/12/2012	13/12/2012
DGE 低聚物	MBDDGE	MBDDGE	MBDDGE
二酚	MBD	MBD	MBD
催化剂	DBN	DBN	DBN
基于固体的催 化剂%	0,5%	0,1%	0,2%
目标 WPE (g/mol)	2201	2201	3500
合成 T°	190°C	190°C	190°C
合成 NVC	100%	100%	100%
理论 NVC	50%	50%	50%
最终规格			
NVM (30'@180°C)	51,2%	50,9%	50,7%
Noury 25°C (P)	414	75	307
WPE (g/mol)	2948	2251	3664
Mn (g/mol)	7463	5773	4659
Mw (g/mol)	17473	13727	9854
多分散性	2,341	2,378	2,115

[0524] MBD=4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)

[0525] MBDDGE=4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)的二缩水甘油醚

[0526] 对比例17

[0527] 向装有机械搅拌器、氮气入口、与加热控制装置相连接的热电偶和水冷式冷凝器的烧瓶加入15.656份4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)-DGE、9.344份4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)、0.025份催化剂1201(乙基三苯基碘化磷)和1.325份甲基异丁基甲酮。边搅拌边将这种混合物加热至130°C,此时其是均匀的和溶解的。使该批料放热至约145°C,此时将其加热至160°C并保持共25小时。此时环氧值被测定为0.073当量/100g。目标是环氧值为0.034。就处理时间和获得目标环氧值而言,用于二缩水甘油醚和二酚的聚合的这种相对标准方法是不成功的。

[0528] 实施例18:制备聚醚树脂

[0529] 准备下列装料:

[0530] 4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚):366.57g,1.43mols

[0531] NaOH:75.60g,1.89mols

[0532] 表氯醇:152.15g,1.64mols。

[0533] 向装有搅拌器、温度计和冷凝器的3L烧瓶中加入装入760g水、75.60g NaOH和366.57g 4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)。在50℃下搅拌几分钟后,向反应混合物中加入152.15g表氯醇与45.6g solvesso-100的混合物。利用反应放热和外热的组合,经25分钟使反应温度达到95℃。然后将反应保持在95-100℃之间持续另外60分钟。

[0534] 从产物中滗析出母液,然后向烧瓶中引入热水以洗涤taffy树脂。在90℃下连续搅拌混合物,并滗析出洗涤水。继续洗涤直至检测到滗析水为中性且不含盐。

[0535] 为了从釜中尽可能多地移出水,然后在120℃下在真空中干燥树脂。之后将热的树脂产物倒入盘状器皿中冷却。

[0536] 实施例19

[0537] 向装有机械搅拌器、氮气入口、与加热控制装置相连接的热电偶和水冷式冷凝器的烧瓶加入159.3份4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)-DGE、90.48份4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)、0.25份DBN和13.15份甲基异丁基甲酮。边搅拌边将这种混合物加热至130℃,此时其是均匀的和溶解的。使该批料放热至约148℃,此时将其加热至160℃并保持共5小时。当该批料被缓慢冷却至室温时,此时加入236.85份环己酮。环氧值被测定为0.033当量/100g。目标是环氧值为0.035。固含量为50.8%。Mn被测定为5800道尔顿。如在上表中所见,该Mw相当接近期望值。

[0538] 实施例20-膜性质

[0539] 下表显示了倒在镀锡铁和无锡钢上并在400F(204℃)下烘烤10分钟的在实施例19中制备的树脂的膜性质:

[0540]

表 20						
	Ex. 20A		Ex. 20B		Ex. 20C	
材料	重量%	填充	重量%	填充	重量%	填充
Ex. 19 的树脂 (50%)	69.79	16.0976	----	----	----	----
环己酮	30.21	6.9677	15.00	3.8216	----	----
Ex. 20A 的树脂	----	----	74.35	18.9407	----	----
Ex. 20B 的树脂	----	----	----	----	97.87	15.9317
甲酚基酚醛树脂(可作为 PR612 从 Cytec/Allnex 获得) (80.0%)	----	----	10.65	2.7140	----	----
BYK - 310	----	----	----	----	0.63	0.1030
磷酸溶液	----	----	----	----	1.50	0.2449
(92.05 份甘醇醚 EB +						
7.95 份 85%的磷酸)						
总计:	100.00	23.0653	100.00	25.4763	100.00	16.2796
NVM:	34.9%		34.5%		34.5%	
树脂/ 交联剂(sos):	100 / 0		75 / 25		75 / 25	
膜重量(mg/in ²):	4.4		3.8		4.8	
线棒 (Meyer Bar) :	.014		.014		.018	
烘烤 (箱式烘炉):	10' @ 400 °F		10' @ 400 °F		10' @ 400 °F	
基材:	.25 75# ETP	75# TFS	.25 75# ETP	75# TFS	.25 75# ETP	75# TFS

[0541]

润湿:	一般	----	差	差	一般 - 差	一般 - 差
视觉光泽度:	高	----	高	高	高	高
视觉清晰度:	清晰	----	清晰	清晰	清晰	清晰
视觉色彩:	非常浅的金色	----	金色	金色	金色	金色
粘附性:	10	----	10	10	10	10
MEK (双向擦洗):	3	----	30	30	> 100	> 100
Rev. Imp. 裂缝 (36 in-lbs):	失败(0)	----	通过(10)	通过(10)	通过(10)	通过(10)
处理 (90' @ 250 °F):						
发白 (W/WV)	----	----	9 / 10	----	10 / 10	----
粘附性 (W/WV)	----	----	10 / 10	----	10 / 10	----

[0542] 在上表20中能够看出,当如在3中配制时,MEK擦洗、裂缝抗性和水处理结果非常好。

[0543] 本申请通过引用并入每个下述申请的公开内容:US 2013/0206756[代理人案号06-2085-0101]和US 2013/0316109[代理人案号06-2085-0102],二者均在2012年8月7日提交,题为“用于容器和其它制品的组合物以及使用所述组合物的方法”,并作为国际申请号PCT/US2012/024191和PCT/US2012/024193的延续部分提交,国际申请号PCT/US2012/024191和PCT/US2012/024193二者均在2012年2月7日提交,题为“用于容器和其它制品的涂料组合物以及涂布方法”,其中每个均要求在2011年2月7日提交的题为“用于容器和其它制品的涂料组合物以及涂布方法”的美国临时申请61/440,085和在2011年12月22日提交的题为“用于容器和其它制品的涂料组合物以及涂布方法”的美国临时申请61/579,072的权益;在2012年8月9日提交的题为“用于容器和其它制品的组合物以及使用所述组合物的方法”的美国临时申请61/681,394(代理人案号06-2223-010A);在2012年8月9日提交的题为“用于容器和其它制品的组合物以及使用所述组合物的方法”的美国临时申请61/681,434(代理人案号06-2224-010A)。

[0544] 本文中引用的所有专利、专利申请、和出版物以及电子可得材料的全部公开内容通过引用插入。给出上述详细的说明和实施例仅仅为了清楚理解。不应理解由其导致不必要的限制。本发明并不局限于所表明和所描述的精确细节,因为对于本领域技术人员来说显而易见的变化将包含在权利要求所限定的本发明的范围内。在一些实施方式中,在本文没有特别公开的任何元素不存在的情况下,本文所示例性公开的本发明可适当地实行。