



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106164171 B

(45)授权公告日 2020.03.03

(21)申请号 201580016716.3

(22)申请日 2015.03.30

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106164171 A

(43)申请公布日 2016.11.23

(30)优先权数据  
61/971,779 2014.03.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.09.27

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2015/023317 2015.03.30

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/149064 EN 2015.10.01

(73)专利权人 宣伟投资管理有限公司  
地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 安德里奥·马休  
塞巴斯蒂安·吉班尼尔  
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 李剑

(51)Int.Cl.  
C08L 67/03(2006.01)  
C08G 63/58(2006.01)  
C09D 167/03(2006.01)  
A47J 47/02(2006.01)

(56)对比文件  
CN 104136137 A,2014.11.05,实施例2.  
CN 103154163 A,2013.06.12,全文.  
EP 0974612 A2,2000.01.26,说明书第  
0017、0041、0042、0056、0060、0077段.  
Clements,JH.Reactive applications of  
cyclic alkylene carbonates.《INDUSTRIAL &  
ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH》.2003,第42  
卷(第4期),663-674.

审查员 祝杰

权利要求书5页 说明书20页

(54)发明名称

包含源自环状碳酸酯的聚合物的聚酯涂料  
组合物

(57)摘要

提供了涂料组合物,所述涂料组合物包含:  
(a)通过酯化芳氧基醚多元醇(例如,芳氧基醚二  
元醇)得到的聚酯聚合物,所述芳氧基醚多元醇  
源自多羟基酚或多元酚与非羟基官能环状碳酸  
酯之间的反应,或源自单酚和羟基官能环状碳酸  
酯之间的反应;(b)交联剂;和F(c)任选的催化  
剂。

1. 涂料组合物,其包含:

(a) 通过酯化芳氧基醚多元醇得到的聚酯聚合物,所述芳氧基醚多元醇源自

(i) 多羟基酚或多元酚与非羟基官能环状碳酸酯之间的反应,或

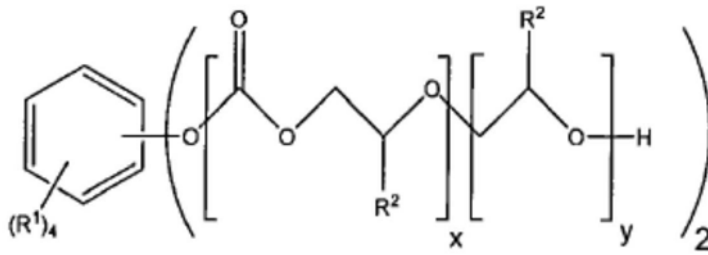
(ii) 单酚与羟基官能环状碳酸酯之间的反应;

(b) 交联剂;和

(c) 任选的催化剂,

其中所述聚酯聚合物基本上不含活动双酚A (BPA) 化合物,使得所述聚酯聚合物包含小于1000份每百万 (ppm) 的所述活动BPA化合物。

2. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述芳氧基醚多元醇是具有下式的二元醇:



III

其中:

每个R<sup>1</sup>可以是相同的或不同的且独立地为单价原子或单价有机基团且可以包含杂原子;

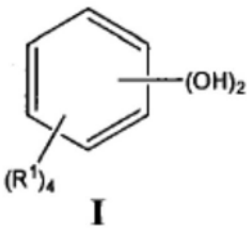
R<sup>2</sup>是氢或有机基团;

x为0至2;且

y为1至10。

3. 根据权利要求2所述的涂料组合物,其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>是氢,x为0且y为1至5。

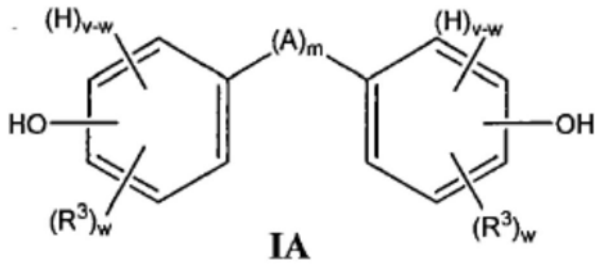
4. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述芳氧基醚多元醇是源自多羟基酚或多元酚与非羟基官能环状碳酸酯之间的反应的二元醇,且所述多羟基酚具有式:



其中:

每个R<sup>1</sup>可以是相同的或不同的且独立地为单价原子或单价有机基团且可以包含杂原子,

或者所述多羟基酚具有式:



其中：

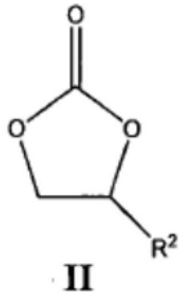
H, 若存在的话, 表示氢原子；

A, 若存在的话, 为二价有机基团；

每个 $R^3$ , 若存在的话, 均独立地为原子量为至少15道尔顿的原子或者基团；

$m$ 为0或1, 前提条件是: 如果 $m$ 为0, 则式IA中所示的亚苯基环可任选地彼此连接以形成稠环体系, 在这种情况下,  $v$ 为3且 $w$ 为0到3; 如果 $m$ 是1, 则 $v$ 为4且 $w$ 为0到4。

5. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中所述芳氧基醚多元醇是源自多羟基酚或多元酚与非羟基官能环状碳酸酯之间的反应的二元醇, 其中所述非羟基官能环状碳酸酯具有式:



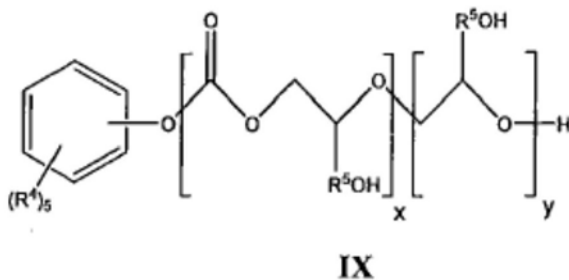
其中：

$R^2$ 是氢或烷基基团。

6. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中所述芳氧基醚多元醇源自多羟基酚, 所述多羟基酚包括邻苯二酚、被取代的邻苯二酚、对苯二酚、被取代的对苯二酚、间苯二酚、被取代的间苯二酚或其混合物。

7. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中所述芳氧基醚多元醇源自多元酚, 所述多元酚包括4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、4,4'-亚甲基双(2,6-二-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双[2-叔丁基-5-甲基苯酚]、螺二茛烷双酚、双-(羟基苯基)-N-苯基异吲哚啉酮或其混合物。

8. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中所述芳氧基醚多元醇具有式:



其中：

每个 $R^4$ 可以是相同的或不同的且独立地为单价原子或单价有机基团且可包含杂原子或不饱和性；

$R^5$ 是亚烷基基团；

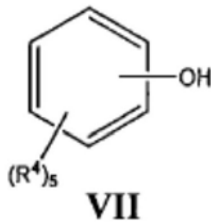
x为0至2；且

y为1至10。

9. 根据权利要求8所述的涂料组合物，其中一个 $R^4$ 基团是不饱和脂肪酸残基且剩余的 $R^4$ 基团是氢。

10. 根据权利要求8所述的涂料组合物，其中x为0且y为1至5。

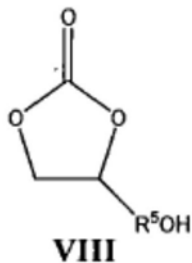
11. 根据权利要求1或权利要求8-10中任意一项所述的涂料组合物，其中所述芳氧基醚多元醇源自单酚与羟基官能环状碳酸酯之间的反应，且所述单酚具有式：



其中：

每个 $R^4$ 可以是相同的或不同的且独立地为单价原子或单价有机基团且可包含杂原子。

12. 根据权利要求1或权利要求8-10中任意一项所述的涂料组合物，其中所述芳氧基醚多元醇源自单酚和羟基官能环状碳酸酯之间的反应，其中所述羟基官能环状碳酸酯具有式：



其中：

$R^5$ 是烷基基团。

13. 根据权利要求12所述的涂料组合物，其中所述单酚包括腰果酚。

14. 根据权利要求1-7中任一项所述的涂料组合物，其中所述芳氧基醚多元醇源自多羟基酚或多元酚，所述羟基酚或多元酚不会通过与内源雌激素受体的相互作用来模拟类激素活性。

15. 根据权利要求1-7中任一项所述的涂料组合物，其中所述环状碳酸酯包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯或碳酸甘油酯。

16. 根据权利要求1-7中任一项所述的涂料组合物，其中所述聚酯聚合物源自马来酸、富马酸、琥珀酸、己二酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、甲基四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸、内亚甲基四氢邻苯二甲酸、壬二酸、癸二酸、四氢邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸、环己烷二羧酸、戊二酸、二聚脂肪酸、或其酸酐、烷基酯

或混合物。

17. 根据权利要求1-7中任一项所述的涂料组合物,其中所述聚酯聚合物源自乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、丙三醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三丙二醇、新戊二醇、季戊四醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、4-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-己二醇、环己烷二甲醇、聚乙二醇或聚丙烯二醇、异亚丙基双(对亚苯基-氧丙醇-2)、羟基特戊酸新戊二醇单酯及其混合物。

18. 根据权利要求1-7中任一项所述的涂料组合物,其中所述聚酯聚合物包含源自二酸、酸酐或不同于所述聚酯聚合物的酯的芳环。

19. 根据权利要求1-7中任一项所述的涂料组合物,其中所述聚酯聚合物具有小于20的酸值。

20. 根据权利要求1-7中任一项所述的涂料组合物,其中所述聚酯聚合物具有至少1000且少于20000的数均分子量(Mn)。

21. 根据权利要求1-7中任一项所述的涂料组合物,其中所述聚酯聚合物具有最低0°C且低于100°C的T<sub>g</sub>。

22. 根据权利要求1-7中任一项所述的涂料组合物,其中基于所述涂料组合物的总非挥发性重量,所述涂料组合物包含至少10重量%的聚酯聚合物。

23. 根据权利要求1-7中任一项所述的涂料组合物,其中所述聚酯聚合物是水分散性的或水溶性的。

24. 根据权利要求1-7中任一项所述的涂料组合物,其还包括载液,所述载液包含有机溶剂、水或其混合物。

25. 根据权利要求1-7中任一项所述的涂料组合物,其中所述聚酯聚合物包含小于1000份每百万的活动的双酚A(BPA)和芳族缩水甘油醚化合物。

26. 根据权利要求1-7中任一项所述的涂料组合物,其中所述交联剂包括酚醛交联剂、氨基交联剂、封闭异氰酸酯交联剂、含氧杂环丙烷基团的物质或其组合。

27. 根据权利要求1-7中任一项所述的涂料组合物,其还包括催化剂,所述催化剂包括磺酸、三氟甲磺酸、磷酸、乙烯基膦酸改性的丙烯酸类树脂或其混合物。

28. 根据权利要求1-7中任一项所述的涂料组合物,其包括10重量%至90重量%的聚酯聚合物、0.1重量%至15重量%的交联剂、0重量%至3重量%的催化剂和任选的载体。

29. 制造涂料组合物的方法,所述方法包括:

(a) 通过使(i)多羟基酚或多元酚与非羟基官能环状碳酸酯反应,或使(ii)单酚与羟基官能环状碳酸酯反应来制备芳氧基醚多元醇;

(b) 通过酯化所述芳氧基醚多元醇来制备聚酯聚合物;和

(c) 将所述聚酯聚合物与交联剂和任选的催化剂组合,

其中所述聚酯聚合物基本上不含活动双酚A(BPA)化合物,使得所述聚酯聚合物包含小于1000份每百万(ppm)的所述活动BPA化合物。

30. 根据权利要求29所述的方法,其进一步包括:使所述聚酯聚合物与催化剂组合。

31. 根据权利要求29或30所述的方法,其中所述聚酯聚合物包含源自二酸、酸酐或不同

于所述聚酯聚合物的酯的芳环。

32. 制品,其中所述制品的至少一个表面上涂布有根据权利要求1-7中任一项所述的涂料组合物。

33. 根据权利要求32所述的制品,其中所述表面包括食品接触表面。

34. 根据权利要求33所述的制品,其中所述制品包括食品或饮料罐。

35. 根据权利要求34所述的制品,其中所述食品或饮料罐包含与由所述涂料组合物形成的固化涂层接触的食品或饮料产品。

36. 生产经涂布制品的方法,所述方法包括:

提供根据权利要求1-7中任一项所述的涂料组合物;和

在金属基材形成容器制品或其部分之前、期间或之后,将所述涂料组合物涂覆在所述金属基材上。

37. 根据权利要求36的方法,其中,所述容器制品或其部分是食品或饮料罐或其部分。

## 包含源自环状碳酸酯的聚合物的聚酯涂料组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚酯、聚酯涂料组合物和涂有所述组合物的制品。

[0002] 背景

[0003] 将涂料涂覆到金属上以延缓或抑制腐蚀已经沿用已久,对于金属食品和饮料罐和其它容器尤其如此。涂料通常涂覆在容器内部以防止其中的内容物与容器的金属接触。金属和被包装的产品之间的接触可导致对金属容器的腐蚀,这可能污染被包装的产品。当产品有化学侵蚀性时尤其如此。还将保护性涂料涂覆到食品和饮料容器的内部以防止在产品的填充线和容器盖之间的容器上部空间中的腐蚀,这对高盐含量的食品尤其重要。

[0004] 包装涂料优选能够高速涂覆到基材上且硬化后优选地满足这种苛刻的终端应用的各种需求。例如,涂层应当对食品接触安全、不会不利地影响被包装食品或饮料产品的味道、对基材具有优异的粘附性、耐染色和其他涂层缺陷(诸如“凸出”、“发白”或“起泡”)并且长期耐降解,即使暴露于苛刻条件下也如此。此外,期望地,涂层在容器制造期间保持膜完整性,并耐受产品包装期间容器可能经受的各种处理条件,且耐受容器的正常使用(例如,当罐从典型高度下落时,涂层能够保持其完整性)。

[0005] 各种涂料组合物(包括聚氯乙烯基涂料)已被用于形成内部保护性罐涂层。然而,含有聚氯乙烯或相关含卤化物的乙烯基聚合物的材料的回收可能成为问题。

[0006] 双酚A和双酚F单体已被用于制备具有各种有益于包装的性质的聚合物。例如,双酚A或双酚F可与光气反应以提供可用于形成包装容器的聚碳酸酯,或可与表氯醇反应以提供包装涂料。希望在容器和涂层中减少使用或不使用某些基于双酚A的化合物和基于双酚F的化合物,并且尤其是涉及与食品或饮料接触的那些。还希望减少或者消除用于配制食品接触涂料组合物中常用的某些环氧化合物。

[0007] 为了解决上述缺陷,包装涂料工业已寻找基于替代性粘合剂体系(诸如聚酯树脂体系)的涂料。然而,配制表现出涂层特性(例如柔韧性、粘附性、耐腐蚀性、稳定性、抗裂性等)的所需平衡的聚酯基涂料一直存在问题。例如,耐腐蚀性和这种涂层的制造性能之间存在制约平衡。表现出良好的制造性能同时不存在裂纹的适于与食品接触的聚酯基涂层往往倾向于太软且具有不适当的耐腐蚀性。与此相反,表现出良好耐腐蚀性的适于与食品接触的聚酯基涂层在制造时通常表现出不良的柔韧性和不适当的裂纹。

[0008] 由前所述可知,本领域仍然需要用于包装涂层的改进的涂料组合物。

[0009] 概述

[0010] 一方面,本发明提供涂料组合物,其包含:

[0011] (a) 通过酯化芳氧基醚多元醇(例如,芳氧基醚二元醇)得到的聚酯聚合物,其中所述芳氧基醚多元醇源自

[0012] (i) 多羟基酚(polyhydric phenol)或多元酚(polyphenol)与非羟基官能环状碳酸酯之间的反应,或

[0013] (ii) 单酚与羟基官能环状碳酸酯之间的反应

[0014] 之间的反应;

[0015] (b) 交联剂;和

[0016] (c) 任选的催化剂。

[0017] 芳氧基醚多元醇可通过使其与二元酸或酸酐反应,或者通过与不同于聚酯聚合物的酯的酯交换反应而被酯化。在一种实施方式中,聚酯聚合物包含源自所述二元酸、酸酐或不同的酯的额外芳环(例如,骨架芳环、悬挂芳环或末端芳环)。

[0018] 在一种实施方式中,多羟基酚是具有低拟雌激素活性的非受阻二元酚(例如,非取代二元酚)。在另一种实施方式中,多元酚是受阻的双酚。在另一种实施方式中,单酚是烯基取代的单酚,例如腰果酚。

[0019] 在一种实施方式中,非羟基官能环状碳酸酯是碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯或碳酸丁烯酯。在另一种实施方式中,羟基官能环状碳酸酯是碳酸甘油酯。

[0020] 另一方面,本发明提供制造聚合物或涂料组合物的方法。所述方法包括(a)通过使(i)多羟基酚或多元酚与非羟基官能环状碳酸酯反应,或(ii)单酚与羟基官能环状碳酸酯反应来制备芳氧基醚多元醇,和(b)通过酯化所述芳氧基醚多元醇来制备聚酯聚合物。所述方法可进一步包括(c)使所述聚酯聚合物与交联剂和任选的催化剂组合以形成可交联的涂料组合物。

[0021] 另一方面,本发明提供了至少一个表面涂布有上述涂料组合物的制品。在某些实施方式中,所述经涂布制品包括主体部分(例如,内部)或端盖部分涂布有所公开的涂料组合物的食品罐或饮料罐,或其部分。

[0022] 另一方面,本发明提供生产经涂布制品的方法。所述方法包括:提供上述涂料组合物;和在基材形成制品(例如,食品罐或饮料罐或其它容器或其部分)之前、期间或之后,将所述涂料组合物涂覆在所述基材(通常是金属基材,且在某些实施方式中是平面金属基材)上。

[0023] 本发明的以上概述并不意欲描述本发明中的每种公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地以例子形式表示说明性实施方式。在整篇申请中的一些地方,通过一系列实施例提供了指导,这些实施例可以以各种组合形式施用。在每种情况下,所述列表仅作为代表性组,不应解释为穷举性列表。本发明的其他特征、目的和优点清楚地体现于说明书和权利要求书中。

[0024] 选择的定义

[0025] 除非另有声明,本文中使用的如下术语具有如下提供的含义。

[0026] 在本文中使用时,不使用数量词修饰时、“一种(a, an)”、“该/所述(the)”、“至少一个/种”、以及“一个/种或更多个/种”是可互换使用的。因此,例如,包括添加剂的涂料组合物可以被解释为是指该涂料组合物包括“一种或更多种”添加剂。

[0027] 术语“双酚(bisphenol)”是指具有两个亚苯基基团的多元酚,其中每个亚苯基基团包括六元碳环和附接到该环的碳原子上的羟基,其中这两个亚苯基基团的环不共享任何共同的原子。

[0028] 当术语“包括”、“包含”及其变体在说明书和权利要求书中出现时,这些术语没有限制性含义。在任何情况下,所公开的组合物可包含所述要素、基本上由所述要素组成或者由所述要素组成。

[0029] 术语“交联剂”是指能够在共聚物(例如,聚合物)之间或在一共聚物的两个不同



区域之间形成共价连接键的分子。

[0030] 术语“二羟基酚(dihydric phenol)”是指具有两个羟基基团的二元醇,其中每个羟基均附接到六元碳环的碳原子上。

[0031] 根据语境要求,术语“二元酚(diphenol)”可以指双酚或者二羟基酚。

[0032] 术语“易开盖(easy open end)”是指包括以下各项的罐端盖(典型地食品或饮料容器的一端):(i)一个易打开的部分(其用于一些饮料罐端盖充当饮用口)和(ii)将拉环附接到其上的一个铆接部分,用于打开该易打开部分以获取容纳在罐或容器内的产品的目的。

[0033] 在本文中在聚合物的上下文中使用时,术语“不含环氧”是指不含任何“环氧骨架链段”(即,由环氧基团和与环氧基团反应的基团的反应形成的链段)的聚合物。例如,由包含环氧树脂的成分制成的聚合物将不被视为不含环氧。类似地,具有为双酚(例如,双酚A、双酚F、双酚S、4,4'二羟基双酚等)和卤代醇(例如,表氯醇)的反应产物的骨架链段的聚合物将不被视为不含环氧。然而,由包含悬挂的环氧片段(例如,甲基丙烯酸缩水甘油酯)的乙烯基单体或低聚物形成的乙烯基聚合物将被视为不含环氧,因为乙烯基聚合物将不含环氧骨架链段。

[0034] 术语“酯化的”和“酯化”包括酯形成反应(例如,多元醇与酸或酸酐的反应)和酯交换反应(例如,酯交换)。

[0035] 术语“拟雌激素活性(estrogenicity)”、“雌激素活性(estrogenic activity)”或“雌激素激动剂活性(estrogenic agonist activity)”是指化合物通过与内源雌激素受体,典型地内源人类雌激素受体的相互作用来模拟类激素活性的能力。

[0036] 术语“食品接触表面”是指制品(例如,食品或饮料容器)与食品或饮料产品接触或适合于与其接触的表面。在涂覆到包装制品(例如,食品或饮料容器)的食品接触表面上的涂料组合物的上下文中使用时,该术语是指涂料组合物涂覆到其上的下面的基材(通常与包装产品的内表面有关),并且不意味着基材的下面部分将与食品或饮料产品接触。

[0037] 关于固化涂层中的化合物使用时,术语“活动的”是指当将涂层(典型地~1毫克每平方米( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )或 $6.5\text{mg}/\text{in}^2$ 厚)暴露于测试介质经过某一限定组的条件(取决于最终用途)时,该化合物可以从该固化涂层中被提取。这些测试条件的一个实例是在 $25^\circ\text{C}$ 下将该固化的涂层暴露于HPLC级别的乙腈持续24小时。

[0038] 术语“单酚(monophenol)”是指具有一个附接到六元碳环的碳原子上的羟基的化合物。

[0039] 在涂覆到表面或基材上的涂层的上下文中使用时,术语“在.....上”包括直接或间接涂覆到该表面或基材上的涂层。因此,例如,涂覆到覆盖基材的底漆层上的涂层构成涂覆到该基材上的涂层。

[0040] 术语“有机基团”是指可被进一步分类为脂族基团、环状基团(例如,芳族基团和脂环族基团)、或脂族基团和环状基团的组合(例如,烷芳基和芳烷基)的烃基(具有除了碳和氢之外的任选元素,诸如氧、氮、硫、和硅)。术语“脂族基团”是指饱和的或不饱和的直链或支链烃基。该术语用于涵盖例如烷基、亚烷基、烯基和炔基。术语“烷基基团”是指具有例如1-12个、1-10个或1-8个碳原子的饱和的单价直链或支链烃基(例如,正丙基或异丙基基团),且术语“亚烷基基团”是指具有例如1-12个、1-10个或1-8个碳原子的饱和的二价直链

或支链烃基(例如,亚丙基基团)。术语“烯基基团”是指具有一个或多个碳-碳双键的不饱和的、直链或支链的烃基(例如,乙烯基基团),且术语“炔基基团”是指具有一个或多个碳-碳三键的不饱和的、直链或支链的烃基(例如,乙炔基基团)。术语“环状基团”是指被分类为脂环族基团或芳族基团(两者都可以包括杂原子)的闭环烃基。术语“脂环族基团”是指具有类似脂族基团的特性的环状烃基。可以与其它基团相同或不同的基团可被称为“独立地”某物。考虑了在本发明的化合物的有机基团上的取代。术语“基团”和“片段”可用于在允许取代或可以被取代的化学实体与不允许或不能如此被取代的那些之间进行区分。术语“基团”旨在既是特定片段的陈述又是包含该片段的经取代结构和未被取代结构的更宽类别的陈述。因此,当术语“基团”用于描述化学取代基时,所描述的取代基包括未被取代的基团以及例如在链中具有O、N、Si、或S原子的基团(如在烷氧基基团中)以及羰基基团或其他常规取代。当术语“片段”用于描述化合物或取代基时,仅旨在包括未被取代的化学物质。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、异丙基、叔丁基、庚基、十二烷基、十八烷基、戊基、2-乙基己基等等,还包括带有本领域中已知的其它取代基的烷基取代基,例如羟基、烷氧基、烷基磺酰基、卤素原子、氰基、硝基、氨基、羧基等等。因此,“烷基基团”包括醚基、卤代烷基、硝基烷基、羧基烷基、羟基烷基、磺基烷基等等。在另一方面,短语“烷基片段”限于仅包括纯开链饱和烃烷基取代基,诸如甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、庚基、十二烷基、十八烷基、戊基、2-乙基己基等等。

[0041] 除非另有声明,术语“聚合物”包括均聚物和共聚物二者(即,两种或更多种不同单体的聚合物)。

[0042] 术语“多元酚(polyphenol)”是指具有两个或更多个亚苯基基团的多羟基物质,其中每个亚苯基基团包括六元碳环和附接到该环的碳原子上的羟基,其中亚苯基基团的环不共享任何共同的原子。

[0043] 术语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可以提供某些益处的本发明的实施方式。然而,在相同或其他情况下,其他实施方式也可以是优选的。此外,一个或多个优选实施方式的陈述并非意味着其他实施方式不是有用的,并且并非旨在从本发明的范围中排除其他实施方式。

[0044] 关于可以包含特定的活动化合物的涂料组合物使用时,术语“基本上不含”是指该涂料组合物包含小于1000份每百万(ppm)的所述活动化合物。关于可以包含特定的活动化合物的涂料组合物使用时,术语“本质上不含”是指该涂料组合物包含小于100份每百万(ppm)的所述活动化合物。关于可以包含特定的活动化合物的涂料组合物使用时,术语“本质上完全不含”是指该涂料组合物包含小于5份每百万(ppm)的所述活化合物。关于可以包含特定的活动化合物的涂料组合物使用时,术语“完全不含”是指该涂料组合物包含小于20份每十亿(ppb)的所述活动化合物。如果上述短语在无术语“活动的”(例如,“基本上不含BPA化合物”)的情况下使用时,那么本发明的组合物包含小于上述量的该化合物,而不论该化合物在该涂料中是活动的还是结合到该涂料的组分中。

[0045] 在化合物的语境中使用时,术语“不饱和性”是指包含至少一个非芳族碳碳双键或碳碳三键的化合物。

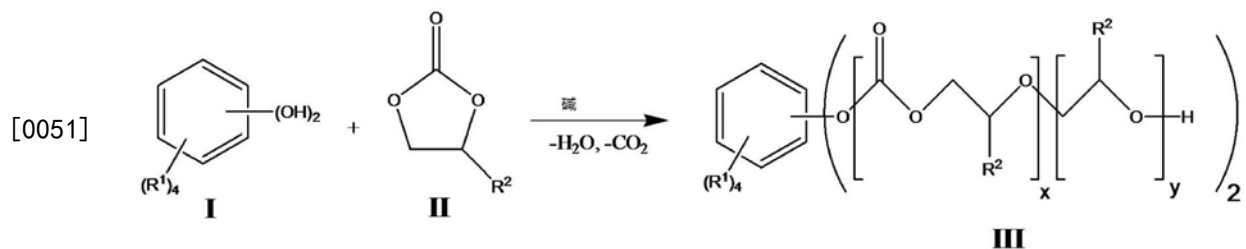
[0046] 术语“乙烯基有机溶胶”是指氯乙烯聚合物(优选高分子量氯乙烯聚合物)在液态载体中的分散体。

[0047] 本文中通过端点陈述的数值范围包括包含在该范围内的所有数字(例如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等等)。另外,一个范围的公开包括较宽范围内包括的所有子范围的公开(例如如1至5公开了如1至4、1.5至4.5、1至2等等)。

[0048] 详细描述

[0049] 常规的食品接触、高性能包装涂料通常基于环氧树脂。这种树脂中源自二元酚的链段的存在可有助于其高性能。期望由包含源自二元酚的链段的聚酯制备高性能包装涂料。然而,难以将这种链段引入聚酯骨架中。目前公开的涂料组合物包含聚酯聚合物,其聚酯骨架中具有源自二元酚或单酚的链段。可利用环状碳酸酯(例如,环状碳酸亚烃酯)经由开环反应通过将二元酚或单酚转化为芳氧基醚多元醇(优选地芳氧基醚二元醇或芳氧基醚二元醇)来制造所述聚合物。可利用二酸或酸酐通过后反应,或者利用不同于最终聚酯的酯通过酯交换反应来酯化所产生的芳氧基醚多元醇。最终的酯可例如包含源自二酸、酸酐或不同酯的额外芳环(例如,骨架芳环、悬挂芳环或末端芳环)。本发明的优选固化涂层表现出两种或多种涂层特性的期望平衡,例如粘附性、耐腐蚀性、柔韧性和易于制造中的两种或多种的期望平衡。

[0050] 在一种实施方式中,使式I的二羟基酚与式II的非羟基官能环状碳酸酯反应以制备式III的芳氧基醚二元醇:



[0052] 其中:

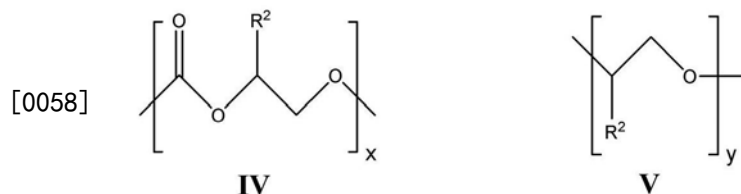
[0053] 每个R<sup>1</sup>可以是相同的或不同的且独立地为单价原子(例如,氢或杂原子例如卤素、S或N)或单价有机基团(例如,可以为线性的或分支的脂族或脂环族基团,或者芳族基团)且可以包含杂原子(例如,O、N或S原子),其中R<sup>1</sup>优选地为氢;

[0054] R<sup>2</sup>是氢(在这种情况下,式II的环状碳酸酯是碳酸亚乙酯)或有机基团(例如,甲基或乙基,在这种情况下,式II的环状碳酸酯分别是碳酸亚丙酯或碳酸亚丁酯),其中R<sup>2</sup>优选地为氢;

[0055] x为0至约2且通常为0或接近0;且

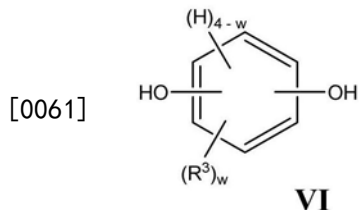
[0056] y为1至约10且通常为1至约5。

[0057] 当式II中的R<sup>2</sup>是烷基基团而非氢时,式II中的脂族环碳酸酯碳原子对通过移除式I化合物中的质子得到的酚盐阴离子的反应性可不同,且可导致异构反应产物的混合物。酚盐阴离子还可以与式II中的羰基碳原子反应以提供另外的异构反应产物。因此可形成各种结构,包括例如包含如下所示的式IV和V的链段的化合物:



[0059] 其中 $R^2$ 、 $x$ 和 $y$ 如上所限定。各种形成的结构通常包含末端伯醇或仲醇基团。

[0060] 各种式I的二羟基酚可被用来制造式III的芳氧基醚多元醇,包括如下所示的式VI的化合物:



[0062] 其中:

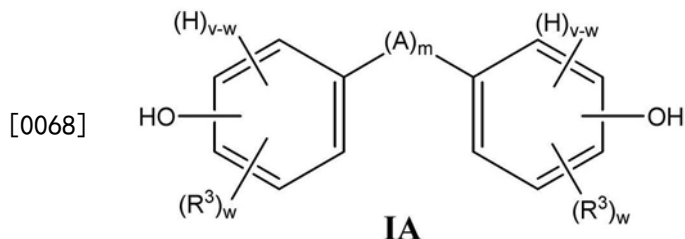
[0063] 每个 $R^3$ ,若存在的话,优选独立地为原子量优选地为至少15道尔顿的原子或者基团;

[0064]  $w$ 为0至4;且

[0065] 两个或更多个 $R^3$ 基团可任选地连接以形成一个或多个环状基团(例如,二价环状基团)。

[0066] 示例性的式VI的二羟基酚化合物包括邻苯二酚和被取代的邻苯二酚(例如3-甲基邻苯二酚、4-甲基邻苯二酚、4-叔丁基邻苯二酚等);对苯二酚和被取代的对苯二酚(例如甲基对苯二酚、2,5-二甲基对苯二酚、三甲基对苯二酚、四甲基对苯二酚、乙基对苯二酚、2,5-二乙基对苯二酚、三乙基对苯二酚、四乙基对苯二酚、叔丁基对苯二酚、2,5-二叔丁基对苯二酚等);间苯二酚和被取代的间苯二酚(例如2-甲基间苯二酚、4-甲基间苯二酚、2,5-二甲基间苯二酚、4-乙基间苯二酚、4-丁基间苯二酚、4,6-二叔丁基间苯二酚、2,4,6-三叔丁基间苯二酚等);及其变体和混合物。

[0067] 替代式I的化合物或者作为其混合物的一部分,各种双酚化合物可代替或者也与式II的非羟基官能环状碳酸酯反应以制备式III的芳氧基醚二元醇。示例性的这种双酚包括美国专利No.8,129,495B2 (Evans等人'495)中所述的那些(例如,环己烷二甲醇的双-4-羟基苯甲酸酯);美国专利申请公开US 2013/0206756 A1 (Niederst等人'756)和US 2013/0052381 A1 (Gallucci等人)中公开的双酚,以及国际申请No.WO 2013/119686 A1 (Niederst等人'686)中公开的双酚,包括2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),其可作为IONOL™ 46从Raschig GmbH获得;4,4'-亚甲基双(2,6-二-叔丁基苯酚),其可作为IONOL 220从Raschig GmbH获得;4,4'-亚丁基双[2-叔丁基-5-甲基苯酚](4,4'-butylidenebis[2-tert-butyl-5-methylphenol]),其可作为LOWINOX™ 44B25从Addivant获得;螺二茛烷双酚(spirobiindane bisphenol);和双-(羟基苯基)-N-苯基异吡啶酮。优选的一类双酚包括如下所示的式IA的化合物:



[0069] 其中:

[0070] H,若存在的话,表示氢原子;

[0071] A,若存在的话,优选地为二价有机基团;

[0072]  $R^3$ 如上所限定,其中式IA中所示的每个亚苯基环优选地包含至少一个 $R^3$ 基团,所述 $R^3$ 基团在相对于羟基的邻位或间位连接到亚苯基环上,且其中两个或更多个 $R^3$ 基团可彼此连接或者与A基团连接以形成一个或多个环状基团(例如,二价环状基团);

[0073]  $m$ 为0或1,前提条件是:如果 $m$ 为0,则式IA中所示的亚苯基环可任选地彼此连接以形成稠环体系(例如,经取代的萘环),在这种情况下, $v$ 为3(而不是4)且 $w$ 为0到3(而不是0到4);

[0074]  $v$ 为4;且

[0075]  $w$ 如上所限定,且优选地为1到4,且更优选地为2到4。

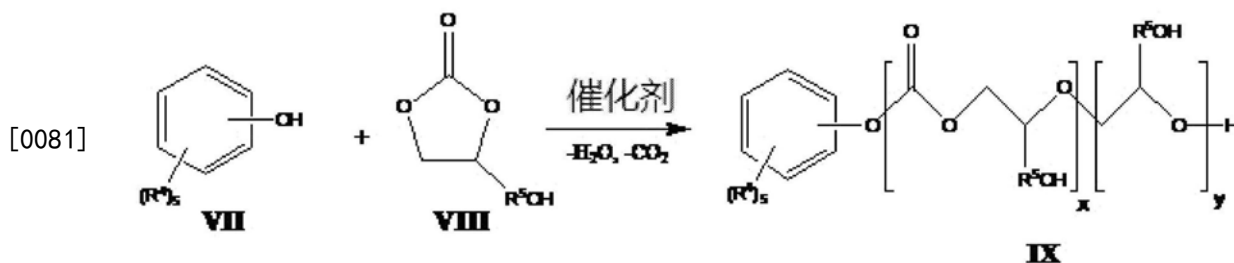
[0076] 示例性的式IA的化合物包括美国专利申请公开No.US 2013/0316109 A1 (Niederst等人'109)中所述的受阻双酚(例如,4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚),又名四甲基双酚F或TMBPF);和同样在Niederst等人'109中公开的具有低拟雌激素活性的双酚类(包括经取代的和未取代的双酚类)(例如,4,4'-(1,4-亚苯基双(丙烷-2,2-二基))二元酚和2,2'亚甲基双(苯酚))。

[0077] 用于制造式III的化合物的式II的示例性非羟基官能环状碳酸酯包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸亚丁酯,其中每种均可作为JEFFSOL™碳酸亚烃酯从Huntsman Corporation商业获得。

[0078] 用于制造式III的化合物的反应优选利用催化剂。合适的催化剂包括膦类、叔胺类和以下物质,例如美国专利Nos.2,967,892 (Smith);2,987,555 (Davis);4,261,922 (Kem);4,310,706 (Strege '706);4,310,707 (Strege '707);4,310,708 (Strege等人);4,341,905 (Strege '905);4,348,314 (Lazarus等人);5,059,723 (Dressler)和5,998,568 (Nava)中所述的那些。被称为“DBN”(1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯,CAS No.3001-72-7)的叔胺是优选的催化剂。

[0079] 为了使终产物中未反应的式I的二元酚的量最小化,期望应用过量(例如,约10-20%摩尔过量)的式II的非羟基官能环状碳酸酯。式I和式II的反应物的类型及其之间的比例和反应条件还影响终产物中带有下标 $x$ 和 $y$ 的式III中的加括号链段的各自的量。可使用红外光谱法监测反应进程以测量碳酸酯基团的出现或者可通过观察来自反应混合物的 $CO_2$ 气泡的释放来监测反应进程。

[0080] 在另一种实施方式中,使式VII的单酚与式VIII的羟基官能环状碳酸酯反应以制备式IX的芳氧基醚多元醇:



[0082] 其中:

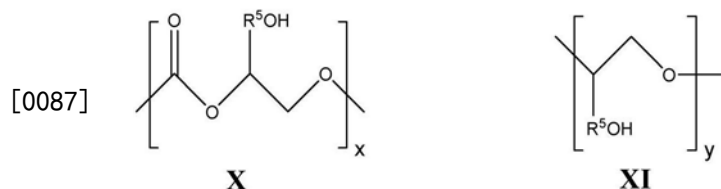
[0083] 每个 $R^4$ 可以是相同的或不同的且独立地为单价原子(例如,氢或杂原子例如卤素、S或N)或单价有机基团(例如,可以为线性的或分支的脂族或脂环族基团,或者芳族基团),

其任选地可包含杂原子(例如, O、N或S原子)或不饱和性, 且其中优选地存在一个这样的R<sup>4</sup>基团且剩余的R<sup>4</sup>基团优选地为氢;

[0084] R<sup>5</sup>是亚烷基(例如, 亚甲基, 在这种情况下, 式VII的环状碳酸酯是碳酸甘油酯); 且

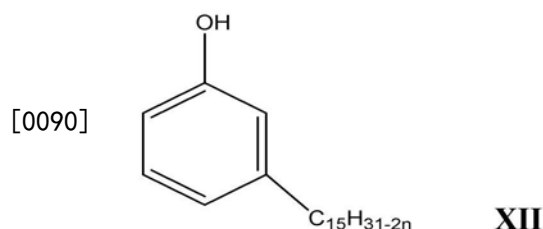
[0085] x和y如上文所限定。

[0086] 可以获得产物的混合物, 其包含式IX的产物和这样的产物, 其中带有下标x和y的式IX中的加括号链段被如下所示的式X和XI的加括号链段中的一个或两个替代:



[0088] 其中R<sup>5</sup>、x和y如上文所限定。

[0089] 可使用各种式VII的单酚。示例性的这种单酚包括烯基-取代的苯酚例如腰果酚, 其是源自腰果壳液的间位取代的苯酚。如下所示的式XII显示了腰果酚的一般性结构:



[0091] 其中:

[0092] n对应于烯基侧链中存在的碳碳双键的数目且通常为0、1、2或3。

[0093] 当式XII的间位烯基链中存在多于一个碳碳双键时, 碳碳双键可以是共轭的或非共轭的。由于腰果酚来源于天然存在的原料, 所以腰果酚的商业原料可含有以上一般性结构的变体(例如, 在“开放的”间位具有第二羟基的化合物)和少量其它化合物。预期具有以上一般性结构的化合物可在烯基链上反应而不显著影响苯酚环的有益反应性。此外, 如果期望的话, 苯酚环自身可进一步被取代。

[0094] 用于制造式IX的化合物的式VIII的示例性羟基官能环状碳酸酯包括碳酸甘油酯, 其可作为JEFFSOL™碳酸亚烃酯从Huntsman Corporation商业获得。

[0095] 用于制造式IX的化合物的反应优选利用催化剂。合适的催化剂包括与制造式III的化合物有关的上文所述那些。

[0096] 为了使终产物中未反应的式VII的单酚的量最小化, 期望应用过量(例如, 约20-30%摩尔过量)的式VIII的羟基官能环状碳酸酯。式VII和式VIII的反应物之间的比例和反应条件还影响将在终产物中获得的含有式X和XIV中的加括号链段的化合物各自的量, 以及带有下标x和y的式IX中的加括号链段各自的量。可使用红外光谱法监测反应进程以测量碳酸酯基团吸收带的消失或者可通过观察来自反应混合物的CO<sub>2</sub>气泡的释放来监测反应进程。

[0097] 在聚酯形成反应中, 式III和式IX的上述产物化合物可被原样使用或者在使用前被纯化。所选择的纯化方法, 如果使用的话, 可取决于包括如下各项的因素: 所选择的反应方案、产率、副产物以及获得副产物的形式(例如, 固体或液体)。示例性的纯化方法是本领域

域普通技术人员所熟知的并且包括用溶剂洗涤、溶剂萃取、浮选、过滤、离心、蒸发、结晶、重结晶、分馏、电解、升华、吸附、蒸馏以及生物学方法包括发酵、微生物和酶。优选地，式III或式IX的产物化合物为液体，其粘度和结晶水平可取决于所用反应物。纯化方法，如果需要的话，可通过考虑产物的物理状态及其在各种溶剂中的溶解度来选择。

[0098] 可采用标准反应程序，包括如美国专利No. 3, 109, 834中所述的熔融过程或者如美国专利申请公开No. US 2009/0198005 A1中所述的共沸蒸馏过程，使用式III和式IX的化合物制备聚酯聚合物。可通过直接酯化或者酯交换形成聚酯，其中直接酯化是优选的。式III或式IX的化合物通常与至少一种二羧酸或酸酐组合，并任选地添加其它二官能多元醇、三官能多元醇或更高官能多元醇和选地添加其它二官能多元羧酸、三官能多元羧酸或更高官能多元羧酸。示例性的二官能多元羧酸和更高官能多元羧酸以及酸酐包括马来酸、富马酸、琥珀酸、己二酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、甲基四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸、内亚甲基四氢邻苯二甲酸、壬二酸、癸二酸、四氢邻苯二甲酸、间苯二甲酸、偏苯三酸、对苯二甲酸、萘二羧酸、环己烷二羧酸、戊二酸、二聚脂肪酸、纳迪克酸(nadic acid)、甲基纳迪克酸、上述物质的酸酐(例如，马来酸酐、纳迪克酸酐等)及其混合物。为了简洁起见，这种化合物可被统称为“羧酸”。如果期望的话，可以使用多元酸化合物(例如三元酸、四元酸等)和单官能化合物的加合物。一种这样的加合物的实例是与苯甲醇预反应的均苯四酸酐。上述羧酸的酯衍生物(例如，甲基酯、乙基酯或其它烷基酯)及其混合物可被用于酯交换反应。

[0099] 酯化反应期间也可以存在二官能多元醇和更高官能多元醇。合适的其它二官能多元醇和更高官能多元醇的实例包括包括乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、丙三醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三丙二醇、新戊二醇、季戊四醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、4-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-己二醇、环己烷二甲醇、聚乙二醇或聚丙二醇、异亚丙基双(对亚苯基-氧丙醇-2)(isopropylidene bis(p-phenyleneoxypropanol-2))、羟基特戊酸新戊二醇单酯(hydroxypivalyl hydroxypivalate)及其混合物。如果期望的话，可以使用多元醇化合物(例如三元醇、四元醇等)和单官能化合物的加合物。一种这样的加合物的实例是用苯甲酸预处理的二季戊四醇。

[0100] 聚酯聚合物可具有任意合适的羟值。羟值通常被表示为与1克的含羟基物质中的羟基含量相当的氢氧化钾(KOH)的毫克数。用于确定羟值的方法在本领域众所周知，其例如在标题为“脂肪油和酸的羟基值的标准检测方法”的ASTM D 1957-86(Reapproved 2001)中显示。在一些实施方式中，聚酯聚合物具有0至约150的羟值、约10至约150的羟值、25至约100的羟值或约30至约80的羟值。

[0101] 聚酯聚合物可具有任意合适的酸值。酸值通常被表示为将1克样品滴定至指定终点所需的KOH的毫克数。用于确定酸值的方法在本领域众所周知，其例如在标题为“通过颜色-指示剂滴定的酸值和碱值的标准检测方法”的ASTM D 974-04中显示。在一些实施方式中(例如，当聚酯聚合物旨在用于有机溶剂基涂料组合物中时)，聚酯聚合物具有少于约20、少于约10或少于约5的酸值。在其它实施方式中(例如，当聚酯聚合物旨在用于水基涂料组合物中时)，酸值可以明显较高(例如，高于20、高于50或高于100)。

[0102] 聚酯聚合物的分子量可因多种因素而异,所述因素包括所选择的原材料和期望的最终用途。在一些实施方式中,聚酯聚合物具有至少约1000、至少约1500或至少约3000的数均分子量(Mn)。在一些实施方式中,聚酯聚合物具有小于约20000、小于约15000或小于约10000的数均分子量Mn。

[0103] 聚酯聚合物可包含多个源自芳氧基醚多元醇的链段(即,可通过移除芳氧基醚多元醇中的羟基氢原子得到的链段)。在一些实施方式中,相较于干(即,不含溶剂)聚酯聚合物的重量,基于芳氧基醚多元醇的重量,聚酯聚合物包含至少约4重量%、至少约8重量%或至少约10重量%的这种链段。在一些实施方式中,相较于干聚酯聚合物的重量,基于芳氧基醚多元醇的重量,聚酯聚合物包含少于约50重量%、少于约40重量%或少于约35重量%的这种链段。

[0104] 聚酯聚合物可包含源自长链油的链段,但期望地基本不含这种油链段以适用于包装涂料。在一些实施方式中,相较于干聚酯聚合物的重量,基于油的重量,聚酯聚合物源自少于15重量%的具有15个或更多碳原子的油。

[0105] 聚酯聚合物可包含源自上文提到的多羟基酚、多元酚、二酸、酸酐或不同于聚酯聚合物的酯。芳环含量的量可例如如源于常规的BPA-环氧包装涂料(例如源自双酚A的缩水甘油醚的DGEBA包装涂料)中存在的芳环含量的量。在一些实施方式中,相较于干聚酯聚合物的重量,基于芳环碳原子的重量,所公开的聚酯聚合物包含至少约5重量%、至少约10重量%或至少约15重量%的芳环链段。在一些实施方式中,相较于干聚酯聚合物的重量,基于芳环碳原子的重量,聚酯聚合物包含少于约50重量%、少于约40重量%或少于约30重量%的芳环链段。

[0106] 聚酯聚合物可具有任意合适的玻璃化转变温度(Tg)。在一些实施方式中,聚酯聚合物具有至少0°C、至少5°C或至少10°C的Tg。在聚酯聚合物旨在用于内部的食物或饮料罐涂层的实施方式中,可能期望聚酯聚合物具有至少30°C、至少40°C或至少50°C的Tg。在一些实施方式中,聚酯聚合物具有低于100°C、低于80°C或低于60°C的Tg。上文提到的Tg值是关于固化涂料组合物之前的聚酯聚合物。

[0107] 所公开的涂料组合物可包含任意合适量的聚酯聚合物以产生期望的结果。在一些实施方式中,基于涂料组合物的总非挥发性重量,涂料组合物包含至少约10重量%、至少约15重量%或至少约20重量%的聚酯聚合物。在一些实施方式中,基于涂料组合物的总非挥发性重量,涂料组合物包含少于约90重量%、少于约85重量%或少于约80重量%的聚酯聚合物。

[0108] 可使用多种技术将聚酯聚合物制成具有水分散性或水溶性。例如,聚酯聚合物可被改性为含有适当量的含盐基团或成盐的基团,以便制备水性分散体或溶液。合适的成盐基团可包括可中和的基团,例如酸性基团或碱性基团。可以中和至少一部分成盐基团,以形成有益于将聚酯聚合物分散在水性载体中的盐基团。可以通过任何合适的方法将酸性或碱性成盐基团引入到聚酯聚合物中。例如,可通过与聚酸酐(例如,四氢邻苯酸酐、苯四酸酐、琥珀酸酐、偏苯三酸酐("TMA")或其混合物)反应将羧基引入含羟基的聚酯聚合物中。在一种实施方式中,使具有一个或多个悬挂羟基和优选地末端羟基的聚酯聚合物或低聚物与酸酐诸如TMA反应以产生羧基官能的聚酯聚合物或低聚物。期望地控制反应条件(包括温度)以避免凝胶。中和羧基官能的聚酯聚合物或低聚物(例如使用碱,诸如叔胺)以形成盐基



团和水性分散体。在某些实施方式中,其中聚酯聚合物在聚合物骨架中或者在悬挂基团中包含不饱和性,可通过将酸官能烯属不饱和单体或丙烯酸聚合物接枝到聚酯上以形成部分接枝的聚酯-丙烯酸共聚物来提供水分散性。含这种不饱和性的示例性聚酯聚合物包括由烯基取代的苯酚例如腰果酚制造的式IX的化合物,和使用不饱和酸或酸酐例如富马酸、马来酸酐或纳迪克酸酐制造的聚酯聚合物。可以利用碱(例如叔胺)中和产生的聚酯-丙烯酸共聚物中所有的或者适当量的酸官能基团以形成盐基团和水性分散体。关于这种技术的其它信息可以例如在美国专利申请公开No.US 2005/0196629 A1中找到。

[0109] 所公开的聚酯聚合物和涂料组合物优选地基本上不含、更优选地本质上不含、甚至更优选地本质上完全不含、最佳完全不含活动的双酚A(BPA)和芳族缩水甘油醚化合物。示例性的这种芳族缩水甘油醚化合物包括双酚的二缩水甘油醚(BADGE)、双酚F的二缩水甘油醚(BFDGE)和环氧线性酚醛。在一些实施方式中,所公开的聚酯聚合物和涂料组合物优选地基本上不含、更优选地本质上不含、甚至更优选地本质上完全不含、最佳完全不含结合的BPA和芳族缩水甘油醚化合物(包括BADGE、BFDGE和环氧线性酚醛)。所公开的聚酯聚合物和涂料组合物优选地还至少基本上“不含环氧”且更优选地“不含环氧”。

[0110] 所公开的涂料组合物中可使用各种交联剂。示例性的交联剂包括酚醛交联剂(例如酚醛塑料),包括线性酚醛树脂和可溶型酚醛树脂;氨基交联剂(例如氨基塑料);封闭异氰酸酯交联剂;含氧杂环丙烷基团的物质(例如氧杂环丙烷官能的聚酯,诸如缩水甘油改性的聚酯或氧杂环丙烷官能的乙烯基聚合物,诸如利用甲基丙烯酸缩水甘油酯形成的丙烯酸树脂)及其组合。关于缩水甘油改性的聚酯的其它信息可在美国专利申请公开No.US 2012/0125800 A1中找到。优选的交联剂至少基本上不含、更优选地完全不含结合的BPA和芳族缩水甘油醚。可溶型酚醛交联剂是优选的。交联剂浓度可因期望的结果而异。例如,在一些实施方式中,基于涂料组合物中非挥发性物质的总重量,涂料组合物可包含约0.01重量%至约40重量%、约0.5重量%至约35重量%或约3重量%至约30重量%的交联剂。在其它实施方式中,基于涂料组合物中非挥发性物质的总重量,涂料组合物可包含至少约5重量%、至少约10重量%或至少约15重量%的交联剂。

[0111] 合适的酚醛交联剂的实例包括醛类和酚类的反应产物。甲醛和乙醛是优选的醛类。合适的酚类的实例包括苯酚、甲酚、对苯基苯酚、对叔丁基苯酚、对叔戊基苯酚、环戊基苯酚、甲苯基酸(cresylic acid)、BPA(不是目前优选的)及其组合。示例性的可溶型酚醛交联剂包括DUREZ™33160和33162(均可从Durez Corporation获得)、BAKELITE™ 6535和6470(均可从Hexion Specialty Chemicals GmbH获得)、PHENODUR™ PR 285和PR 812(均可从Cytec Surface Specialties获得)、SFC™ 112和142(均可从SI Group获得)及其混合物。

[0112] 氨基交联剂树脂通常是醛类(例如甲醛、乙醛、巴豆醛和苯甲醛)和含氨基或酰胺基物质(例如脲、三聚氰胺和苯并胍胺)的缩合产物。合适的氨基交联树脂包括例如苯并胍胺-甲醛基树脂、三聚氰胺-甲醛基树脂(例如六甲氧基甲基三聚氰胺(hexamethoxymethyl melamine))、醚化的三聚氰胺-甲醛、脲-甲醛基树脂、及其混合物。还可以使用其他胺和酰胺的缩合产物,诸如三嗪、二嗪、三唑、胍(guanadine)、胍胺(guanamine)、以及烷基取代的三聚氰胺和芳基取代的三聚氰胺的醛缩合物。示例性的这种化合物包括N,N'-二甲基脲、苯并脲、双胍胺、甲胍胺(formaguanamine)、乙胍胺(acetoguanamine)、甘脲、三聚氰酸二酰胺(ammelin)、2-氯-4,6-二氨基-1,3,5-三嗪、6-甲基-2,4-二氨基-1,3,5-三嗪、3,5-二氨基

三唑、三氨基嘧啶、2-巯基-4,6-二氨基嘧啶、3,4,6-三(乙基氨基)-1,3,5-三嗪等。尽管所用醛类通常是甲醛,但是其他类似的缩合产物也可由其他醛类制备,所述其他醛类诸如为乙醛、巴豆醛、丙烯醛、苯甲醛、糠醛、乙二醛等,及其混合物。示例性的可商购的氨基交联剂树脂包括CYMEL™ 301、CYMEL 303、CYMEL 370、CYMEL 373、CYMEL 1131、CYMEL 1125、CYMEL 5010和MAPRENAL™MF 980(均可从Cytec Industries Inc.获得)和URAMEX™ BF 892(可从DSM获得)。

[0113] 任选的催化剂可用于提高固化速率或交联程度。合适的催化剂包括已知用于交联可溶型酚醛树脂或用于芳环的亲电取代的那些。示例性的这类催化剂包括强酸(例如十二烷基苯磺酸(DDBSA),可作为CYCAT 600从Cytec获得)、甲烷磺酸(MSA)、对甲苯磺酸(pTSA)、二壬基萘二磺酸(DNDSA)、三氟甲磺酸、磷酸、乙烯基膦酸改性的丙烯酸类树脂及其混合物。如果使用,催化剂可例如以基于非挥发物质的重量至少0.01重量%、至少0.1重量%的量存在。如果使用,催化剂优选以基于非挥发物质的总重量不超过3重量%或不超过1重量%的量存在。

[0114] 如果期望的话,所公开的涂料组合物可任选地包含其他添加剂,这些添加剂不会不利地影响涂料组合物或由其得到的固化涂层。任选的添加剂优选至少基本上不含活动的或结合的BPA和芳族缩水甘油醚化合物(例如BADGE、BFDGE和环氧线性酚醛化合物),更优选完全不含上述化合物。适当的添加剂包括例如能够改善组合物的加工性能或制造性能、增强组合物的美感、或改善涂料组合物或由其得到的固化组合物的特定功能性质或特性(诸如对基材的粘附性)的那些。可用的添加剂包括载剂、附加聚合物、乳化剂、颜料、金属粉末或膏体、填料、抗迁移助剂、抗菌剂、扩链剂、固化剂、润滑剂、聚结剂、润湿剂、生物杀灭剂、增塑剂、交联剂、消泡剂、着色剂、蜡、抗氧化剂、防腐蚀剂、流动控制剂、触变剂、分散剂、粘附促进剂、UV稳定剂、清除剂、或其组合。每一任选成分可以足量被包含以起到其意欲达到目的,但优选地,其量不会不利地影响涂料组合物或由其得到的固化涂层。

[0115] 多种载体可被用于所公开的涂料组合物中。示例性的这种载体包括载液,诸如有机溶剂、水及其混合物。示例性的有机溶剂包括脂族烃类(例如溶剂油、煤油、高闪点VM&P石脑油等);芳族烃类(例如苯、甲苯、二甲苯、溶剂石脑油100、150、200等);醇类(例如乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇等);酮类(例如丙酮、2-丁酮、环己酮、甲基芳基酮、乙基芳基酮、甲基异戊基酮等);酯类(例如乙酸乙酯、乙酸丁酯等);二醇类(例如丁基乙二醇);二醇醚类(例如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚等)、二醇酯类(例如丁基乙二醇乙酸酯、甲氧基丙基乙酸酯等);及其混合物。优选地,选择液态载体从而提供所公开的聚酯聚合物的分散体或溶液,用于进一步配制。在一些实施方式中,所公开的涂料组合物包含,基于涂料组合物的总重量,至少约20重量%、更优选地至少约30重量%、甚至更优选地至少约35重量%的载体。在一些实施方式中,所公开的涂料组合物包含,基于涂料组合物的总重量,少于约90重量%、更优选地少于约80重量%、甚至更优选地少于约70重量%的载体。

[0116] 在一些实施方式中,所公开的涂料组合物是水基清漆。在一些这样的实施方式中,优选地至少约50重量%、更优选约60重量%,甚至更优选地约75重量%的液态载体体系是水。一些这样的实施方式包含,基于涂料组合物的总重,至少约10重量%的水,更优选地至少约20重量%的水,甚至更优选地至少约40重量%的水或至少约50重量%的水。

[0117] 所公开的涂料组合物可以通过常规方法以各种方式制备。例如,涂料组合物可以通过如下制备:利用充分搅拌以任何期望的次序将聚酯聚合物、交联剂和任意其他任选成分简单混合。可以将所得混合物混合,直到所有的组合物成分基本上均匀共混。或者,涂料组合物可以通过如下以液体溶液或分散液的形式制成:利用充分搅拌以任何期望的次序将任选的载液、聚酯聚合物、交联剂、任选的催化剂和任意其他任选成分混合。可以将额外量的载液添加到涂料组合物中,以将涂料组合物中非挥发物质的量调节至期望水平。

[0118] 所公开的涂料组合物中存在的固体的总量可以根据包括例如期望的涂覆方法的各种因素而变化。目前优选的涂料组合物包含,基于涂料组合物的总重量,至少约10重量%、更优选地至少约20重量%、甚至更优选地至少约30重量%的固体。优选地,涂料组合物包含,基于涂料组合物的总重量,少于约80重量%、更优选地少于约70重量%、甚至更优选地少于约65重量%的固体。

[0119] 在另一实施方式中,本发明提供了一种涂料组合物,其包含所公开的聚酯聚合物和任选的热塑性分散体和交联剂组合。这样的涂料组合物可以适用于各种应用,包括食品或饮料包装应用。尽管并不希望受缚于任何理论,但是我们相信,所公开的某些聚酯聚合物能够稳定某些热塑性材料(诸如聚氯乙烯PVC),以防止或降低热塑性材料或其得到的固化涂层的降解。因此,有机溶胶或塑料溶胶涂料组合物中包含有效量的所公开的聚酯聚合物(例如为了稳定热塑性分散体的目的)也落在本发明的范围内。可用在本发明组合物中的有机溶胶包括例如乙烯基有机溶胶。适用于这样的组合物的材料和制备方法的讨论可以在例如美国专利No.8,481,645B2 (Payot等人)中找到。有机溶胶涂料组合物可例如包含,基于涂料组合物的总非挥发性重量,至少约10重量%、至少约15重量%或至少约20重量%的所公开的聚酯聚合物。有机溶胶涂料组合物可例如包含,基于涂料组合物的总非挥发性重量,少于约90重量%、少于约70重量%或少于约60重量%的聚酯聚合物。有机溶胶涂料组合物还可包含,基于涂料组合物的总非挥发性重量,至少约10重量%、至少约15重量%或至少约20重量%的热塑性材料。有机溶胶涂料组合物还可包含,基于涂料组合物的总非挥发性重量,少于约80重量%、少于约70重量%或少于约65重量%的热塑性材料。

[0120] 示例性的热塑性材料包括卤化的聚烯烃,例如氯乙烯、偏氟乙烯、聚氯乙烯、聚氯异戊二烯、聚氯丁烯的共聚物和均聚物,及其组合。PVC是特别优选的热塑性材料。热塑性材料可例如具有约40000至约300000、约75000至约200000、或约100000至约150000的Mn。在涉及包装涂层的应用中,分散级热塑性颗粒是优选的,其中,基于体均中值颗粒直径,颗粒的尺寸在大于0微米至约5微米的范围内。然而,也可以使用其他尺寸的颗粒,例如基于体均中值颗粒直径,尺寸在约5微米至约100微米范围内的非分散级热塑性颗粒。

[0121] 热塑性材料优选分散在液态载体中以形成热塑性分散体。合适的液态载体的实例包括有机溶剂、增塑剂或其混合物。合适的有机溶剂可以包括极性溶剂,诸如酮类(例如MIBK和DIBK)、二醇醚类、醇类、脂族烃类、芳族烃类、或其混合物。在一些实施方式中,选择对热塑性材料具有亲和性的溶剂或者选择可以溶胀热塑性颗粒以利于液体涂料组合物的储存稳定性的溶剂是有利的。优选的液态载体具有足够的挥发性,从而在固化工艺期间基本上从涂料组合物中蒸发掉。

[0122] 本发明的固化涂层优选充分粘附到金属(例如钢、无锡钢(TFS)、锡板、电解锡板(ETP)、铝等)上,并对可能由长期暴露于例如食品或饮料产品而引起的腐蚀或降解提供高

水平的耐受性。涂层可以涂覆到任何合适的表面上,包括容器的内部表面、容器的外部表面、容器端盖(container end)及其组合。

[0123] 可以使用任何适当的过程,诸如喷涂、辊涂、卷涂、帘涂、浸渍涂布、弯月面涂、吻涂、刮涂、刮刀涂布、浸涂、缝涂、滑动涂布、粉末涂布以及其他预计量的或以其他方式可控的涂布技术,将所公开的涂料组合物以液体形式或固体形式涂覆到基材上。在其中该涂料用于涂布金属片材或卷材的一个实施方式中,该涂料可以通过辊涂来涂覆。

[0124] 可以在基材形成制品之前、期间(例如,通过将涂料组合物喷到部分形成的容器中)或之后,将涂料组合物涂覆到基材上。在一些实施方式中,用一层或多层所公开的涂料组合物涂布平面基材中的至少一部分,然后在平面基材成形成制品之前固化所述涂料组合物。

[0125] 在将涂料组合物涂覆到基材上之后,可以利用各种工艺对组合物进行固化,所述工艺包括例如通过常规或对流方法的烘箱烘烤。固化过程可以以分离的步骤进行或以组合的步骤进行。例如,经涂布的基材可以在环境温度下干燥,从而使涂料组合物保留大部分未交联的状态。然后,可对经涂布的基材进行加热以使涂料组合物完全固化。在某些情况下,涂料组合物可以在一个步骤中进行干燥和固化。在优选的实施方式中,所公开的涂料组合物是可热固化的涂料组合物。

[0126] 固化工艺可以在任何适当的温度下进行,包括例如在约180°C至约250°C范围内的温度。如果要涂布的基材是金属卷材,那么所涂覆的涂料组合物的固化可以例如通过如下进行:使经涂布的金属经受约230°C至约250°C的温度长达约15至30秒。如果要涂布的基材是金属片材(例如用于制造三件式食品罐),那么所涂覆的涂料组合物的固化可以例如通过如下进行:使经涂布的金属经受约190°C至约210°C的温度长达约8至约12分钟。

[0127] 所公开的涂料组合物可用在各种涂层应用中。该涂料组合物特别适于作为金属容器的内部表面或外部表面上的粘附涂层。这种制品的实例包括盖(包括例如食品和饮料容器的扭断盖的内表面);内部冠;两件式和三件式罐(包括例如食品和饮料容器);浅冲压罐;深冲压罐(包括例如多阶拉延和再拉延食品罐);罐端盖(包括例如易开的食品或饮料罐端盖);一体式气溶胶容器;和通用工业容器、罐和罐端盖。

[0128] 优选的涂料组合物特别适于用在金属食品或饮料容器的内部表面或外部表面上,包括与食品接触的表面。优选地,固化涂层当用在食品和饮料容器应用中时是可蒸煮的。优选的固化涂层能够耐受常常与蒸煮过程或其他食品或饮料保存或消毒过程相关的高温条件。特别优选的固化涂层对这种条件表现出增强的耐受性,同时与在这种条件下表现出一种或多种侵蚀(或腐蚀)化学性质的食品或饮料产品接触时表现出增强的耐受性。这种侵蚀性食品或饮料产品的实例包括肉基产品、乳基产品、酸性水果基产品、能量饮品、酸性或酸化的产品。

[0129] 所公开的涂料组合物特别适于用在三件式食品罐的侧壁与食品接触的表面作为涂层。涂料组合物通常涂覆到金属片材上,然后通常在将该经涂布片材制造成三件式食品罐的侧壁之前固化所述涂料组合物。

[0130] 测试方法

[0131] 可以使用各种测试方法评估所公开的涂料组合物,包括:

[0132] A. 耐溶剂性测试

[0133] 涂层的“固化”或交联程度被测定为对溶剂(诸如甲基乙基酮(MEK)或异丙醇(IPA))的耐受性。这项测试如ASTM D 5402-93中所述进行。报告了双向摩擦(即一个来回的运动)的次数。优选地,对MEK溶剂的耐受性为至少30个双向摩擦。

#### [0134] B. 粘附性测试

[0135] 可进行粘附性测试以评估涂料组合物是否粘附到经涂布的基材上。该测试根据ASTM D 3359-测试方法B,利用可得自Minnesota,Saint Paul的3M公司的SCOTCH 610带进行。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。在本文中,如果涂层表现出至少8的粘附等级,则认为该涂层满足粘附性测试。

#### [0136] C. 抗发白性测试

[0137] 抗发白性测试能够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0-5的等级来衡量,其中等级0表示无发白;等级1表示膜轻微发白;等级3表示膜发白,以此类推。2或更低的发白等级对商用包装涂层来说通常是期望的,最佳的是1级或更低级。

#### [0138] D1. 耐蒸煮测试的方法

[0139] 这是与液体诸如水一起暴露于热量和压力之后经涂布基材的涂层完整性的量度。蒸煮性能对于所有的食品和饮料涂层来说不是必需的,但对于一些在蒸煮条件下包装的产品类型来说是期望的。这个过程类似于消毒或巴氏杀菌测试。该测试通过如下进行:使基材经受105-130℃的加热和0.7kg/cm<sup>2</sup>至1.05kg/cm<sup>2</sup>的压力长达15至90分钟。然后,对经涂布基材进行上述粘附性和抗发白性测试。在需要蒸煮性能的食品或饮料应用中,10的粘附性等级和至少7的抗发白等级对于商业上可行的涂层来说通常是期望的。

#### [0140] D2. 蒸煮方法

[0141] 这项测试提供了涂层耐受常常与食品或饮料保存或消毒相关的条件的能力指标。可将经涂布的ETP平板置于容器中并且部分浸入测试物质中。当全部浸入测试物质中时,将经涂布基材样品置于高压釜中,并经受130℃的热和大气压强以上1个atm的压强长达60分钟的时间。在蒸煮之后,马上测试经涂布基材样品的粘附性、抗发白性或抗污性。

#### [0142] E. 楔子弯曲测试

[0143] 这个测试提供了涂层的柔韧水平及其固化程度的指示。测试楔子由被涂布的长方形金属测试片(长12cm×宽5cm)形成。测试楔子由经涂布的片材通过围绕卷筒折叠(即弯曲)该片材而形成。为了完成这个步骤,将卷筒放置在经涂布片材上,从而其被定向为与片材的12cm边缘平行并且与其相距相等距离。所得测试楔子具有6mm的楔子直径和12cm的长度。为了评估涂层的楔子弯曲性质,将测试楔子纵向放置在楔子弯曲测试仪的金属块中,并且使重2.4kg的砝码从60cm的高度落在测试楔子上。然后,将变形的测试楔子浸在硫酸铜测试溶液(通过将20份CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、70份去离子水和10份盐酸(36%)组合而制成)中约2分钟。在显微镜下检查暴露的金属,并且测量沿着测试楔子的变形轴线的涂层失效毫米数。结果可表示为利用如下计算的楔子弯曲百分比:

[0144]  $100\% \times [(120\text{mm}) - (\text{失效的mm})] / (120\text{mm})$

[0145] 如果涂层表现出70%或更高的楔子弯曲百分率,那么该涂层被认为满足楔子弯曲测试。

[0146] 通过如下实施例阐释本发明。应当理解到,特定实例、材料、用量和过程仅仅是阐释性的且可根据描述进行其它实施方式。除非另有声明,所有份和百分比都以重量计。

### 实施例

[0147] 实施例1

[0148] 四甲基双酚F与碳酸亚乙酯的反应

[0149] 在反应容器中合并4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)和10%摩尔过量的碳酸亚乙酯并加热至100°C。将基于反应物的重量0.1重量%的1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)加入容器中以催化反应。将反应容器保持在150°C持续1小时,然后保持在180°C直至约4小时后直到碳酸酯红外吸收带消失。产物(式III的二元醇)含有0.14重量%的未反应4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)和3.6重量%的未反应碳酸亚乙酯。

[0150] 实施例2

[0151] 腰果酚与碳酸甘油酯的反应

[0152] 在反应容器中合并腰果酚和20%摩尔过量的碳酸甘油酯并加热至120°C。将基于反应物的重量0.1重量%的DBN加入容器中以催化反应。将反应容器保持在180°C持续4-5小时直至通过红外光谱法和CO<sub>2</sub>气泡形成停止监测到反应完成。产物(式IX的二元醇)含有1.23重量%的未反应腰果酚和少于0.02重量%的未反应碳酸甘油酯。

[0153] 实施例3

[0154] 四甲基双酚F与碳酸亚丙酯的反应

[0155] 利用实施例1的方法,在反应容器中合并4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)和10%摩尔过量的碳酸亚丙酯并加热至120°C。将基于反应物的重量0.1重量%的DBN加入容器中以催化反应。将反应容器保持在180°C持续5小时直至通过红外光谱法和CO<sub>2</sub>气泡形成停止监测到反应完成。产物(式III的二元醇)含有0.02重量%的未反应4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)和4.2重量%的未反应碳酸亚丙酯。

[0156] 实施例4

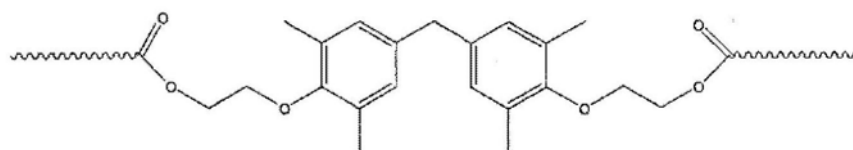
[0157] 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)与碳酸亚乙酯的反应

[0158] 利用实施例1的方法,在反应容器中合并IONOL 46(2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚))和10%摩尔过量的碳酸亚乙酯并加热至120°C。将0.1重量%的DBN加入容器中以催化反应。将反应容器保持在180°C持续5小时直至通过红外光谱法和CO<sub>2</sub>气泡形成停止监测到反应完成。产物是式III的二元醇。

[0159] 实施例5

[0160] 使用式III的二元醇来合成聚酯

[0161] 在实施例1中制备的式III的二元醇被用于制造含如下所示的式XIII的链段的溶剂型聚酯聚合物:



[0162]

**XIII**

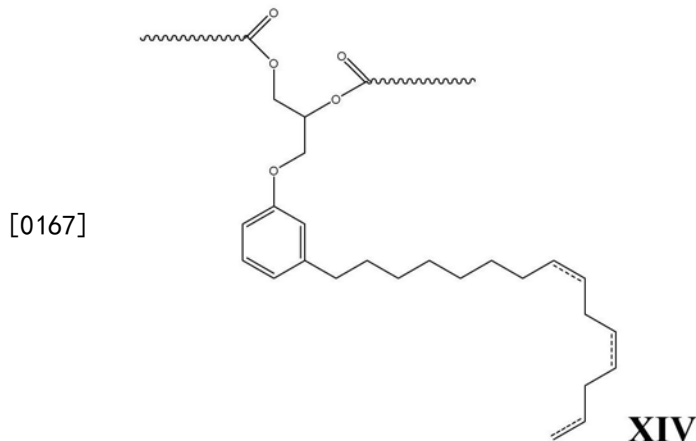
[0163] 通过在配备有顶置式搅拌器、加热套、带有拉西环的填充柱、蒸馏头和冷凝器的反

应容器中混合12.25g新戊二醇、2.52g乙二醇、10.69g环己烷二甲醇、33.1g实施例1的二醇、35.66g间苯二甲酸、12.76g环己烷二羧酸、1.12g马来酸酐和0.09g有机金属催化剂来进行反应。将反应混合物加热并维持在240℃直至酸值达到20。接着，将2.66g癸二酸和8.7g二甲苯加入反应容器中，并用Dean-Stark分水器代替填充柱和蒸馏头，然后将反应混合物加热至回流直至酸值达到5。冷却反应混合物并用34.2g丁二醇稀释以提供成品的聚酯溶液。

[0164] 实施例6

[0165] 使用式IX的二元醇来合成聚酯

[0166] 在实施例2中制备的式IX的二元醇被用于制造含如下所示的式XIV的链段的溶剂型聚酯聚合物：



[0168] 通过在配备有顶置式搅拌器、加热套、带有拉西环的填充柱、蒸馏头和冷凝器的反应容器中混合10.78g新戊二醇、2.21g乙二醇、18.11g环己烷二甲醇、20.04g实施例2的二醇、36.44g间苯二甲酸、12.42g环己烷二羧酸和0.09g有机金属催化剂来进行反应。将反应混合物加热并维持在230℃直至酸值达到20。接着，将5.3g二甲苯加入反应容器中，并用Dean-Stark分水器代替填充柱和蒸馏头，然后将反应混合物加热至回流直至酸值达到5。冷却反应混合物并用37.6g丁二醇稀释以提供成品的聚酯溶液。

[0169] 实施例7

[0170] 使用式III的二元醇来合成丙烯酸化聚酯

[0171] 在实施例1中制备的式III的二元醇被用于通过以下方法制造水基丙烯酸化聚酯：在130℃下加热70g(干基)实施例5的聚酯、23.94g丁二醇和1.609g二甲苯并130℃下经2小时加入加热的单体进料，所述单体进料含1.2份2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(AMBN)引发剂、14g丙烯酸乙酯、5.89g苯乙烯、4.24g丙烯酸和5.89g丙烯酸羟乙酯。添加加热的单体进料结束后1小时，向反应混合物中掺入0.16g过氧化苯甲酸叔丁酯引发剂(TBPB)。将反应混合物保持在130℃持续约2小时直至测量的非挥发性含量(NVC)达到70%。在180℃下加热0.5g份的反应产物持续1小时，其被测定为具有32.5的酸值和70.1的NVC。将剩余的反应产物冷却至97℃并经10分钟通过加入二甲基乙醇胺(DMEA)在水中的50重量%溶液来完全中和酸含量。将生成的产物保持在97℃持续30分钟，并经1小时用添加的热水稀释直至NVC达到30%。终产物的特征为：NVC=29.5%，使用No.4Afnor粘度流杯在25℃下的粘度为43秒，且pH=8.5。

[0172] 实施例8

[0173] 使用式IX的二元醇来合成丙烯酸化聚酯

[0174] 在实施例2中制备的式IX的二元醇被用于通过以下方法制造水基丙烯酸化聚酯：在130℃下加热70份(干基)实施例6的聚酯、26.3g丁二醇和3.7g二甲苯并130℃下经2小时加入加热的单体进料以提供含70%NVC的丙烯酸化聚酯，所述单体进料含1.2份AMBN、12.42份丙烯酸乙酯、5.89g苯乙烯、5.79g丙烯酸和5.89g丙烯酸羟乙酯。添加加热的单体进料后1小时，向反应混合物中掺入0.16g TBPB，然后将反应混合物保持在130℃并再次掺入0.16g TBPB。将反应混合物保持在130℃持续约1小时直至NVC达到70%。在180℃下加热1g份的反应产物持续30分钟，其被测定为具有43.5的酸值和70%NVC。将剩余的反应产物冷却至97℃并经10分钟通过加入DMEA在水中的50重量%溶液来完全中和酸含量。将生成的产物保持在97℃持续30分钟，并经1小时用添加的热水稀释直至NVC达到28%。终产物的特征为：NVC=27.3%，使用No.4 Afnor粘度流杯在25℃下的粘度为136秒，且pH=8.8。

[0175] 实施例9

[0176] 溶剂基涂料配制物

[0177] 向实施例5和6的聚酯溶液中边搅拌边加入可溶型酚醛树脂和酸性催化剂。使用二甲苯-丁醇溶剂共混物调节溶液粘度。完全均化后，使涂料组合物在室温下静止12小时，然后以6-8g/m<sup>2</sup>干膜重量涂覆在带有2.8g/m<sup>2</sup>锡膜重量涂层的马口铁板上并在200℃下固化10分钟(在最高金属温度下的时间)。冷却后，牵拉一些经涂布的板以产生4角不对称盒或规则端盖。然后在水、水+3%乙酸或水+1%氯化钠中在130℃下蒸煮盒、端盖和平板持续1小时。通过将经涂布板与参考系列的标准经涂布板进行比较，使用0-5的等级来评价经涂布板的外观、粘附性和柔韧性。涂料配方示于下表1中且评价结果示于下表2中：

[0178] 表1

[0179] 涂料配方

	成分	涂料 1	涂料 2
	实施例 5 的聚酯(55% NVC)	59	
	实施例 6 的聚酯(70% NVC )		47
	可溶型酚醛树脂(在丁醇中 60% NVC)	12	12
[0180]	磺酸催化剂(在 DOWANOL™ DPM 中 5%)	2	
	磷酸催化剂(在 DOWANOL DPM 中 10 %)		0.5
	二甲苯	16	29
	丁醇	4	4

[0181] 表2

[0182] 评价(等级为0-5,5=最佳)



[0183]	测试板	涂料 1	涂料 2
	在 3%乙酸中蒸煮的 4c 盒	4 (轻微发白和起泡)	3 个角损失粘附性
	在水中蒸煮的 4c 盒	5 (无发白, 无起泡)	3 个角损失粘附性
	在 1%盐水中蒸煮的 4c 盒	5 (无发白, 无起泡)	3 个角损失粘附性
[0184]	在 3%乙酸中蒸煮的平板	4 (轻微发白, 非常轻微的起泡)	4 (轻微发白, 无起泡)
	在 1%盐水中蒸煮的平板	4.5 (非常轻微的发白, 无起泡)	5 (无发白, 极好的粘附性, 无起泡)
	在水中蒸煮的平板	5 (无发白, 无起泡)	5 (无发白, 极好的粘附性)

[0185] 实施例10

[0186] 水基涂料配制物

[0187] 以两种不同的固体水平使用实施例8的聚酯并将其与两种不同的可溶型酚醛树脂、胺中和的磺酸催化剂和已经用胺中和的乙烯基膦酸丙烯酸类树脂一起搅拌以使树脂可溶于水。丙烯酸类树脂起着助粘剂和交联催化剂的作用。利用去离子水调节涂料组合物的粘度至使用No.4 Afnor粘度流杯在25℃下为约60秒的目标。完全均化后,使涂料组合物在室温下静止12小时,然后以6-8g/m<sup>2</sup>干膜重量涂覆在马口铁板(如实施例9中所使用的那些)上并在200℃下固化4-10分钟(总烘箱时间)。冷却后,牵拉经涂布的板以产生规则端盖并如实施例9中所述进行蒸煮和评价。涂料配方示于下表3中且评价结果示于下表4中:

[0188] 表3

[0189] 涂料配方

	成分	涂料 1	涂料 2
	实施例 8 的聚酯(30% NVC)	69	
	实施例 8 的聚酯(27% NVC )		50
	可溶型酚醛树脂 1	3	
[0190]	可溶型酚醛树脂 2		5
	胺中和的磺酸催化剂	5	2
	胺中和的乙烯基膦酸丙烯酸类树脂	4	4.8
[0191]	水	以调节粘度	以调节粘度

[0192] 表4

[0193] 评价(等级为0-5,5=最佳)

[0194]

测试板	涂料 3 200° C 下 4 分钟	涂料 3 200° C 下 10 分 钟	涂料 4 200° C 下 4 分 钟	涂料 4 200° C 下 10 分 钟
在水中蒸煮的 端盖	5 (无发白, 极好的粘附 性)		5 (无发白, 极 好的粘附性)	
在 3%乙酸中蒸 煮的端盖	4 (轻微发 白, 极好的 粘附性)	4.5 (轻微发 白, 极好的粘 附性)	4.5 (轻微发 白, 极好的粘 附性)	5 (无发白, 极 好的粘附性)
在 1%盐水中蒸 煮的端盖	5 (无发白, 极好的粘附 性)		5 (无发白, 极 好的粘附性)	

[0195] 如此描述本发明的优选实施方式后,本领域技术人员容易意识到,在本文中找到的教导可适用于在所附权利要求范围内的其它实施方式。所有专利、专利文件和出版物的全部公开内容均通过引用并入本文犹如单独并入一样。