



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월06일
(11) 등록번호 10-2007188
(24) 등록일자 2019년07월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 167/00 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7012454
(22) 출원일자(국제) 2011년10월14일
심사청구일자 2016년10월13일
(85) 번역문제출일자 2013년05월14일
(65) 공개번호 10-2013-0122746
(43) 공개일자 2013년11월08일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/056376
(87) 국제공개번호 WO 2012/051540
국제공개일자 2012년04월19일
(30) 우선권주장
61/393,584 2010년10월15일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20060093768 A1*
US20040044117 A1
KR1020090054999 A
KR1020070001160 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에스더블유아이엠씨 엘엘씨
미국 44115 오하이오주 클리블랜드 웨스트 프로스
펙트 애비뉴 101 미들랜드 빌딩 1100
(72) 발명자
프루보스트, 베누아
프랑스 에프-71290 라베르케명 드 쿼세리 앙 브뢰
일르
스텐슨, 폴
미국 06001 코네티컷주 에이번 와일드우드 درا이
브 23
(74) 대리인
양영준, 이상남

전체 청구항 수 : 총 42 항

심사관 : 양래청

(54) 발명의 명칭 금속 기재용의 폴리에스테르-기재 코팅 조성물

(57) 요약

본 발명은 신규한 코팅 조성물이 표면의 적어도 일부분에 적용된 신규한 패키징 용품, 예를 들어 식품 및 음료 캔을 제공한다. 바람직한 실시 형태에서, 본 코팅 조성물은 하나 이상의 연결 세그먼트(segment) 및 복수의 경질 세그먼트를 포함하는 골격을 갖는 적어도 필름 형성량의 코폴리에스테르 수지를 포함한다. 코폴리에스테르 수지는 바람직하게는 유리 전이 온도가 약 10℃ 내지 약 50℃이다. 또한 본 발명은 코팅된 용품의 제조 방법을 제공한다.

명세서

청구범위

청구항 1

금속 기재를 갖는 식품 또는 음료 용기 또는 그 일부; 및

금속 기재의 적어도 일부분 상에 적용된 코팅 조성물

을 포함하는 용품이며, 여기서, 코팅 조성물은

하나 이상의 연질 세그먼트 및 하나 이상의 경질 세그먼트를 포함하는 골격을 가지며, 시차 주사 열량 측정법을 통해 측정된 유리 전이 온도가 10℃ 내지 50℃인 코폴리에스테르 수지; 및

가교결합제

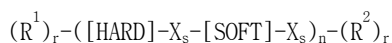
를 포함하고, 여기서, 경질 및 연질 세그먼트는 폴리에스테르 골격 전체에 걸쳐 비랜덤 분포로 분산되고, 골격은 교대 시퀀스(sequence)의 경질 및 연질 세그먼트를 포함하며, 교대 경질 및 연질 세그먼트는 계단식 성장형 결합을 통하여 서로에게 연결되고,

상기 하나 이상의 경질 세그먼트는 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체 세그먼트 또는 그 조합이고, 하나 이상의 방향족 기를 포함하고 선택적으로 포화 또는 불포화 단환식 지환족 기, 임의의 조합의 방향족 및/또는 지환족 기를 포함할 수 있는 포화 또는 불포화 다환식 기, 또는 그 조합으로 구성된 추가의 환형 기 중 하나 이상을 포함하고,

상기 하나 이상의 연질 세그먼트는 중합체 세그먼트, 올리고머 세그먼트, 단량체 세그먼트, 또는 그 조합이고, 여기서 연질 세그먼트는 지방족인, 용품.

청구항 2

제1항에 있어서, 코폴리에스테르 수지는 하기 구조를 갖는 것인 용품.



여기서,

[HARD]는 독립적으로 경질 세그먼트를 나타내며,

[SOFT]는 독립적으로 연질 세그먼트를 나타내고,

각각의 X는 독립적으로 계단식 성장형 결합이며,

각각의 s는 독립적으로 1이고,

n은 1 이상이며,

R^1 은, 존재할 경우, 반응성 작용기, 유기 기, 또는 말단 반응성 작용기를 선택적으로 포함하는 연질 세그먼트이고,

R^2 는, 존재할 경우, 반응성 작용기, 유기 기, 또는 말단 반응성 작용기를 선택적으로 포함하며 계단식 성장형 결합을 통하여 경질 세그먼트에 선택적으로 연결될 수 있는 경질 세그먼트이고,

각각의 r은 독립적으로 0 또는 1이고,

여기서 계단식 성장형 결합은 아마이드, 카르보네이트 에스테르, 에스테르, 에테르, 우레아, 및 우레탄 결합, 및 그 조합으로부터 선택된다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 시차 주사 열량 측정법을 통해 측정된 코폴리에스테르 수지의 유리 전이 온도는 15℃ 내지 35℃인 용품.

청구항 4

제1항에 있어서, 경질 세그먼트는 수평균 분자량이 500 이상인 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체로부터 유도되고, 선택적으로 시차 주사 열량 측정법을 통해 측정된 경질 세그먼트의 유리 전이 온도 (T_g)는 10℃ 내지 100℃이고, 여기서 상기 경질 세그먼트의 T_g 는 단리된 경질 세그먼트 성분의 T_g 를 의미하는 것인 용품.

청구항 5

제1항에 있어서,

- a) 연질 세그먼트는 4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 유기 기이며, 선택적으로 골격 또는 펜던트 중 어느 하나에 치환체를 포함하거나;
- b) 연질 세그먼트는 6 내지 36개의 탄소 원자를 포함하는 2가 탄화수소 기이거나;
- c) 연질 세그먼트는 구조 $R^3-(CR^4)_t-R^3$ 을 갖는 화합물로부터 유도되며, 여기서, 각각의 R^3 은 독립적으로 카르복실기, 언하이드라이드기, 에스테르기, 및 하이드록실기로부터 선택되는 반응성기, 또는 카르복실기이고, t 는 4 내지 60이고, 각각의 R^4 는 독립적으로 수소, 할로젠, 또는 유기 기이거나; 또는
- d) 연질 세그먼트는 아디프산, 아젤라산, 지방산-기재 이산, 세바스산, 석신산, 글루타르산, 또는 그의 유도체 또는 혼합물로부터 유도되는 것인, 용품

청구항 6

제2항에 있어서,

n 은 2 이상이고,

각각의 s 는 1이고,

각각의 X 는 에스테르 결합이며,

각각의 r 은 1이고,

R^1 은 반응성 작용기이고,

R^2 는 반응성 작용기로 종결된 경질 세그먼트인, 용품.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 코폴리에스테르 수지는 하이드록실 작용성 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체 및 이산 또는 이산 등가물을 포함하는 반응물들의 반응 생성물이고, 여기서 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체 대 이산 또는 이산 등가물의 중량비는 8:1 내지 20:1인, 용품.

청구항 8

제1항에 있어서, 코팅 조성물은 코팅 조성물 중의 수지 고형물의 총 중량을 기준으로

60 중량% 이상의 코폴리에스테르 수지, 또는

2 내지 20 중량%의 아크릴레이트 공중합체

를 포함하며, 여기서 아크릴레이트 공중합체는 하나 이상의 글리시딜기를 포함하는 것인, 용품.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 코폴리에스테르 수지는, 전체 폴리에스테르 고형물을 기준으로, 코팅 조성물에 존재하는 폴리에스테르의 총량의 90 중량% 초과를 구성하는 것인, 용품.

청구항 10

제1항에 있어서, 코팅 조성물은 결합된 비스페놀 A 및 방향족 글리시딜 에테르 화합물을 100 ppm 미만으로 함유

하는 것인, 용품.

청구항 11

제1항에 있어서, 계단식 성장형 결합은 에스테르 결합인 용품.

청구항 12

제1항에 있어서, 경질 세그먼트는 폴리에스테르 중합체의 75 wt-% 이상을 구성하는 것인, 용품.

청구항 13

제1항에 있어서, 환형 기는 경질 세그먼트의 20 wt-% 이상을 구성하거나, 또는 환형 기는 경질 세그먼트의 50 wt-% 이상을 구성하는 것인, 용품.

청구항 14

제1항에 있어서, 경질 세그먼트는 오르토-프탈산 무수물, 아이소프탈산, 테레프탈산, 및 그 혼합물 또는 유도체로부터 선택되는 하나 이상의 방향족 이산 또는 무수물을 이용하여 형성되는 것인, 용품.

청구항 15

제1항에 있어서, 캔 단부 상에 코팅 조성물이 적용된 리벳 처리된 음료 캔 단부를 포함하는 용품.

청구항 16

제1항에 있어서, 경화된 코팅 조성물은 시차 주사 열량 측정법을 통해 측정된 유리 전이 온도가 20℃ 이상 및 80℃ 미만인 용품.

청구항 17

제1항에 있어서, 코팅 조성물은

시차 주사 열량 측정법을 통해 측정된 유리 전이 온도가 10℃ 내지 50℃이고 교대 경질 및 연질 세그먼트를 포함하는 코폴리에스테르 수지; 및

가교결합제

를 포함하고, 여기서 코폴리에스테르 수지는

(i) 시차 주사 열량 측정법을 통해 측정된 유리 전이 온도가 10℃ 내지 100℃인 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체, 및

(ii) 이산 또는 이산 등가물

을 포함하는 성분들의 반응 생성물이고, 여기서 경질 세그먼트는 성분 (i)에 의해 제공되고, 연질 세그먼트는 성분 (ii)에 의해 제공되는 것인, 용품.

청구항 18

경화될 때 식품 접착 패키징 코팅으로 사용하기에 적합한, 제1항에 정의된 바와 같은 코팅 조성물을 제공하는 단계; 및

식품 또는 음료 용기 또는 그 일부를 형성하는 데 사용하기에 적합한 평면 금속 기재의 적어도 일부분에 상기 코팅 조성물을 적용하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 19

전체 수지 고형물을 기준으로, 시차 주사 열량 측정법을 통해 측정된 유리 전이 온도가 10℃ 내지 50℃이며 하기 구조를 갖는 코폴리에스테르 수지 60 중량% 이상:

$$(R^1)_r - ([HARD] - X_s - [SOFT] - X_s)_n - (R^2)_r$$

(여기서,

[HARD]는 독립적으로 유리 전이 온도가 10℃ 내지 100℃인 경질 세그먼트를 나타내며,

[SOFT]는 독립적으로 연질 세그먼트를 나타내고,

각각의 X는, 독립적으로 계단식 성장형 결합이며,

각각의 s는 1이고,

n은 1 이상이며,

R^1 은, 존재할 경우, 반응성 작용기, 유기 기, 또는 말단 반응성 작용기를 선택적으로 포함하는 연질 세그먼트이고,

R^2 는, 존재할 경우, 반응성 작용기, 유기 기, 또는 말단 반응성 작용기를 선택적으로 포함하고 계단식 성장형 결합을 통하여 경질 세그먼트에 선택적으로 연결될 수 있는 경질 세그먼트이고,

각각의 r은 독립적으로 0 또는 1이고,

여기서 경질 및 연질 세그먼트는 폴리에스테르 골격 전체에 걸쳐 비랜덤 분포로 분산되고, 상기 골격은 교대 시퀀스의 경질 및 연질 세그먼트를 포함하고,

계단식 성장형 결합은 아미드, 카르보네이트 에스테르, 에스테르, 에테르, 우레아, 및 우레탄 결합, 및 그 조합으로부터 선택되고,

상기 하나 이상의 경질 세그먼트는 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체 세그먼트 또는 그 조합이고, 하나 이상의 방향족 기를 포함하고 선택적으로 포화 또는 불포화 단환식 지환족 기, 임의의 조합의 방향족 및/또는 지환족 기를 포함할 수 있는 포화 또는 불포화 다환식 기, 또는 그 조합으로 구성된 추가의 환형 기 중 하나 이상을 포함하고,

상기 하나 이상의 연질 세그먼트는 중합체 세그먼트, 올리고머 세그먼트, 단량체 세그먼트, 또는 그 조합이고, 여기서 연질 세그먼트는 지방족임); 및

가교결합제

를 포함하며, 경화될 때 식품 접촉 패키징 코팅으로 사용하기에 적합한 코팅 조성물.

청구항 20

리벳 처리된 음료 캔 단부; 및

상기 리벳 처리된 음료 캔 단부의 적어도 일부분 상에 적용된 코팅

을 포함하는 용품이며, 여기서 코팅은 하나 이상의 다중산 분자 및 하나 이상의 폴리올 분자를 포함하는 반응물로부터 형성된 환형 기-함유 코폴리에스테르 수지를 포함하는 코팅 조성물로부터 형성되고, 여기서 상기 반응물은 트라이메틸올 프로판, 및 구조 $R^3 - (CR^4)_t - R^3$ 을 갖는 화합물을 포함하는 지방족 반응물을 포함하고, 상기 구조에서

각각의 R^3 은 독립적으로 계단식 성장 반응에 참여할 수 있는 반응성 기이고;

t는 4 내지 60이고;

각각의 R^4 는 독립적으로 수소, 할로젠, 또는 유기 기인, 용품.

청구항 21

제20항에 있어서, R^3 은 독립적으로 카르복실 기, 언하이드라이드 기, 에스테르 기, 또는 하이드록실 기인 용품.

청구항 22

제20항에 있어서, 각각의 R^3 은 카르복실 기이고, t는 6 내지 36인 용품.

청구항 23

제20항에 있어서, R^3 은 카르복실 기이고, t는 8 내지 36이며, 각각의 R^4 는 수소인 용품.

청구항 24

제20항에 있어서, t는 6 내지 36이고, 코폴리에스테르 수지의 유리 전이 온도는 10℃ 내지 50℃인 용품.

청구항 25

제20항에 있어서, t는 8 내지 36이고, 각각의 R^4 는 수소이고, 코폴리에스테르 수지의 유리 전이 온도는 10℃ 내지 50℃인 용품.

청구항 26

제20항에 있어서, 지방족 반응물은 아디프산, 아젤라산, 지방산-기재 이산, 세바스산, 석신산, 글루타르산, 또는 그의 유도체 또는 혼합물을 포함하는 것인 용품.

청구항 27

제20항에 있어서, 지방족 반응물은 세바스산을 포함하는 것인 용품.

청구항 28

제20항에 있어서, 코폴리에스테르 수지의 유리 전이 온도는 15℃ 내지 35℃인 용품.

청구항 29

제20항에 있어서, 경화된 코팅의 유리 전이 온도는 25℃ 이상 60℃ 미만인 용품.

청구항 30

제20항에 있어서, 코팅 조성물은 전체 수지 고형물을 기준으로 60 중량% 이상의 코폴리에스테르 수지를 포함하는 것인 용품.

청구항 31

제20항에 있어서, 코폴리에스테르 수지는 전체 폴리에스테르 고형물을 기준으로, 코팅 조성물에 존재하는 폴리에스테르의 총량의 90 중량% 초과를 구성하는 것인 용품.

청구항 32

제20항에 있어서, 코폴리에스테르 수지는 10 미만의 산가 및 10 내지 50의 하이드록실가를 갖는 것인 용품.

청구항 33

제20항에 있어서, 코팅 조성물은 결합된 비스페놀 A 및 방향족 글리시딜 에테르 화합물을 100 ppm 미만으로 함유하는 것인 용품.

청구항 34

제20항에 있어서, 코팅 조성물은 아미노플라스트 가교결합제를 포함하는 것인 용품.

청구항 35

제34항에 있어서, 코팅 조성물은 레졸 페놀형 가교결합제를 추가로 포함하는 것인 용품.

청구항 36

리벳 처리된 금속 음료 캔 단부; 및

상기 리벳 처리된 음료 캔 단부의 내부 식품-접촉 표면 상에 적용된 코팅

을 포함하는 용품이며, 상기 코팅은, 전체 수지 고형물을 기준으로, 유리 전이 온도가 10℃ 내지 50℃인 환형기-함유 코폴리에스테르 수지 60 중량% 이상을 포함하는 코팅 조성물로부터 형성되고, 여기서 코폴리에스테르 수지는 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체 및 지방족 반응물을 포함하는 반응물로부터 형성되고, 상기 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체는 트라이메틸을 프로판을 포함하는 반응물로부터 형성되고, 상기 지방족 반응물은 구조 $R^3-(CR^4)_t-R^3$ 을 갖는 화합물을 포함하고, 상기 구조에서

각각의 R^3 은 독립적으로 카르복실 기, 언하이드라이드 기, 또는 하이드록실 기이고,

t는 4 내지 60이고,

각각의 R^4 는 독립적으로 수소인, 용품.

청구항 37

제36항에 있어서, 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체는 아이소프탈산 및 테레프탈산을 포함하는 반응물로부터 형성되는 것인 용품.

청구항 38

제37항에 있어서, 지방족 반응물은 아디프산, 아젤라산, 지방산-기재 이산, 세바스산, 석신산, 글루타르산, 또는 그의 유도체 또는 혼합물을 포함하는 것인 용품.

청구항 39

전체 수지 고형물을 기준으로, Tg가 10℃ 내지 50℃인 코폴리에스테르 수지 60 중량% 이상;

가교결합제; 및

액체 담체

를 포함하는 액체 코팅 조성물이며,

여기서, 코폴리에스테르 수지는

Tg가 10℃ 내지 100℃이고, 트라이메틸을 프로판, 아이소프탈산, 및 테레프탈산을 포함하는 반응물로부터 형성된 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체; 및

구조 $R^3-(CR^4)_t-R^3$ 을 갖는 화합물을 포함하는 지방족 반응물이며, 여기서 각각의 R^3 은 독립적으로 카르복실 기,

언하이드라이드 기, 또는 하이드록실 기이고, t는 4 내지 60이고, 각각의 R^4 는 수소인, 지방족 반응물

을 포함하는 성분들의 반응 생성물이고,

상기 코팅 조성물은 내부 식품-접촉 캔 코팅을 형성하는 데 사용하기에 적합하며, 결합된 비스페놀 A 및 방향족 글리시딜 에테르 화합물을 100 ppm 미만으로 함유하는 것인, 액체 코팅 조성물.

청구항 40

제39항에 있어서, 리벳 처리된 음료 캔 단부의 내부 표면 상에 제곱 인치당 7 밀리그램의 건조 필름 두께로 경화될 때, 물에 용해된 1 중량%의 NaCl을 함유하는 실온 전해질 용액에 4초 동안 노출된 후에 1 mA 미만의 전류를 통과시키는 액체 코팅 조성물.

청구항 41

제40항에 있어서, 지방족 반응물이 세바스산을 포함하는 것인 액체 코팅 조성물.

청구항 42

제39항에 있어서, 코팅 조성물 중의 수지 고형물의 총 중량을 기준으로, 20 내지 40 중량%의 고형물을 가지며 5 내지 40 중량%의 가교결합제를 포함하는 액체 코팅 조성물.

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

[0001]

관련 출원의 상호 참조

[0002]

본 출원은 프로우보스트(Prouvost) 등에 의해 2010년 10월 15일자로 출원되고 발명의 명칭이 "금속 기재용의 폴리에스테르-기재 코팅 조성물(Polyester-Based Coating Composition for Metal Substrates)"인 미국 가특허 출원 제61/393,584호에 대한 우선권을 주장하며, 상기 미국 가특허 출원은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0003]

매우 다양한 코팅이 2-부품(two-piece) 식품 및 음료 캔의 표면을 코팅하는 데 사용되어 왔다. 이들 캔은 일반적으로 "코일 코팅" 작업을 이용하여 코팅되며, 즉 적절한 금속 기재(예를 들어, 강철 또는 알루미늄 금속)의 평면 시트가 적절한 조성물로 코팅되고, 경화되고, 그 후 코팅된 기재는 캔의 단부 또는 몸체(body)로 성형된다. 코팅은 기재에 대한 고속 적용이 가능해야 하고, 경화시 이러한 요구가 많은 최종 용도에서의 수행에 필요한 특성을 제공하여야 한다. 예를 들어, 코팅은 식품 접촉에 대하여 안전해야 하고; 기재에 대한 탁월한 접착력을 가져야 하고; 성형 단계 동안 드로잉될 수 있어야 하고; 단부 코팅으로 사용될 때, 단부가 개봉될 경우 청결한 에지를 제공하여야 하고; 오염(staining) 및 기타 코팅 결함, 예를 들어 "포핑(popping)", "블러싱(blushing)" 및/또는 "블리스터링(blistering)"을 견뎌야 하고; 가혹한 환경에 노출될 때에도 장기간에 걸쳐 열화(degradation)를 견뎌야 한다. 이전의 코팅은 하나 이상의 결함으로 고통을 겪어왔다.

[0004]

에폭시-기재 코팅 및 폴리비닐-클로라이드-기재 코팅을 비롯한 다양한 코팅이 내부 보호 캔 코팅으로서 사용되어 왔다. 그러나, 이들 코팅 유형의 각각은 잠재적인 결점을 갖는다. 예를 들어, 폴리비닐 클로라이드 또는 관련 할라이드-함유 비닐 중합체를 함유하는 재료의 재활용(recycling)은 문제가 있을 수 있다. 또한, 어떤 사람들에게는 식품 접촉 에폭시 코팅을 제형화하는 데 통상 사용되는 소정의 에폭시 화합물의 감소 또는 제거에 대한 요망이 있다.

[0005]

전술한 결점에 대처하기 위하여, 패키징 코팅 산업은 폴리에스테르 수지 시스템과 같은 대안적인 결합제 시스템을 기재로 한 코팅을 모색해 왔다. 그러나, 코팅 특성들(예를 들어, 가요성, 접착성, 내부식성, 안정성, 내균열성(resistance to crazing) 등)의 필요한 균형을 나타내는 폴리에스테르-기재 코팅을 제형화하는 것은 문제가 있었다. 예를 들어, 그러한 코팅의 경우 내부식성과 가공 특성 사이에 전형적으로 트레이드오프(tradeoff)가 있었다. 우수한 제조 특성과 균열의 부재 둘 모두를 나타낸, 식품 접촉에 적합한 폴리에스테르-기재 코팅은 너무 연질이고 부적합한 내부식성을 나타내는 경향이 있었다. 역으로, 우수한 내부식성을 나타낸, 식품 접촉에 적합한 폴리에스테르-기재 코팅은 제작시 불량한 가요성 및 부적합한 균열을 전형적으로 나타냈다.

[0006]

시장에서 필요로 하는 것은, 예를 들어 패키징 코팅과 같은 코팅에 사용하기 위한 개선된 결합제 시스템이다. 그러한 패키지, 이를 제조하기 위한 조성물 및 방법이 본 발명에서 개시되고 청구된다.

발명의 내용

[0007]

일 태양에서, 본 발명은 다양한 코팅 응용에서 유용한 코팅 조성물에 관한 것이다. 바람직하게는 코팅 조성물은, 바람직하게는 하나 이상의 연질 세그먼트(segment) 및 하나 이상의 경질 세그먼트, 그리고 더 바람직하게는 2개 이상의 경질 세그먼트를 포함하는 골격을 갖는 코폴리에스테르 수지의 형태의, 적어도 필름 형성량의 폴리에스테르 중합체를 포함한다. 바람직한 실시 형태에서, 폴리에스테르 중합체는 복수의 경질 세그먼트를 포함하며, 바람직하게는 유리 전이 온도("Tg")가 약 10°C 내지 약 50°C, 더 바람직하게는 10°C 내지 35°C이다. 상기 하나 이상의 경질 세그먼트는 바람직하게는 Tg가 약 10°C 내지 약 100°C이다.

[0008]

일 실시 형태에서, 폴리에스테르 중합체는 하기 구조를 갖는다:

- [0009] $(R^1)_r - ([HARD] - X_s - [SOFT] - X_s)_n - (R^2)_r$
- [0010] 여기서,
- [0011] [HARD]는 독립적으로 경질 세그먼트를 나타내며;
- [0012] [SOFT]는 독립적으로 연질 세그먼트를 나타내고;
- [0013] 각각의 X는, 존재할 경우, 독립적으로 2가 유기 기이며;
- [0014] 각각의 s는 독립적으로 0 또는 1이고;
- [0015] n은 1 이상 (더 바람직하게는 2 이상)이며;
- [0016] R^1 은, 존재할 경우, 반응성 작용기, 유기 기, 또는 말단 반응성 작용기를 선택적으로 포함할 수 있고 계단식 성장형 결합을 통하여 경질 세그먼트에 선택적으로 연결될 수 있는 연질 세그먼트이고;
- [0017] R^2 는, 존재할 경우, 반응성 작용기, 유기 기, 또는 말단 반응성 작용기를 선택적으로 포함할 수 있는 경질 세그먼트이며;
- [0018] 각각의 r은 독립적으로 0 또는 1이다.
- [0019] 일 실시 형태에서, 폴리에스테르 중합체는 Tg가 10℃ 내지 50℃이고 교대 경질 세그먼트 및 연질 세그먼트를 포함하는 코폴리에스테르 수지이다. 코폴리에스테르 수지는 바람직하게는 하기를 포함하는 성분들의 반응 생성물이다: (i) Tg가 10℃ 내지 100℃인 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체 (바람직하게는 하이드록실-종결됨) 및 (ii) 산 또는 다중산 (바람직하게는 이산) 또는 등가물 (예를 들어, 무수물, 에스테르 등). 바람직하게는, 경질 세그먼트는 성분 (i)에 의해 제공되며, 연질 세그먼트는 성분 (ii)에 의해 제공된다.
- [0020] 본 발명의 바람직한 코팅 조성물에는 유동성 비스페놀 A ("BPA") 및/또는 방향족 글리시딜 에테르 화합물, 예를 들어, BPA의 다이글리시딜 에테르 ("BADGE"), 비스페놀 F의 다이글리시딜 에테르 ("BFDGE") 및 에폭시 노발락 (novalac) (예를 들어, NOGE)이 실질적으로 없으며, 더 바람직한 조성물에는 결합 BPA 및/또는 방향족 글리시딜 에테르 화합물이 또한 실질적으로 없다.
- [0021] 또한 본 발명은 예를 들어 패키징 용품 (예를 들어 식품 및 음료 용기 또는 그 일부)과 같은 코팅된 용품을 제공한다. 바람직한 패키징 용품은 적어도 부분적으로 금속 기재를 사용하여 형성된 "2-부품" 캔을 포함한다. 이들 바람직한 캔은 전형적으로 몸체부와 단부를 포함하며, 여기서 몸체부와 단부 중 적어도 하나는 금속 (예를 들어, 알루미늄 또는 강철)이고, 적어도 하나의 주 표면이 본 발명의 코팅 조성물로 코팅된다.
- [0022] 또한 본 발명은 적당하게 경화될 때 바람직하게는 식품 접촉 패키징 코팅으로 사용하기에 적합한 본 발명의 코팅 조성물을 제공하는 단계, 및 식품 또는 음료 용기 또는 그 일부를 형성하는 데 사용하기에 적합한 평면 금속 기재의 적어도 일부분에 코팅 조성물을 적용하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다. 바람직한 실시 형태에서, 이 방법은 코일 코팅법을 이용하여 달성된다. 예를 들어, 적합한 기재 (예를 들어, 알루미늄 또는 강철 시트 금속)의 코일은 먼저 본 발명의 코팅 조성물로 일면 또는 양면이 코팅되고, 경화되고 (예를 들어, 베이킹 공정을 이용), 그 후 경화된 기재는 식품 또는 음료 용기 또는 그 일부, 예를 들어 음료 캔 단부로 (예를 들어 스탬핑 또는 드로잉에 의해) 성형된다.
- [0023] 또한 본 발명은 몸체부 및 단부를 제공하는 단계 - 여기서 단부와 몸체부 중 적어도 하나는 적어도 일면이 본 발명의 코팅 조성물로 코팅됨 - ; 몸체부를 제품 (예를 들어, 식품 또는 음료 제품)으로 충전시키는 단계; 및 단부를 몸체부에 부착시키는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0024] 본 발명의 하나 이상의 실시 형태에 대한 상세사항이 하기의 상세한 설명에 기술된다. 본 발명의 다른 특징, 목적 및 이점이 상세한 설명 및 특허청구범위로부터 명백하게 될 것이다.
- [0025] 선택된 정의
- [0026] 달리 지정되지 않는다면, 본 명세서에 사용된 하기의 용어는 이하에 제공되는 의미를 갖는다.
- [0027] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "유기 기"는 지방족 기, 환형 기, 또는 지방족 기와 환형 기의 조합 (예를 들어, 알코아릴 기 및 아르알킬 기)으로 분류되는 (탄소 및 수소 이외의 선택적인 원소, 예를 들어, 산소, 질소, 황, 및 규소를 갖는) 탄화수소 기를 의미한다. 용어 "지방족 기"는 포화 또는 불포화 선형 또는 분지형

탄화수소 기를 의미하며, 이는 탄소 및 수소 이외에 선택적 원소를 포함할 수 있다. 이러한 용어는, 예를 들어, 알킬, 알케닐 및 알킬닐 기를 포함하기 위해 사용된다. 용어 "환형 기"는 폐쇄 고리 탄화수소 기를 의미하며, 이는 지환족 기 또는 방향족 기로 분류되고, 이들 둘 모두는 헤테로원자를 포함할 수 있다. 용어 지환족 기는 방향족 기가 아닌 고리를 함유하는 유기 기를 의미한다.

[0028] 동일하거나 상이할 수 있는 기는 "독립적으로" 어떤 것이라고 지칭된다. 본 발명의 화합물의 유기 기 상에서의 치환이 예상된다. 본 출원의 전반에 걸쳐 사용되는 소정의 용어에 대한 논의 및 언급을 간략화한다는 의미로서, 용어 "기(group)"와 "부분(moiety)"은 치환을 허용하거나 또는 치환될 수 있는 화학종들과 그렇게 치환되는 것을 허용하지 않거나 또는 그렇게 치환될 수 없는 화학종들 사이를 구별하기 위해 사용된다. 따라서, 용어 "기"가 화학적 치환기를 설명하기 위해 사용될 때, 설명된 화학 물질은 비치환된 기 및 사슬 내에, 예를 들어 O, N, Si 또는 S 원자를 갖는 상기 기(알콕시 기에서와 같음)뿐만 아니라 카르보닐 기 또는 다른 통상적인 치환체도 포함한다. 용어 "부분"이 화학적 화합물 또는 치환기를 설명하기 위해 사용될 경우에는, 단지 비치환된 화학 물질만을 포함시키고자 하는 것이다. 예를 들어, 어구 "알킬 기"는 메틸, 에틸, 프로필, t-부틸 등과 같은 순수한 개방 사슬 포화 탄화수소 알킬 치환기뿐만 아니라 하이드록시, 알콕시, 알킬설포닐, 할로젠 원자, 시아노, 니트로, 아미노, 카르복실 등과 같은 당업계에 알려진 추가의 치환기를 갖는 알킬 치환기를 포함시키고자 하는 것이다. 따라서 "알킬 기"는 에테르 기, 할로알킬, 니트로알킬, 카르복시알킬, 하이드록시알킬, 설포알킬 등을 포함한다. 한편, 어구 "알킬 부분"은 메틸, 에틸, 프로필, t-부틸 등과 같은 단지 순수한 개방 사슬 포화 탄화수소 알킬 치환기만을 포함하는 것으로 제한된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "기"는 특정 부분뿐만 아니라 상기 부분을 포함하는 더 넓은 부류의 치환 및 비치환된 구조 둘 모두를 언급하고자 하는 것이다.

[0029] 특정 유동성 화합물이 "실질적으로 없는"이라는 용어는 본 발명의 조성물이 언급된 유동성 화합물을 100 ppm (part per million) 미만으로 함유함을 의미한다. 특정 유동성 화합물이 "본질적으로 없는"이라는 용어는 본 발명의 조성물이 언급된 유동성 화합물을 10 ppm 미만으로 함유함을 의미한다. 특정 유동성 화합물이 "본질적으로 완전히 없는"이라는 용어는 본 발명의 조성물이 언급된 유동성 화합물을 1 ppm 미만으로 함유함을 의미한다. 특정 유동성 화합물이 "완전히 없는"이라는 용어는 본 발명의 조성물이 언급된 유동성 화합물을 20 ppb (part per billion) 미만으로 함유함을 의미한다.

[0030] 용어 "유동성"은, 코팅(전형적으로 약 1 mg/cm² (6.5 mg/in²)의 두께)이 최종 용도에 따라 어떤 정의된 세트의 조건들을 위한 시험 매질에 노출될 때, 화합물이 경화된 코팅으로부터 추출될 수 있음을 의미한다. 이들 시험 조건의 일례는 25℃에서 24시간 동안 HPLC-등급 아세트니트릴에 대한 경화된 코팅의 노출이다. 전술한 어구들이 용어 "유동성"이 없이 사용된다면 (예를 들어, "XYZ 화합물이 실질적으로 없다면"), 화합물이 코팅 내에서 유동할 수 있는 코팅의 구성 성분에 결합되든 본 발명의 조성물은 전술한 양 미만의 화합물을 함유한다.

[0031] 용어 "가교결합체"는 중합체들 사이 또는 동일한 중합체의 2개의 상이한 영역들 사이의 공유 결합을 형성할 수 있는 분자를 말한다.

[0032] 수분산성 중합체와 관련하여 용어 "수분산성"은 중합체가 물 (또는 수성 담체) 내로 혼합되어 안정한 혼합물을 형성할 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 48.9℃(120°F)에서 1주일 동안 보관된 후 불혼화성 층들로 분리되는 혼합물은 안정한 혼합물이 아니다. 용어 "수분산성"은 용어 "수용해성"을 포함하는 것으로 의도된다. 환언하면, 정의에 의하면 수용해성 중합체는 수분산성 중합체인 것으로 또한 간주된다.

[0033] 분산성 중합체와 관련하여 용어 "분산물"은 분산성 중합체와 담체의 혼합물을 지칭한다. 용어 "분산물"은 용어 "용액"을 포함하려는 것이다.

[0034] 달리 나타내지 않는다면, ("메트"가 괄호 처리될 경우) "(메트)아크릴레이트" 화합물의 언급은 아크릴레이트 화합물과 메타크릴레이트 화합물 둘 모두를 포함함을 의미한다.

[0035] 용어 "폴리카르복실산"은 폴리카르복실산 및 그 무수물 또는 에스테르화 변이체 둘 모두를 포함한다.

[0036] 표면 또는 기재 상에 적용된 코팅과 관련하여 사용될 때, 용어 "~상에"는 표면 또는 기재에 직접적으로 또는 간접적으로 적용된 코팅 둘 모두를 포함한다. 따라서, 예를 들어, 기재 위에 놓인 프라이머 층에 적용된 코팅은 기재에 적용된 코팅을 구성한다.

[0037] 달리 나타내지 않는다면, 용어 "중합체"는 단일 중합체 및 공중합체 (즉, 둘 이상의 상이한 단량체들의 중합체) 둘 모두를 포함한다. 유사하게는, 달리 나타내지 않는다면, 예를 들어 "폴리에스테르"와 같은 중합체 부류를

지정하는 용어의 사용은 단일 중합체 및 공중합체 (예를 들어, 코폴리에스테르 중합체) 둘 모두를 포함하는 것으로 의도된다.

[0038] 화합물과 관련하여 사용될 때, 용어 "불포화된" 또는 "불포화"는 적어도 하나의 비방향족 이중 결합, 전형적으로 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 화합물을 말한다.

[0039] 용어 "포함하다" 및 그 변형은 이들 용어가 상세한 설명 및 특허청구범위에 나타날 경우 한정적인 의미를 갖지 않는다.

[0040] 용어 "바람직한" 및 "바람직하게는"은 소정의 상황 하에서 소정의 이익을 줄 수 있는 본 발명의 실시 형태를 말한다. 그러나, 동일하거나 다른 상황 하에서 다른 실시 형태가 또한 바람직할 수 있다. 더욱이, 하나 이상의 바람직한 실시 형태의 언급은 다른 실시 형태가 유용하지 않음을 암시하지 않으며, 다른 실시 형태를 본 발명의 범주로부터 배제시키고자 하는 것은 아니다.

[0041] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 단수형("a", "an", "the"), "적어도 하나" 및 "하나 이상"은 서로 바꾸어서 사용될 수 있다. 따라서, 예를 들어, "하나의" 첨가제를 포함하는 코팅 조성물은 이 코팅 조성물이 "하나 이상의" 첨가제를 포함하는 것을 의미하는 것으로 해석될 수 있다.

[0042] 또한 본 명세서에서, 종점에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함된 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함함). 더욱이, 범위의 개시는 더 넓은 범위 내에 포함되는 모든 하위 범위(subrange)의 특정 개시인 것으로 의도된다 (예를 들어, 1 내지 5는 1 내지 4, 1.5 내지 4.5, 1 내지 2 등을 개시함).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 본 발명은, 바람직한 실시 형태에서 하나 이상의 경질 세그먼트 및 하나 이상의 연질 세그먼트 둘 모두를 갖는 코폴리에스테르 중합체인 폴리에스테르 중합체를 제공한다. 폴리에스테르 중합체는 예를 들어 금속 식품 또는 음료 용기와 같은 패키징 용품 상에서 사용하기 위한 접착성 코팅에서 결합 중합체로서 특히 유용하다. 따라서, 본 발명은 바람직하게는 적어도 필름 형성량의 본 발명의 폴리에스테르 중합체를 포함하는 코팅 조성물을 또한 제공한다. 전형적으로, 본 코팅 조성물은 하나 이상의 선택적 액체 담체 및 하나 이상의 다른 선택 성분, 예를 들어 가교결합제, 촉매 및 안료 등을 추가로 포함한다.

[0044] 본 발명의 바람직한 조성물에는 유동성 비스페놀 A (BPA) 및 방향족 글리시딜 에테르 화합물 (예를 들어, BPA의 다이글리시딜 에테르(BADGE), 비스페놀 F의 다이글리시딜 에테르(BFDGE) 및 에폭시 노발락(novalacs))이 실질적으로 없으며, 더 바람직하게는 유동성 BPA 및 방향족 글리시딜 에테르 화합물이 본질적으로 없으며, 더욱 더 바람직하게는 유동성 BPA 및 방향족 글리시딜 에테르 화합물이 본질적으로 완전히 없으며, 가장 바람직하게는 유동성 BPA 및 방향족 글리시딜 에테르 화합물이 완전히 없다. 또한 본 코팅 조성물에는 더 바람직하게는 결합 BPA 및 방향족 글리시딜 에테르 화합물이 실질적으로 없으며, 더 바람직하게는 결합 BPA 및 방향족 글리시딜 에테르 화합물이 본질적으로 없으며, 더욱 더 바람직하게는 결합 BPA 및 방향족 글리시딜 에테르 화합물이 본질적으로 완전히 없으며, 가장 바람직하게는 결합 BPA 및 방향족 글리시딜 에테르 화합물이 완전히 없다.

[0045] 전형적으로 본 발명의 폴리에스테르 중합체는 하나 이상의 다중산 분자 및 하나 이상의 폴리올 분자를 포함하는 반응물로부터 형성된다. 본 명세서에 포함된 폴리에스테르 반응법 및 반응물에 대한 다양한 논의에서, 폴리에스테르의 합성에 있어서 특정 산은 카르복실산, 무수물, 에스테르 (예를 들어 알킬 에스테르) 또는 유사 등가물 형태의 형태로 존재할 수 있음을 이해하여야 한다. 폴리에스테르 생성에 유용한 다중산 및 폴리올의 일부 대표적인 예가 하기에 제공되어 있다.

[0046] 적합한 다중산은 아디프산, 아젤라산, 사이클로헥산 다이카르복실산, 푸마르산, 아이소프탈산, 말레산, 프탈산, 세바스산, 석신산, 테레프탈산, 그 무수물 및 에스테르 변이체와, 이들의 혼합물을 포함한다.

[0047] 적합한 폴리올 분자는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜 ("NPG", 그러나 NPG는 소정 실시 형태에서는 바람직하지 않음), 사이클로헥산 다이올, 사이클로헥산 다이메탄올, 헥산 다이올, 치환 프로판 다이올 (예를 들어, 2-메틸, 1,3-프로판 다이올), 치환 부탄 다이올, 치환 펜탄 다이올, 치환 헥산 다이올, 메틸올 사이클로알칸 (예를 들어, 다이메틸올 사이클로부탄, 아이소소르바이드 등), 다이에틸렌 글리콜 및 트라이올, 및 그 혼합물을 포함한다.

[0048] 폴리에스테르 중합체의 유리 전이 온도("Tg")는 예를 들어 의도된 최종 용도의 성능 요건을 비롯한 다양한 요인

에 따라 달라질 수 있다. 식품 또는 음료 캔 코팅, 및 특히 음료 캔 단부 (예를 들어, 리벳 처리된 맥주 또는 소다 캔 단부)와 같은 소정의 최종 용도에서, 코팅 조성물은 바람직하게는 우수한 가요성 (예를 들어, 스탬핑되거나 또는 드로잉된 용품의 경우 우수한 제작성) 및 우수한 내부식성 (예를 들어, 허용가능한 수준의 내레토르트성) 둘 모두를 나타낸다. 바람직한 그러한 실시 형태에서, 폴리에스테르 중합체는 약 10℃ 이상, 더 바람직하게는 약 15℃ 이상, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 20℃ 이상의 Tg를 나타낸다. 바람직하게는, 폴리에스테르 중합체는 약 50℃ 미만, 더 바람직하게는 약 35℃ 미만, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 30℃ 미만의 Tg를 나타낸다. 일 실시 형태에서, 폴리에스테르 중합체의 Tg는 약 10℃ 내지 약 35℃이다. 시차 주사 열량 측정법을 통한 폴리에스테르 중합체의 Tg의 측정에 유용한 프로토콜이 시험 방법 섹션에 제공되어 있다.

[0049] 본 발명의 폴리에스테르 중합체는 선형 중합체 또는 분지형 중합체일 수 있다. 주로 선형인 중합체가 현재 바람직하다.

[0050] 원할 경우, 본 발명의 폴리에스테르 중합체는 에스테르 결합 이외의 하나 이상의 계단식 성장형 결합을 포함할 수 있다. 그러한 결합의 예에는 아미드, 카르보네이트 에스테르, 에스테르, 에테르, 우레아, 우레탄 또는 그 조합이 포함된다. 일 실시 형태에서, 폴리에스테르 중합체는 에스테르 결합 이외의 어떠한 결합 (예를 들어, 축합 결합)도 포함하지 않는다.

[0051] 바람직한 실시 형태에서, 폴리에스테르 중합체의 골격은 하나 이상의 경질 세그먼트 및 하나 이상의 연질 세그먼트 둘 모두를 포함한다. 더 바람직하게는, 상기 골격은 적어도 하나의 연질 세그먼트(예를 들어, ≥ 1 , ≥ 2 , ≥ 3 등)와 조합된, 복수의 경질 세그먼트(즉, ≥ 2 , ≥ 3 , ≥ 4 등)를 포함한다. 임의의 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 폴리에스테르 중합체의 경질 세그먼트는 부식성 식품 또는 음료 제품과 접촉하면서 상승된 온도 및 압력에서 식품 또는 음료 캔 레토르트 공정에서의 것을 비롯하여 폴리에스테르 중합체를 사용하여 제형화된 식품 접촉 코팅의 탁월한 내부식성에 기여한다고 여겨진다. 하나 이상의 연질 세그먼트는 그러한 코팅에 탄력성을 부여하여 제작을 용이하게 하는 것으로 여겨진다.

[0052] 소정의 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 코팅 조성물은 코팅된 금속 기재를 (예를 들어 스탬핑을 통하여) 리벳 처리된 음료 캔 단부와 같은 용품으로 제작하기 전에 평평한 평면 금속 기재 (예를 들어, 알루미늄 또는 강철 코일)에 적용될 수 있다. 본 발명의 코팅 조성물은 탁월한 접착성, 내부식성 및 레토르트성(retortability)을 여전히 나타내면서 그러한 최종 용도에서 탁월한 제작성 (예를 들어, 음료 단부 리벳의 스탬핑 및 이와 관련된 맨 끝의 외형을 수용하는 가요성)을 나타낸다.

[0053] 경질 및 연질 세그먼트는 바람직하게는 폴리에스테르 골격 전체에 걸쳐, 바람직하게는 비랜덤 분포로 분산된다. 바람직한 실시 형태에서, 폴리에스테르 중합체는 교대 시퀀스(sequence)의 경질 및 연질 세그먼트를 포함하는 골격을 갖는다. 그러한 실시 형태에서, 교대 경질 및 연질 세그먼트는 전형적으로는 계단식 성장형 결합, 더 전형적으로는 축합 결합, 예를 들어 에스테르 결합을 통하여 서로에게 연결된다. 그러한 교대 중합체의 대표적인 예가 하기 화학식 I로 제공된다:

[0054] [화학식 I]

[0055] $(R^1)_r - ([HARD] - X_s - [SOFT] - X_s)_n - (R^2)_r$

[0056] 여기서,

[0057] [HARD]는 독립적으로 본 발명의 경질 세그먼트를 나타내며;

[0058] [SOFT]는 독립적으로 본 발명의 연질 세그먼트를 나타내고;

[0059] 각각의 X는, 존재할 경우, 독립적으로 2가 유기 기, 그리고 더 바람직하게는 계단식 성장형 결합, 예를 들어 축합 결합이며;

[0060] 각각의 s는 독립적으로 0 또는 1, 더 바람직하게는 1이고;

[0061] n은 1 이상, 더 바람직하게는 1 내지 15이며;

[0062] R^1 은, 존재할 경우, 반응성 작용기 (예를 들어, -OH, -COOH 등), 유기 기, 또는 말단 반응성 작용기를 선택적으로 포함할 수 있는 연질 세그먼트이고;

[0063] R^2 는, 존재할 경우, 반응성 작용기 (예를 들어, -OH, -COOH 등), 유기 기, 또는 말단 반응성 작용기를 선택적으

로 포함할 수 있고 2가 결합 (전형적으로 계단식 성장형 결합)을 통하여 경질 세그먼트에 선택적으로 연결될 수 있는 경질 세그먼트이며;

[0064] 각각의 r 은 독립적으로 0 또는 1이다.

[0065] 일 실시 형태에서, n 은 2 이상이며; 각각의 s 는 1이고; 각각의 X 는 에스테르 결합이며; 각각의 r 은 1이고; R^1 은 반응성 작용기, 더 바람직하게는 하이드록실기이며; R^2 는 반응성 작용기로 종결된 경질 세그먼트이고, 바람직하게는 R^2 는 하이드록실 종결된 경질 세그먼트이다.

[0066] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 폴리에스테르 중합체는 각 말단이 경질 세그먼트, 더 바람직하게는 말단 반응성 작용기를 갖는 경질 세그먼트, 그리고 더욱 더 바람직하게는 하이드록실 종결된 경질 세그먼트로 종결된다.

[0067] 바람직한 실시 형태에서, 폴리에스테르 중합체 중 연질 세그먼트에 대한 경질 세그먼트의 비는 중량 기준으로 평균 1:1 내지 50:1, 더 바람직하게는 8:1 내지 20:1, 그리고 더욱 더 바람직하게는 10:1 내지 15:1 (경질 세그먼트:연질 세그먼트)이다.

[0068] 폴리에스테르 중합체는 임의의 개수의 경질 및 연질 세그먼트를 포함할 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 폴리에스테르 중합체는 평균 1 내지 35개, 더 바람직하게는 2 내지 20개, 그리고 더욱 더 바람직하게는 4 내지 10개의 각각의 경질 및 연질 세그먼트를 포함한다. 바람직한 실시 형태에서, 폴리에스테르 중합체는 평균 w 개의 연질 세그먼트 (여기서 " w "는 연질 세그먼트의 평균 개수임) 및 $w + 1$ 개의 경질 세그먼트 (예를 들어, w 가 3일 때, $w+1$ 은 4임)를 포함한다.

[0069] 본 발명의 폴리에스테르 중합체는 경질 또는 연질 세그먼트 이외의 하나 이상의 선택적 골격 세그먼트 (예를 들어, 단량체, 올리고머 또는 중합체 세그먼트)를 포함할 수 있다. 그러한 선택적 세그먼트는 단량체, 올리고머 및/또는 중합체 세그먼트일 수 있다. 그러나, 일부 실시 형태에서, 경질 및 연질 세그먼트는 중량 기준으로 실질적으로 전부의 또는 심지어 전부의 폴리에스테르 중합체를 구성한다. 그러한 실시 형태에서, 경질 및 연질 세그먼트는 바람직하게는 본 발명의 폴리에스테르 중합체의 75 중량%("wt-%") 이상, 90 wt-% 이상, 99 wt-% 이상, 또는 100 wt-%를 구성한다. 상기 중량 백분율에는 경질 및 연질 세그먼트 전구체 반응물 상에 존재하는 상보적 반응성 작용체 (예를 들어, 하이드록실 및 카르복실 기)의 반응을 통하여 형성되는 경질 및 연질 세그먼트를 연결시키는 임의의 결합 기 (예를 들어, 에스테르 결합)가 포함된다.

[0070] 폴리에스테르 중합체의 상기 하나 이상의 경질 세그먼트는 바람직하게는 올리고머 또는 중합체 세그먼트, 그리고 더 바람직하게는 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체 세그먼트 또는 그 조합이다. 경질 세그먼트는 바람직하게는 수평균 분자량(M_n)이 500 이상이다. 바람직한 실시 형태에서, 상기 하나 이상의 경질 세그먼트는 10°C 이상, 더 바람직하게는 15°C 이상, 그리고 더욱 더 바람직하게는 20°C 이상의 T_g 를 나타낸다. 바람직하게는, 상기 하나 이상의 경질 세그먼트는 약 100°C 미만, 더 바람직하게는 80°C 미만, 그리고 더욱 더 바람직하게는 70°C 미만의 T_g 를 나타낸다. 특히 바람직한 실시 형태에서, 경질 세그먼트의 T_g 는 20°C 내지 40°C이다. 경질 세그먼트의 T_g 는 단리된 경질 세그먼트 성분의 T_g 를 의미한다. 시차 주사 열량 측정법을 통한 경질 세그먼트의 T_g 의 측정에 유용한 프로토콜이 시험 방법 섹션에 제공되어 있다.

[0071] 바람직하게는 상기 하나 이상의 경질 세그먼트는 적당량의 하나 이상의 하기 환형 기를 포함한다: 방향족 기 (예를 들어, 아릴 기, 헤테로아릴 기 또는 그 조합), 포화 또는 불포화 단환식 지환족 기, 포화 또는 불포화 다환식 기 (예를 들어, 이환식 기 또는 삼환식 또는 그보다 더 고도의 다환식 기) - 이는 임의의 조합의 방향족 및/또는 지환족 기를 포함할 수 있음 -, 또는 그 조합. 경질 세그먼트 내로의 환형 기의 혼입에 적합한 화합물의 예에는 사이클로헥산 다이카르복실산, 사이클로헥산 다이메탄올, 나프탈렌 다이카르복실산, 다이페닐 다이카르복실산, 아이소테레프탈산, 나딕산 무수물, 테레프탈산, 오르토-프탈산 무수물, 아이소소르바이드, 트라이사이클로데칸다이메탄올, 다이메틸올사이클로알칸, 그 조합, 및 이들의 변이체 (예를 들어, 카르복실릭, 에스테르화, 또는 무수 변이체) 또는 유도체가 포함된다. 아이소테레프탈산 및 테레프탈산이 상기 하나 이상의 경질 세그먼트의 형성에 사용하기에 바람직한 환형 기-함유 단량체이다.

[0072] 일부 실시 형태에서, 중합체는 환형 기, 그리고 더 바람직하게는 방향족 기가 경질 세그먼트의 20 wt-% 이상, 더 바람직하게는 40 wt-% 이상, 더욱 더 바람직하게는 45 wt-% 이상, 그리고 최적으로 50 wt-% 이상을 구성하는 적어도 하나의 경질 세그먼트를 포함한다. 경질 세그먼트 중 환형 기의 상한 농도는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 그러한 기의 양은 경질 세그먼트의 T_g 가 앞서 논의된 T_g 범위를 초과하지 않도록 설정된다. 경질 세그먼트 중 환형 기의 총량은 전형적으로 경질 세그먼트의 100 wt-% 미만, 더 바람직하게는 약 90 wt-%

미만, 그리고 더욱 더 바람직하게는 80 wt-% 미만을 구성할 것이다. 상기 중량 백분율은 경질 세그먼트에 존재하는 환형 기-함유 단량체의 총량에 관하여 표현된다. 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르 중합체에 존재하는 전부의 또는 실질적으로 전부의 상기 하나 이상의 경질 세그먼트는 상기 중량 백분율 내에 있는 양의 환형 기를 포함한다.

[0073] 소정의 바람직한 실시 형태에서, 경질 세그먼트는 하나 이상의 방향족 단량체, 더 바람직하게는 하나 이상의 방향족 다중산 또는 무수물을 이용하여 형성되며, 이때 방향족 이산 또는 무수물이 특히 바람직하다. 바람직한 방향족 이산 또는 무수물은 오르토-프탈산 무수물, 아이소프탈산, 테레프탈산 및 그 혼합물 또는 유도체를 포함한다.

[0074] 일부 실시 형태에서, Tg가 적당하게 높아서 원하는 Tg 범위 내에 있게 되도록 Tg에 영향을 주기 위하여 하나 이상의 폴리올을 경질 세그먼트에 또한 포함시킬 수 있다. 바람직한 그러한 폴리올은 메틸 프로판 다이올(즉, MP 다이올), 네오펜틸 글리콜, 트라이사이클로데칸 다이메탄올, 아이소르바이드, 및 그 조합 또는 유도체를 포함한다. 현재 바람직한 실시 형태에서, 경질 세그먼트는 하나 이상의 그러한 폴리올이 하나 이상의 방향족 단량체(더 바람직하게는 하나 이상의 방향족 이산 또는 무수물)와 조합된 것을 포함하는 성분들로부터 형성된다.

[0075] 경질 세그먼트는 예를 들어 산소 원자, 질소 원자, 인 원자, 황 원자, 규소 원자, 또는 하나 이상의 원자와 조합된 전술한 원자들 중 임의의 것을 함유하는 기로부터 선택되는 치환체(골격 또는 펜던트(pendant) 중 어느 하나)를 포함할 수 있다.

[0076] 경질 세그먼트는 임의의 적합한 크기의 것일 수 있다. 바람직하게는, 경질 세그먼트의 Mn은 500 이상, 더 바람직하게는 750 이상, 그리고 더욱 더 바람직하게는 1,000 이상이다. 경질 세그먼트의 상한 분자량은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 일부 실시 형태에서, 경질 세그먼트는 약 10,000 미만, 더 바람직하게는 약 8,000 미만, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 5,000 미만의 Mn을 나타낸다.

[0077] 바람직한 실시 형태에서, 경질 세그먼트는 폴리에스테르 중합체의 55 wt-% 이상, 더 바람직하게는 65 wt-% 이상, 그리고 더욱 더 바람직하게는 75 wt-% 이상을 구성한다. 일부 실시 형태에서, 경질 세그먼트는 폴리에스테르 중합체의 약 98 wt-% 미만, 더 전형적으로 약 95 wt-% 미만, 그리고 더욱 더 전형적으로 약 92 wt-% 미만을 구성한다. 상기 중량%는 폴리에스테르 중합체 생성에 사용되는 성분들의 전체 비휘발성 물질 중량에 대한, 상기 하나 이상의 경질 세그먼트의 생성에 사용되는 성분들의 비휘발성 물질 중량을 말한다.

[0078] 상기 하나 이상의 연질 세그먼트는 임의의 적합한 세그먼트 길이의 것일 수 있으며, 중합체 세그먼트, 올리고머 세그먼트, 단량체 세그먼트 또는 그 조합일 수 있다. 상기 하나 이상의 연질 세그먼트가 중합체 및/또는 올리고머 세그먼트일 때, 폴리에스테르 세그먼트가 바람직하다. 연질 세그먼트는 바람직하게는 적어도 실질적으로 지방족이며, 더 바람직하게는 완전히 지방족이다(즉, 어떠한 방향족 기도 포함하지 않는다). 연질 세그먼트는, (예를 들어 중합체의 원하는 특성이 보존되지만 한다면) 하나 이상의 환형 기를 포함할 수 있지만, 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 어떠한 방향족 기도 함유하지 않는, 그리고 더 바람직하게는 어떠한 환형 기도 함유하지 않는 선형 사슬 세그먼트이다.

[0079] 바람직한 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 4개 이상의 탄소 원자, 그리고 더 바람직하게는 6개 이상의 탄소 원자를 포함하는 유기 기이다. 연질 세그먼트는 예를 들어 산소 원자, 질소 원자, 인 원자, 황 원자, 규소 원자, 또는 하나 이상의 원자와 조합된 전술한 원자들 중 임의의 것을 함유하는 기로부터 선택되는 치환체(골격 또는 펜던트 중 어느 하나)를 포함할 수 있다. 현재 바람직한 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 유기 기, 더 바람직하게는 2가 탄화수소 기 또는 부분이며, 이는 4 내지 60개의 탄소 원자, 그리고 더 바람직하게는 6 내지 36개의 탄소 원자를 포함한다. 그러한 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 전형적으로 (i) 4 내지 60개의 탄소 원자 및 (ii) 계단식 성장 반응(더 바람직하게는 축합 반응, 예를 들어 에스테르-형성 축합 반응)에 참여할 수 있는 1개 이상, 그리고 더 바람직하게는 2개 이상의 반응성 기를 갖는 반응물로부터 유도된다. 바람직한 반응성 기는 카르복실 기, 엔하이드라이드 기, 에스테르 기, 및 하이드록실 기를 포함하며, 이때 카르복실 기가 현재 바람직하다.

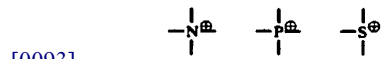
[0080] 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 구조 $R^3-(CR_2)_t-R^3$ 을 갖는 화합물로부터 유도되며, 여기서, 각각의 R^3 은 독립적으로 계단식 성장 반응에 참여할 수 있는 반응성 기, 예를 들어 상기에 논의된 바람직한 반응성 기들 중 임의의 것이고; t는 2 이상, 더 바람직하게는 4 내지 60, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 36, 그리고 최적으로는 8 내지 36이며; 각각의 R^4 은 독립적으로 수소, 할로젠, 또는 유기 기이다. 그러한 일 실시 형태에서, 각각의 R^4

는 수소이며, 각각의 R^3 은 카르복실 기 또는 그 등가물이다.

- [0081] 바람직한 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 카르복실- 또는 하이드록실-중결된 지방족 반응물로부터 유도된다. 일부 실시 형태에서, 말단 하이드록실 또는 카르복실 말단 기들을 연결시키는 사슬은 어떠한 골격 헤테로원자도 포함하지 않는 탄화수소 사슬이다.
- [0082] 일부 실시 형태에서, 예를 들어 연질 세그먼트의 Mn이 낮을 때, 연질 세그먼트에 상응하는 Tg를 결정하는 것이 실현가능하지 않을 수 있다. 그러나, 측정된 중합체 Tg는, 상기 하나 이상의 연질 세그먼트의 Tg의 직접적인 측정이 실현가능하지 않을 때, 분자량이 증가할수록 증가하는 경향이 있기 때문에, Tg에 대한 상기 하나 이상의 연질 세그먼트의 영향에 관한 정보는 상기 하나 이상의 경질 세그먼트의 Tg를 폴리에스테르 중합체의 전체 Tg와 비교함으로써 얻어질 수 있다. 상기 하나 이상의 연질 세그먼트의 생성에 사용되는 물질 또는 물질들은 바람직하게는 상기 하나 이상의 연질 세그먼트가 (i) (예를 들어, 상기 하나 이상의 연질 세그먼트가 결합된 유사한 분자량의 폴리에스테르 중합체와 비교할 때) 폴리에스테르 중합체의 더욱 낮은 전체 Tg 및/또는 (ii) 폴리에스테르 중합체를 이용하여 제형화된 코팅 조성물의 향상된 제작 특성 (예를 들어, 가요성)에 기여하도록 선택된다. (순수하거나 또는 하나 이상의 공단량체와 조합된) 연질 세그먼트의 형성에 사용하기 위한 물질의 예에는 아디프산; 아젤라산; 지방산-기체 물질, 예를 들어 지방산 이량체 또는 이량체 지방 다이올 (예를 들어, 상응하는 다이올의 수소화에 의해 생성됨); 세바스산; 석신산; 글루타르산; 그 유도체 또는 변이체; 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 연질 세그먼트는 추가의 공단량체의 사용 없이 상기 단량체들 중 하나로부터 유도된다. 연질 세그먼트가 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체일 때, 전술한 단량체를 하나 이상의 적합한 공단량체와 조합하여 사용하여 연질 세그먼트를 생성할 수 있다.
- [0083] 전형적으로 연질 세그먼트는 중합체의 다른 부분 또는 부분들에, 적어도 하나의 말단, 그리고 더 바람직하게는 양 말단 상에 부착된다. 연질 세그먼트는 경질 세그먼트 이외의 폴리에스테르 중합체의 세그먼트에 부착될 수 있는 반면, 전형적으로 연질 세그먼트는 결합 기를 통하여 경질 세그먼트 또는 세그먼트들에 하나의 말단 또는 양 말단 상에 부착된다. 현재 바람직한 것은 아니지만, 연질 세그먼트는 골격 말단 기일 수 있음이 고려된다. 전형적으로, 연질 세그먼트는 예를 들어 축합 결합과 같은 계단식 성장 결합을 통하여 중합체의 다른 부분 또는 부분들에 하나의 말단 또는 양 말단 상에 부착된다. 계단식 성장 결합의 예에는 아미드, 카르보네이트 에스테르, 에스테르, 에테르, 우레아 또는 우레탄 결합이 포함되며, 이때 에스테르 결합이 바람직하다. 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 폴리에스테르 중합체는 한 쌍의 경질 세그먼트에 에스테르 결합을 통하여 각 말단 상에 부착된 적어도 하나의 골격 연질 세그먼트를 포함한다.
- [0084] 본 발명의 폴리에스테르 중합체는 임의의 적합한 방법을 이용하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 하기 방법이 다양한 실시 형태에서 이용될 수 있다:
- [0085] · 예비형성된 경질 세그먼트를 예비형성된 연질 세그먼트와 반응시켜 폴리에스테르 중합체를 형성한다.
 - [0086] · 연질 세그먼트를 예비형성된 경질 세그먼트의 존재 하에 원위치에서 형성시킨다.
 - [0087] · 경질 세그먼트를 예비형성된 연질 세그먼트의 존재 하에 원위치에서 형성시킨다.
- [0088] 본 발명의 폴리에스테르 중합체의 형성을 위한 현재 바람직한 방법은 경질 세그먼트를 포함하는 하이드록시-중결된 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체를 연질 세그먼트를 포함하는 폴리카르복실산 (바람직하게는 다이카르복실산 또는 등가물)과 반응시키는 것이다.
- [0089] 본 발명의 용매-기체 코팅의 실시 형태에서 사용하기에 바람직한 폴리에스테르는 산가가 약 10 미만, 더 바람직하게는 약 5 미만, 그리고 가장 바람직하게는 약 4이다. (본 발명의 조성물과 관련하여 사용될 때) 산가는 1 g의 고체 다중산 중합체를 중화시키는 데 필요한 수산화칼륨의 밀리그램수이다. 무수물-함유 중합체의 산가는 처음에 무수물-함유 중합체를 가수분해시켜 상응하는 다중산 중합체를 얻음으로써 결정된다. 그 후, 산가를 다중산 중합체에 대한 것과 동일한 방식으로 결정한다.
- [0090] 본 발명에서 사용하기에 바람직한 폴리에스테르는 하이드록실가(OH가)가 약 50 미만, 더 바람직하게는 약 40 미만이다. 전형적으로, 폴리에스테르 중합체의 하이드록실가는 10 이상, 더 바람직하게는 20 이상일 것이다. 본 발명의 하이드록실-함유 중합체의 하이드록실가는 (i) 중합체를 아세트산 무수물 및 피리딘으로 에스테르화하여 에스테르화된 중합체 및 아세트산을 얻고; (ii) 그 후 아세트산을 수산화칼륨으로 중화시킴으로써 결정된다. 단위는 산가와 유사하게 표현되며, 즉, 하이드록실-함유 중합체 1 g당, 상기에 기재된 바와 같이 형성시킨 아세트산을 중화시키는 데 필요한 수산화칼륨의 밀리그램수이다.

[0091] 수분산성이 요구될 경우, 본 발명의 폴리에스테르 중합체는 적당량의 염-함유 및/또는 염-형성 기를 함유하여 수성 분산물 또는 용액의 제조를 용이하게 할 수 있다. 적합한 염-형성 기는 산성 기 또는 염기성 기와 같은 중화가능한 기를 포함할 수 있다. 염-형성 기의 적어도 일부는 중화되어 폴리에스테르 중합체를 수성 담체 내로 분산시키기에 유용한 염의 기를 형성할 수 있다. 산성 또는 염기성 염-형성 기는 임의의 적합한 방법에 의해 폴리에스테르 중합체 내로 도입될 수 있다.

[0092] 음이온성 염의 기의 비제한적 예에는 중화된 산 또는 무수물 기, 설페이트 기($-\text{OSO}_3^-$), 포스페이트 기($-\text{OPO}_3^-$), 설포네이트 기($-\text{SO}_2\text{O}^-$), 포스포네이트 기($-\text{PO}^-$), 포스포네이트 기($-\text{POO}_3^-$), 및 이들의 조합이 포함된다. 적합한 양이온성 염의 기의 비제한적 예에는 하기의 것들 및 그 조합이 포함된다:



[0094] (4차 암모늄 기, 4차 포스포늄 기, 및 3차 설페이트 기로 각각 치칭됨). 비이온성 수분산 기 (예를 들어, 친수성 기, 예를 들어 에틸렌 옥사이드 기)가 또한 사용될 수 있다. 전술한 기들을 중합체 내로 도입하기 위한 화합물이 당업계에 알려져 있다.

[0095] 일부 실시 형태에서, 수분산성 폴리에스테르 중합체는 중합체 내에 충분한 개수의 카르복실산 기를 포함하는 것을 통하여 달성된다. 그러한 기들을 중합체 내로 혼입시키기 위한 적합한 물질의 예에는 폴리무수물, 예를 들어 테트라하이드로프탈산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 석신산 무수물, 트라이멜리트산 무수물 ("TMA"), 및 그 혼합물이 포함된다. 카르복실-작용성 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체는 (예를 들어, 아민과 같은 염기를 사용하여) 적어도 부분적으로 중화되어 수성 분산물을 생성한다.

[0096] 일부 실시 형태에서, 수분산성은 (예를 들어, 말레인산 무수물과 같이 폴리에스테르 내에 불포화 단량체를 포함시키는 것을 통하여) 폴리에스테르 상에 그래프팅된 산-작용성 에틸렌계 불포화 단량체를 사용하여 폴리에스테르-아크릴 공중합체를 형성하고, 이에 의해 적합한 개수의 산-작용성 기가 염기 (예를 들어, 3차 아민)로 중화되어 염 기를 생성하는 것을 통하여 제공될 수 있음이 고려된다. 예를 들어, 그러한 기술의 예에 대해서는 미국 특허 출원 제20050196629호를 참조한다.

[0097] 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르 중합체 (및 바람직하게는 코팅 조성물)는 적어도 실질적으로 "에폭시-무함유", 더 바람직하게는 "에폭시-무함유"이다. 중합체와 관련하여 본 명세서에서 사용될 때, 용어 "에폭시-무함유"는 어떠한 "에폭시 골격 세그먼트"(즉, 에폭시 기와, 에폭시 기와 반응성인 기의 반응으로부터 형성된 세그먼트)도 포함하지 않는 중합체를 말한다. 따라서, 예를 들어, 비스페놀 (예를 들어, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 4,4'-다이하이드록시 비스페놀 등)과 할로하이드린 (예를 들어, 에피클로로하이드린)의 반응 생성물인 골격 세그먼트를 갖는 중합체는 에폭시-무함유로 여겨지지 않을 것이다. 그러나, 에폭시 부분 (예를 들어, 글리시딜 메타크릴레이트)을 포함하는 비닐 단량체 및/또는 올리고머로부터 형성되는 비닐 중합체는 에폭시-무함유로 여겨질 것인데, 그 이유는 비닐 중합체에는 에폭시 골격 세그먼트가 없을 것이기 때문이다.

[0098] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 폴리에스테르 중합체는 "PVC-무함유"이며, 바람직하게는 코팅 조성물도 또한 "PVC-무함유"이다. 즉, 각각의 조성물은 바람직하게는 2 wt-% 미만의 비닐 클로라이드 물질, 더 바람직하게는 0.5 wt-% 미만의 비닐 클로라이드 물질, 그리고 더욱 더 바람직하게는 1 ppm 미만의 비닐 클로라이드 물질을 함유한다.

[0099] 바람직한 코팅 조성물은 본 발명의 폴리에스테르 조성물의 약 60 wt-% 이상, 더 바람직하게는 약 65 wt-% 이상, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 70 wt-% 이상의 폴리에스테르 중합체를 포함한다. 바람직한 코팅 조성물은 약 100 wt-% 이하, 더 바람직하게는 약 95 wt-% 이하, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 80 wt-% 이하의 본 발명의 폴리에스테르 중합체를 포함한다. 이러한 중량 백분율은 코팅 조성물에 존재하는 수지 고형물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0100] 본 발명에 따르면, 코팅 조성물은 바람직한 실시 형태에서 가교결합 수지를 추가로 포함한다. 예를 들어, 잘 알려진 하이드록실-반응성 경화 수지들 중 임의의 것이 사용될 수 있다. 특정 가교결합제의 선택은 전형적으로 제형화되는 특정 생성물에 따라 좌우된다. 적합한 가교결합제의 비제한적인 예에는 아미노플라스트, 페노플라스트, 차단된 아이소시아네이트 및 그 조합이 포함된다.

[0101] 페노플라스트 수지는 알데하이드와 페놀의 축합 생성물을 포함한다. 포름알데하이드 및 아세트알데하이드가 바

람직한 알데하이드이다. 페놀, 크레졸, p-페닐페놀, p-tert-부틸페놀, p-tert-아밀페놀, 및 사이클로펜틸페놀과 같은 다양한 페놀이 이용될 수 있다.

[0102] 아미노플라스트 수지는 예를 들어 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 크로톤알데하이드, 및 벤즈알데하이드와 같은 알데하이드와 우레아, 멜라민, 및 벤조구아나민과 같은 아미노 또는 아미도 기-함유 물질의 축합 생성물을 포함한다. 적합한 아미노플라스트 수지의 예에는 벤조구아나민-포름알데하이드 수지, 멜라민-포름알데하이드 수지, 에스테르화된 멜라민-포름알데하이드, 및 우레아-포름알데하이드 수지가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0103] 예를 들어 트리아진, 다이아진, 트리아졸, 구아나딘, 구아나민 및 알킬- 및 아릴-치환된 멜라민의 알데하이드 축합물과 같은, 다른 아민 및 아미드의 축합 생성물이 또한 사용될 수 있다. 그러한 화합물의 일부 예가 N,N'-다이메틸 우레아, 벤조우레아, 다이시안다이아미드, 포르마구아나민, 아세트구아나민, 글리콜우릴, 암벨린 2-클로로-4,6-다이아미노-1,3,5-트리아진, 6-메틸-2,4-다이아미노-1,3,5-트리아진, 3,5-다이아미노트리아졸, 트리아아미노피리미딘, 2-메르캅토-4,6-다이아미노피리미딘, 3,4,6-트리스(에틸아미노)-1,3,5-트리아진 등이다. 사용되는 알데하이드는 전형적으로 포름알데하이드이지만, 다른 유사한 축합 생성물이 아세트알데하이드, 크로톤알데하이드, 아크롤레인, 벤즈알데하이드, 푸르푸랄, 글리옥살 등 및 이들의 혼합물과 같은 다른 알데하이드로부터 제조될 수 있다.

[0104] 적합한 아이소시아네이트 가교결합제의 비제한적인 예에는 차단된 또는 비차단된 지방족, 지환족, 또는 방향족 2가, 3가, 또는 다가 아이소시아네이트, 예를 들어, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(HMDI), 사이클로헥실-1,4-다이아이소시아네이트 등과, 그 혼합물이 포함된다. 일반적으로 적합한 차단된 아이소시아네이트의 추가의 비제한적인 예에는 아이소포론 다이아이소시아네이트, 다이사이클로헥실메탄 다이아이소시아네이트, 톨루엔 다이아이소시아네이트, 다이페닐메탄 다이아이소시아네이트, 페닐렌 다이아이소시아네이트, 테트라메틸 자일렌 다이아이소시아네이트, 자일릴렌 다이아이소시아네이트의 이성체, 및 그 혼합물이 포함된다. 일부 실시 형태에서, Mn이 약 300 이상, 더욱 바람직하게는 약 650 이상, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 1,000 이상인 차단된 아이소시아네이트가 사용된다.

[0105] 필요한 경화제의 수준은 경화제의 유형, 베이킹 시간 및 온도, 및 중합체의 분자량에 따라 좌우될 것이다. 사용될 때, 가교결합제는 전형적으로 약 5 내지 40 중량%의 범위의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 가교결합제는 10 내지 30 중량%; 그리고 더 바람직하게는, 15 내지 25 중량%의 범위의 양으로 존재한다. 이러한 중량 백분율은 코팅 조성물 중 수지 고형물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0106] 원할 경우, 코팅 조성물은 하나 이상의 비닐 중합체를 선택적으로 포함할 수 있다. 바람직한 비닐 중합체의 예로는 아크릴 공중합체가 있으며, 이때 펜던트 글리시딜 기를 갖는 아크릴 공중합체가 특히 바람직하다. 적합한 그러한 아크릴 공중합체가 미국 특허 제6,235,102호에 기재되어 있으며, 상기 미국 특허는 본 명세서에 참고로 포함된다. 존재할 때, 선택적 아크릴 공중합체는 전형적으로 2 내지 20 중량%의 범위의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 아크릴 공중합체는 2 내지 15 중량%; 더 바람직하게는, 2 내지 10 중량%; 그리고 최적으로는 5 내지 10 중량%의 범위의 양으로 존재한다. 이러한 중량 백분율은 코팅 조성물 중 수지 고형물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0107] 본 발명에서 유용한, 펜던트 글리시딜 기를 갖는 적합한 아크릴 공중합체는 글리시딜 기를 함유하는 단량체, 예를 들어 글리시딜 메타크릴레이트를 바람직하게는 약 30 내지 80 wt-%, 더 바람직하게는 약 40 내지 70 wt-%, 그리고 가장 바람직하게는 약 50 내지 70 wt-% 함유한다.

[0108] 글리시딜 기를 함유하는 적합한 단량체는 지방족 탄소-탄소 이중 결합 및 글리시딜 기를 갖는 임의의 단량체를 포함한다. 전형적으로, 상기 단량체는 알파, 베타-불포화 산 또는 그 무수물의 글리시딜 에스테르이다. 적합한 알파, 베타-불포화 산은 모노카르복실산 또는 다이카르복실산을 포함한다. 그러한 카르복실산의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 알파-클로로아크릴산, 알파-시아노아크릴산, 베타-메틸아크릴산(크로톤산), 알파-페닐아크릴산, 베타-아크릴옥시프로피온산, 소르브산, 알파-클로로소르브산, 안젤산, 신남산, p-클로로신남산, 베타-스테아릴아크릴산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 아코니트산, 말레산, 푸마르산, 트라이카르복시 에틸렌, 말레산 무수물 및 그 혼합물이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다. 글리시딜 기를 함유하는 단량체의 구체예로는 글리시딜 (메트)아크릴레이트(즉 글리시딜 메타크릴레이트 및 글리시딜 아크릴레이트), 모노- 및 다이-글리시딜 이타코네이트, 모노- 및 다이-글리시딜 말레이트, 및 모노- 및 다이-글리시딜 포르메이트가 있다. 또한 알릴 글리시딜 에테르 및 비닐 글리시딜 에테르가 단량체로 사용될 수 있음이 구상된다.

[0109] 아크릴 공중합체는 처음에 알파, 베타-불포화 산 및 알킬 (메트)아크릴레이트의 공중합체일 수 있으며, 이는 그

후 글리시딜 할라이드 또는 토실레이트, 예를 들어 글리시딜 클로라이드와 반응하여 펜던트 글리시딜 기가 아크릴레이트 공중합체 상에 위치하게 함이 또한 지적되어야 한다. 예를 들어, 알파, 베타-불포화 카르복실산이 상기에 열거된 산일 수 있다.

- [0110] 대안적인 실시 형태에서, 먼저 펜던트 하이드록실 기를 갖는 아크릴 공중합체가 형성된다. 펜던트 하이드록실 기를 갖는 아크릴 공중합체는 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 또는 3-하이드록시프로필 메타크릴레이트와 같은 단량체를 아크릴레이트 공중합체 내로 혼입시킴으로써 제조될 수 있다. 그 후 상기 공중합체는 아크릴 공중합체 상에 펜던트 글리시딜 기가 위치되도록 반응시킨다.
- [0111] 글리시딜 기를 함유하는 바람직한 단량체는 글리시딜 (메트)아크릴레이트이다.
- [0112] 선택적으로 아크릴 공중합체는 하기 구조를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 반응물들로부터 형성될 수 있다: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{CO}-\text{OR}^6$ (여기서, R^5 는 수소 또는 메틸이며, R^6 은 1 내지 16개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 기임). R^6 기는 예를 들어, 하이드록시, 할로, 아미노, 페닐, 및 알콕시와 같은, 하나 이상의, 그리고 전형적으로는 1 내지 3개의 부분으로 치환될 수 있다. 따라서 공중합체에서 사용하기에 적합한 알킬 (메트)아크릴레이트는 하이드록시 알킬 (메트)아크릴레이트 및 아미노알킬 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 알킬 (메트)아크릴레이트는 전형적으로 아크릴 산 또는 메타크릴 산의 에스테르이다. 바람직하게는, R^5 는 메틸이며, R^6 은 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이다. 가장 바람직하게는, R^5 는 메틸이며, R^6 은 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이다. 알킬 (메트)아크릴레이트의 예에는 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, 부틸, 아이소부틸, 펜틸, 아이소아밀, 헥실, 2-아미노에틸, 2-하이드록시에틸, 2-에틸헥실, 사이클로헥실, 데실, 아이소데실, 벤질, 2-하이드록시프로필, 라우릴, 아이소보르닐, 옥틸, 및 노닐 (메트)아크릴레이트가 포함되지만, 이로 한정되지 않는다.
- [0113] 아크릴 공중합체는 바람직하게는 하나 이상의 비닐 공단량체, 예를 들어 스티렌, 할로스티렌, 아이소프렌, 다이알릴프탈레이트, 다이비닐벤젠, 공액 부타다이엔, 알파-메틸스티렌, 비닐 톨루엔, 비닐 나프탈렌 및 그 혼합물을 포함한다. 다른 적합한 중합성 비닐 단량체는 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 메타크릴로니트릴, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 스테아레이트, 아이소부톡시메틸 아크릴아미드 등을 포함한다.
- [0114] 전술한 단량체들은 표준 자유 라디칼 중합 기술에 의해, 예를 들어 개시제, 예를 들어 과산화물 또는 퍼옥시에스테르를 사용하여 중합하여 바람직하게는 Mn이 약 2,000 내지 15,000, 더 바람직하게는 약 2,500 내지 10,000, 그리고 가장 바람직하게는 약 3,000 내지 8,000인 아크릴 공중합체를 제공할 수 있다. 아크릴은 폴리에스테르 중합체의 존재 하에 원위지에서 생성될 수 있고/있거나 적어도 부분적으로 폴리에스테르에 그래프팅될 수 있다 (예를 들어, 폴리에스테르가 말레인 무수물을 사용하여 도입될 수 있는 것과 같은 불포화체를 함유할 경우).
- [0115] 본 발명의 코팅 조성물은 또한 코팅 조성물 또는 그로부터 생성되는 경화된 코팅 조성물에 악영향을 주지 않는 다른 선택적인 구성성분을 포함할 수 있다. 전형적으로 그러한 선택적인 구성성분은 조성물의 미적 특성을 향상시키기 위하여, 조성물의 제조, 가공, 취급 및 적용을 용이하게 하기 위하여, 그리고 코팅 조성물 또는 그로부터 생성된 경화된 코팅 조성물의 특정한 기능적 특성을 추가로 향상시키기 위하여 코팅 조성물에 포함된다.
- [0116] 그러한 선택적 구성성분에는 예를 들어, 촉매, 염료, 안료, 토너, 증량제(extender), 충전제, 윤활제, 부식방지제, 유동조절제, 요변제(thixotropic agent), 분산제, 산화방지제, 접착력 증진제, 광안정제 및 그 혼합물이 포함된다. 각각의 선택적 구성성분은 그의 의도된 목적을 충족시키기에 충분한 양으로, 그러나 코팅 조성물 또는 그로부터 생성되는 경화된 코팅 조성물에 악영향을 주지 않는 양으로 포함된다.
- [0117] 하나의 선택적 구성성분은 경화 속도 및/또는 가교결합 정도를 증가시키기 위한 촉매이다. 촉매의 비제한적 예에는 강산(예를 들어, 도데실벤젠 설폰산 (DDBSA; 사이텍으로부터 싸이캣(CYCAT) 600으로서 입수가능함), 메탄설폰산 (MSA), p-톨루엔 설폰산 (pTSA), 다이노닐나프탈렌 다이설폰산 (DNNDsA), 및 트라이플산), 4차 암모늄 화합물, 인 화합물, 주석 및 아연 화합물, 및 이들의 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 특정 예에는 테트라알킬 암모늄 할라이드, 테트라알킬 또는 테트라아릴 포스포늄 요오다이드 또는 아세테이트, 옥토산주석, 옥토산아연, 트라이페닐포스핀, 및 당업자에게 알려진 유사한 촉매가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 사용된다면, 촉매는 바람직하게는 코팅 조성물 내의 비휘발성 물질의 중량을 기준으로 0.01 wt-% 이상, 더 바람직하게는 0.1 wt-% 이상의 양으로 존재한다. 사용된다면, 촉매는 바람직하게는 코팅 조성물 내의 비휘발성 물질의 중량을 기준으로 3 wt-% 이하, 더 바람직하게는 1 wt-% 이하의 양으로 존재한다.

- [0118] 다른 유용한 선택적인 구성성분은 코팅된 평면 금속 기재에 윤활성을 부여함으로써 코팅된 용품 (예를 들어, 식품 또는 음료 캔 단부)의 제조를 용이하게 하는 윤활제, 예를 들어 왁스이다. 바람직하게는 윤활제는 비휘발성 물질의 중량을 기준으로 0 내지 약 2%, 그리고 바람직하게는 약 0.1 내지 약 2%의 양으로 코팅 조성물에 존재한다. 바람직한 윤활제는, 예를 들어 카르나우바 왁스 및 폴리에틸렌계 윤활제를 포함한다.
- [0119] 다른 유용한 선택적인 구성성분은 이산화티타늄과 같은 안료이다. 이산화티타늄과 같은 안료는 선택적으로 코팅 조성물에 0 내지 약 50%의 양으로 존재한다.
- [0120] 바람직한 실시 형태에서, 코팅 조성물은 액체 조성물이며, 여기서 수지, 가교결합제 및 다른 선택적인 구성성분은 액체 담체에 분산된다. 임의의 적합한 담체가 코팅 조성물을 제조하는 데 사용될 수 있다. 적합한 담체에는 유기 용매, 물, 및 그 혼합물이 포함된다. 바람직하게는, 담체(들)는 추가 제형을 위한 본 발명의 폴리에스테르 중합체의 분산액 또는 용액을 제공하도록 선택된다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 담체는 비수성 담체이다. 바람직하게는 담체는 경화 공정 동안, 예를 들어 220 내지 260℃로 약 10 내지 30초간 가열하는 동안, 본질적으로 전적으로 코팅 조성물로부터 증발하기에 충분한 휘발성을 갖는다.
- [0121] 적합한 비수성 담체가 코팅 조성물 분야에 공지되어 있으며, 이는 예를 들어 글리콜 에테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르; 케톤, 예를 들어 사이클로헥사논, 에틸 아릴 케톤, 메틸 아릴 케톤, 및 메틸 아이소아밀 케톤; 방향족 탄화수소, 예를 들어 방향족 100, 부틸 셀로솔브, 톨루엔, 벤젠 및 자일렌; 지방족 탄화수소, 예를 들어 미네랄 스피릿(mineral spirit), 케로센 및 나프타; 알코올, 예를 들어 아이소프로필 알코올, n-부틸 알코올 및 에틸 알코올; 비양성자성 용매, 예를 들어 테트라하이드로푸란; 염소화 용매; 에스테르 (예를 들어, 2염기성 에스테르); 글리콜 에테르 에스테르, 예를 들어 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트; 및 그 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 코팅 조성물의 용매-기재 실시 형태는 바람직하게는 많아 봐야 상대적으로 적은 양의 물, 예를 들어 조성물의 총 중량을 기준으로 약 5% 이하의 물을 포함할 수 있음 (그러나 이는 바람직하지 않음)을 이해하여야 한다. 물은 조성물에 의도적으로 첨가될 수 있거나, 또는 물이 코팅 조성물에 포함된 특정 성분에 존재할 때와 같이 조성물에 우연히 존재할 수 있다.
- [0122] 조성물에 포함되는 선택적 액체 담체의 양은 조성물의 원하는 특성, 또는 조성물의 필요한 유동학적 특성에 의해서만 한정된다. 일반적으로, 용이하게 가공될 수 있고 금속 기재에 용이하게 그리고 균일하게 적용될 수 있는, 그리고 경화 동안 원하는 경화 시간 내에 코팅 조성물로부터 충분히 제거되는 조성물을 제공하기에 충분한 양의 담체가 코팅 조성물에 포함된다. 바람직한 코팅 조성물은 고형물이 10 내지 50 wt-%이며, 더 바람직하게는 고형물이 20 내지 40 wt-%이다.
- [0123] 일부 수-기재 코팅 실시 형태에서, 코팅 조성물은 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 약 10 wt-% 이상, 더 바람직하게는 약 20 wt-% 이상, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 25 wt-% 이상의 물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 바람직하게는 코팅 조성물은 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 약 90 wt-% 미만, 약 60 wt-% 미만, 약 50 wt-% 미만, 또는 약 40 wt-% 미만의 물을 포함한다.
- [0124] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 경화 코팅 조성물은 바람직하게는 Tg가 20℃ 이상, 더 바람직하게는 25℃ 이상, 그리고 더욱 더 바람직하게는 30℃ 이상이다. 바람직하게는, 코팅 조성물의 Tg는 약 80℃ 미만, 더 바람직하게는 약 70℃ 미만, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 60℃ 미만이다.
- [0125] 본 발명의 경화된 코팅은 바람직하게는 금속 (예를 들어, 강, 주석-무함유 강(TFS), 주석 도금 강판(tin plate), 전해 주석 도금 강판(ETP), 알루미늄 등)에 잘 부착되며, 식품 또는 음료 제품과 같은 제품에 대한 장기간의 노출에 의해 야기될 수 있는 부식 또는 열화에 대한 높은 수준의 저항성을 제공한다. 코팅은 용기의 내부 표면, 용기의 외부 표면, 용기 단부 및 이들의 조합을 포함하는 임의의 적합한 표면에 적용될 수 있다.
- [0126] 본 발명의 코팅 조성물은 분무 코팅, 롤 코팅, 코일 코팅, 커튼 코팅, 침지 코팅, 메니스커스(meniscus) 코팅, 키스 코팅(kiss coating), 블레이드 코팅, 나이프 코팅, 딥 코팅, 슬롯 코팅, 슬라이드 코팅 등뿐만 아니라 다른 유형의 사전 계량된(premetered) 코팅과 같은 임의의 적합한 절차를 사용하여 기재에 적용될 수 있다. 코팅이 금속 시트 또는 코일을 코팅하는 데 사용되는 일 실시 형태에서, 이 코팅은 롤 코팅에 의해 적용될 수 있다.
- [0127] 코팅 조성물은 기재를 용품으로 성형하기 전이나 후에 기재에 적용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 평면 기재의 적어도 일부가 본 발명의 코팅 조성물의 하나 이상의 층으로 코팅되고, 이는 이어서 기재가 (예를 들어, 스탬핑, 드로잉, 또는 드로우-리드로우(draw-redraw) 등을 통하여) 용품으로 성형되기 전에 경화된다.

- [0128] 코팅 조성물을 기재에 적용 후, 조성물은, 예를 들어 통상적인 방법 또는 대류 방법에 의한 오븐 베이킹(oven baking)을 비롯한 다양한 공정을 사용하여 경화될 수 있다. 경화 공정은 별개의 단계 또는 조합된 단계로 수행될 수 있다. 예를 들어, 코팅된 기재를 주위 온도에서 건조시켜 코팅 조성물이 대체로 가교결합되지 않은 상태로 있게 할 수 있다. 이어서, 코팅된 기재를 가열하여 코팅 조성물을 완전히 경화시킬 수 있다. 소정의 경우에, 코팅 조성물은 한 단계로 건조되고 경화될 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 코팅 조성물은 열경화성 코팅 조성물이다.
- [0129] 본 발명의 코팅 조성물은, 예를 들어 금속에 직접적인 (또는 사전처리된 금속에 직접적인) 모노코트(mono-coat)로서, 프라이머 코트(primer coat)로서, 중간 코트(intermediate coat)로서, 탑코트(topcoat)로서, 또는 그 임의의 조합으로서 적용될 수 있다.
- [0130] 본 발명의 코팅 조성물은 다양한 코팅 응용에 유용할 수 있다. 코팅 조성물은 금속 패키징 용기의 내부 또는 외부 표면의 접착성 코팅으로서 특히 유용하다. 그러한 용품의 비제한적 예에는 마개(closure) (예를 들어, 식품 및 음료 용기를 위한 트위스트-오프식 캡(twist-off cap)의 내부 표면을 포함함); 내부 크라운(crown); 2-부품 및 3-부품 금속 캔 (예를 들어, 식품 및 음료 캔을 포함함); 샬로우 드로잉 캔(shallow drawn can); 딥 드로잉 캔(deep drawn can) (예를 들어, 다단계 드로우 및 리드로우 식품 캔을 포함함); 캔 단부 (예를 들어, 리벳 처리된 음료 캔 단부 및 이지 오픈(easy open) 캔 단부를 포함함); 모노블록(monobloc) 에어로졸 용기; 및 일반 산업용 용기, 캔, 및 캔 단부가 포함된다.
- [0131] 전술한 코팅 조성물은 리벳 처리된 캔 단부를 갖는 2-부품 캔을 비롯한 2-부품 캔용 코팅으로서의 사용용으로 특히 적합하다. 2-부품 캔은 캔 몸체 (전형적으로 드로잉 금속 몸체)를 캔 단부 (전형적으로 드로잉 금속 단부)와 연결시킴으로써 제조된다. 본 발명의 코팅은 식품-접촉 상황에서 사용하기에 적합하며 그러한 캔의 내부 상에 사용될 수 있다. 또한 코팅은 캔의 외부 상에 사용하기에 적합하다. 특히, 본 발명의 코팅은 코일 코팅 작업에서 사용하기에 적합하다. 이 작업에서, 적합한 기재 (예를 들어, 알루미늄 또는 강철 시트 금속)의 코일은 먼저 본 발명의 코팅 조성물로 (일면 또는 양면이) 코팅되고, 경화되고 (예를 들어, 베이크 공정을 이용), 그 후 경화된 기재는 (예를 들어 스탬핑 또는 드로잉에 의해) 캔 단부 또는 캔 몸체 또는 이들 둘 모두로 성형된다. 캔 단부 및 캔 몸체는 그 후 함께 밀봉되며, 이때 식품 또는 음료가 그 내부에 담긴다.
- [0132] 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 코팅 조성물은 리벳 처리된 음료 캔 단부 (예를 들어, 맥주 또는 소다 캔 단부) 상에 내부 또는 외부 코팅으로서 사용하기에 특히 적합하다. 코팅 조성물의 바람직한 실시 형태는 음료 캔 단부로 후속적으로 제작되는 금속 코일에 적용될 때 (풀탭(pull tab)이 부착되는 리벳의 내부 표면의 거친 윤곽 상에서의 특성을 비롯하여) 내부식성과 제작 특성의 탁월한 균형을 나타낸다.
- [0133] 일부 비제한적 실시 형태가 본 발명을 추가로 예시하기 위하여 하기에 제공된다.
- [0134] A. 바람직하게는 유리 전이 온도가 10℃ 내지 50℃이며 하기 구조를 갖는 코폴리에스테르 수지:
- [0135] $(R^1)_r - ([HARD] - X_s - [SOFT] - X_s)_n - (R^2)_r$
- [0136] (여기서,
- [0137] [HARD]는 독립적으로 바람직하게는 Tg가 10 내지 100℃인 경질 세그먼트를 나타내며,
- [0138] [SOFT]는 독립적으로 연질 세그먼트를 나타내고,
- [0139] 각각의 X는, 존재할 경우, 독립적으로 2가 유기 기이며,
- [0140] s는 1이고,
- [0141] n은 2 이상이며,
- [0142] R¹은, 존재할 경우, 반응성 작용기, 유기 기, 또는 말단 반응성 작용기 또는 연질 세그먼트를 경질 세그먼트에 부착시키는 2가 결합 기를 선택적으로 포함하는 연질 세그먼트이고,
- [0143] R²는, 존재할 경우, 반응성 작용기, 유기 기, 또는 말단 반응성 작용기를 선택적으로 포함하는 경질 세그먼트이며,
- [0144] 각각의 r은 독립적으로 0 또는 1임); 및

- [0145] 가교결합제를 포함하며;
- [0146] 적당하게 경화될 때 식품 접촉 패키징 코팅으로 사용하기에 적합한 코팅 조성물.
- [0147] B. 바람직하게는 Tg가 10℃ 내지 50℃이며 교대하는 경질 세그먼트 및 연질 세그먼트를 포함하는 코폴리에스테르 수지 (여기서, 코폴리에스테르 수지는
- [0148] (i) 바람직하게는 Tg가 10℃ 내지 100℃인 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체, 및
- [0149] (ii) 산 또는 이산 화합물 또는 등가물 (예를 들어, 모노-카르복실 작용성 화합물, 다이-카르복실 작용성 화합물, 그 에스테르 또는 무수 등가물, 또는 이들의 혼합물)을 포함하는 성분들의 반응 생성물이고,
- [0150] 연질 세그먼트는 산 또는 이산 등가물에 의해 제공됨); 및
- [0151] 가교결합제를 포함하는 코팅 조성물.
- [0152] C. 금속 기재를 갖는 식품 또는 음료 용기 또는 그 일부; 및
- [0153] 금속 기재의 적어도 일부분 상에 적용된 코팅 조성물을 포함하는 용품 - 여기서, 코팅 조성물은
- [0154] 유리 전이 온도가 10℃ 내지 50℃이며 하기 구조를 갖는 코폴리에스테르 수지:
- [0155] $(R^1)_r - ([HARD] - X_s - [SOFT] - X_s)_n - (R^2)_r$
- [0156] (여기서,
- [0157] [HARD]는 독립적으로 경질 세그먼트를 나타내며,
- [0158] [SOFT]는 독립적으로 연질 세그먼트를 나타내고,
- [0159] 각각의 X는, 존재할 경우, 독립적으로 2가 유기 기이며,
- [0160] 각각의 s는 독립적으로 0 또는 1이고,
- [0161] n은 2 이상이며,
- [0162] R^1 은, 존재할 경우, 반응성 작용기, 유기 기, 또는 말단 반응성 작용기 또는 연질 세그먼트를 경질 세그먼트에 부착시키는 2가 결합 기를 선택적으로 포함하는 연질 세그먼트이고,
- [0163] R^2 는, 존재할 경우, 반응성 작용기, 유기 기, 또는 말단 반응성 작용기를 선택적으로 포함하는 경질 세그먼트이며,
- [0164] 각각의 r은 독립적으로 0 또는 1임); 및
- [0165] 가교결합제를 포함함 - .
- [0166] D. 적당하게 경화될 때 식품 접촉 패키징 코팅으로 사용하기에 적합한 코팅 조성물 - 상기 코팅 조성물은
- [0167] 바람직하게는 Tg가 10℃ 내지 50℃이며 하기 구조를 갖는 코폴리에스테르 수지:
- [0168] $(R^1)_r - ([HARD] - X_s - [SOFT] - X_s)_n - (R^2)_r$
- [0169] (여기서,
- [0170] [HARD]는 독립적으로 경질 세그먼트를 나타내며,
- [0171] [SOFT]는 독립적으로 연질 세그먼트를 나타내고,
- [0172] 각각의 X는, 존재할 경우, 독립적으로 2가 유기 기이며,
- [0173] 각각의 s는 독립적으로 0 또는 1이고,
- [0174] n은 1 이상이며,
- [0175] R^1 은, 존재할 경우, 반응성 작용기, 유기 기, 또는 말단 반응성 작용기 또는 연질 세그먼트를 경질 세그먼트에

부착시키는 2가 결합 기를 선택적으로 포함하는 연결 세그먼트이고,

- [0176] R^2 는, 존재할 경우, 반응성 작용기, 유기 기, 또는 말단 반응성 작용기를 선택적으로 포함하는 경질 세그먼트이며,
- [0177] 각각의 r은 독립적으로 0 또는 1이고,
- [0178] 코폴리에스테르 수지는 2개 이상의 경질 세그먼트를 포함함); 및
- [0179] 가교결합제를 포함함 - 을 제공하는 단계; 및
- [0180] 식품 또는 음료 용기 또는 그 일부를 형성하는 데 사용하기에 적합한 평면 금속 기재의 적어도 일부분에 코팅 조성물을 적용하는 단계를 포함하는 방법.
- [0181] E. 실시 형태 D의 방법에 의해 형성되거나 또는 실시 형태 A 또는 B의 코팅 조성물이 금속 기재의 주 표면의 적어도 일부분 상에 적용된 식품 또는 음료 용기 또는 그 일부.
- [0182] F. 경질 세그먼트는 올리고머 세그먼트, 중합체 세그먼트 또는 그 조합인, 실시 형태 A 내지 E 중 임의의 실시 형태.
- [0183] G. 코폴리에스테르 수지의 Tg는 (경화 전에) 15 내지 35℃인, 실시 형태 A 내지 F 중 임의의 실시 형태.
- [0184] H. 경질 세그먼트는 수평균 분자량이 약 500 이상인 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체로부터 유도되는, 실시 형태 A 내지 G 중 임의의 실시 형태.
- [0185] I. 경질 세그먼트의 Tg는 10℃ 내지 100℃인, 실시 형태 A 내지 H 중 임의의 실시 형태.
- [0186] J. 연결 세그먼트는 4개 이상의 골격 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 탄화수소 세그먼트를 포함하는, 실시 형태 A 내지 I 중 임의의 실시 형태.
- [0187] K. 연결 세그먼트는 6 내지 36개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 탄화수소 부분을 포함하는, 실시 형태 A 내지 J 중 임의의 실시 형태.
- [0188] L. 연결 세그먼트는 구조 $R^3-(CR^4)_t-R^3$ 을 갖는 화합물로부터 유도되며, 여기서, 각각의 R^3 은 독립적으로 계단식 성장 반응에 참여할 수 있는 반응성 작용기 (더 바람직하게는 카르복실 기)이고; t는 2 이상, 더 바람직하게는 4 내지 60, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 36, 그리고 최적으로는 8 내지 36이며; 각각의 R^4 는 독립적으로 수소, 할로젠, 또는 유기 기인, 실시 형태 A 내지 K 중 임의의 실시 형태.
- [0189] M. 연결 세그먼트는 아디프산, 아젤라산, 지방산 기재의 이산, 세바스산, 석신산, 글루타르산 또는 그 유도체 또는 혼합물로부터 유도되는, 실시 형태 A 내지 L 중 임의의 실시 형태.
- [0190] N. s는 1이며, X는 에스테르 결합을 포함하는, 실시 형태 A와 실시 형태 C 내지 실시 형태 M 중 임의의 실시 형태.
- [0191] O. r은 1이며, R^1 및 R^2 는 각각 반응성 작용기인, 실시 형태 A와 실시 형태 C 내지 실시 형태 N 중 임의의 실시 형태.
- [0192] P. 코폴리에스테르 수지는 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체 대 이산 또는 이산 등가물의 중량비가 8:1 내지 20:1인 하이드록실 작용성 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체 및 이산 또는 이산 등가물을 포함하는 반응물들의 반응 생성물인, 실시 형태 A 내지 실시 형태 O 중 임의의 실시 형태.
- [0193] Q. 코팅 조성물은 전체 수지 고형물을 기준으로 60 wt-% 이상의 코폴리에스테르 수지를 포함하는, 실시 형태 A 내지 실시 형태 P 중 임의의 실시 형태.
- [0194] R. 코팅 조성물은 하나 이상의 글리시딜 기를 선택적으로 포함할 수 있는 2 내지 20 wt-%의 아크릴레이트 공중합체를 추가로 포함하는, 실시 형태 A 내지 실시 형태 Q 중 임의의 실시 형태.
- [0195] S. 코폴리에스테르 수지는 10 미만의 산가 또는 10 내지 50의 하이드록실가 중 하나 또는 이들 둘 모두를 갖는, 실시 형태 A 내지 실시 형태 R 중 임의의 실시 형태.
- [0196] T. 코폴리에스테르 수지는, 전체 폴리에스테르 고형물을 기준으로, 코팅 조성물에 존재하는 폴리에스테르

의 총량의 90 wt-% 초과를 구성하는, 실시 형태 A 내지 실시 형태 S 중 임의의 실시 형태.

[0197] U. 코팅 조성물은 결합된 비스페놀 A가 실질적으로 없으며, 바람직하게는 결합된 비스페놀 A 및 방향족 글리시딜 에테르 화합물 둘 모두가 실질적으로 없는, 실시 형태 A 내지 실시 형태 T 중 임의의 실시 형태.

[0198] V. 용품은 코팅 조성물이 캔 단부의 적어도 일부분 상에 적용된 리벳 처리된 음료 캔 단부를 포함하는, 실시 형태 C 내지 실시 형태 U 중 임의의 실시 형태.

[0199] W. 코팅 조성물은, 리벳 처리된 음료 캔 단부 상에 msi의 건조 필름 두께로 존재할 때, 물에 용해된 1 중량%의 NaCl을 함유하는 실온 전해질 용액에 4초 동안 노출된 후에 1 mA 미만의 전류를 통과시키는, 실시 형태 A 내지 실시 형태 V 중 임의의 실시 형태.

[0200] 시험 방법

[0201] 달리 나타내지 않는다면, 이어지는 실시예에서는 하기의 시험 방법을 이용하였다.

[0202] 시차 주사 열량법

[0203] 우선 액체 수지 조성물 또는 코팅 조성물을 알루미늄 시트 패널 상에 적용하여 시차 주사 열량법 ("DSC") 시험을 위한 샘플을 준비하였다. 수지 샘플 (예를 들어, 경질 세그먼트 형성에 사용한 폴리에스테르 올리고머 또는 중합체 또는 최종 폴리에스테르 중합체 그 자신)에 있어서, 패널을 그 후 피셔 아이소템프(Fisher Isotemp) 전기 오븐에서 149℃(300°F)에서 20분 동안 가열하여 휘발성 물질을 제거하였다. 코팅 조성물 샘플에 있어서, 패널을 250℃의 최고 금속 온도가 되도록 12초 (총 오븐 시간) 동안 베이킹하였다. 실온으로 냉각한 후에, 패널로부터 필름의 샘플을 긁어내고, 칭량하여 표준 샘플 팬에 넣고, 표준 DSC 가열-냉각-가열 방법을 사용하여 분석하였다. (알루미늄 패널로부터의 코팅 제거가 너무 어려울 경우, 유리 패널을 또한 사용할 수 있다.) 샘플을 -60℃에서 평형을 이루게 한 다음, 분당 1℃로 200℃까지 가열하고, -60℃로 냉각하고, 이어서 다시 분당 1℃로 200℃까지 가열하였다. 최종 가열 사이클의 서모그램으로부터 유리 전이점을 계산하였다. 유리 전이는 전이의 변곡점에서 측정하였다.

[0204] 물 레토르트 및 저온살균(Pasteurization)

[0205] 이들 시험은 물과 같은 액체와 함께 열 (및 물 레토르트의 경우 압력)에 노출된 후의 코팅된 기재의 코팅 완전성의 척도이다. 레토르트 성능은 모든 식품 및 음료 코팅에 반드시 필요한 것은 아니지만, 레토르트 조건 하에 패킹되는 일부 제품 유형에는 바람직하다. 이 시험은 코팅이 식품 또는 음료 보존 또는 살균과 빈번하게 관련된 조건을 견디는 능력의 지표(indication)를 제공한다. 본 평가에 있어서, 코팅된 기재 샘플(평평한 패널의 형태)을 용기 내에 넣고, 물에 부분적으로 침지시켰다.

[0206] 물 레토르트 방법은 다음과 같았다: 물에 부분적으로 침지시키는 동안에, 코팅된 기재 샘플을 오토클레이브 내에 넣고, 90분의 기간 동안 121℃의 열 및 대기압보다 1 atm 더 높은 압력을 가하였다. 레토르트 직후에, 코팅된 기재 샘플을 접착력 및 블러시 저항성에 대해 시험하였다.

[0207] 물 저온살균 방법은 다음과 같았다: 코팅된 기재 샘플 (3.8 cm(1.5인치) x 20.3 cm(8인치))을 82℃ 증류수에 30분 동안 부분적으로 침지시켰다. 물 저온살균 직후에, 코팅된 기재 샘플을 접착력 및 블러시 저항성에 대해 시험하였다.

[0208] 다우팩스(Dowfax) 세제 시험

[0209] "다우팩스" 시험은 끓는 세제 용액에 대한 코팅의 저항성을 측정하도록 고안된 것이다. 1 리터의 탈이온수에 1.96 g의 다우팩스 칩 (다우 케미칼(Dow Chemical)의 제품)을 혼합하여 용액을 제조한다. 전형적으로, 코팅된 기재 스트립을 끓는 다우팩스 용액에 15분 동안 담근다. 이어서, 스트립을 탈이온수에서 행구고 냉각시키고, 건조한 다음, 블러시 저항성 및 접착력에 대해 시험하고 등급을 매긴다.

[0210] 내용매성 시험

[0211] 코팅의 "경화" 또는 가교결합의 정도는 메틸 에틸 케톤(MEK) 또는 아이소프로필 알코올(IPA)과 같은 용매에 대한 저항성으로서 측정한다. 일정한 압력을 가하기 위하여 치즈클로스(cheesecloth)를 907.2 g(32온스)의 둥근 머리 해머에 부착한 것을 제외하고는 ASTM D 5402 - 93에 기재된 바와 같이 이 시험을 수행한다. 코팅 파괴 전 이중 마찰 (즉, 1회 전후 운동)의 횟수를 보고하며, 이때 코팅 파괴가 관찰되지 않을 경우에는 마찰을 100회 이중 마찰에서 중단한다. 바람직하게는, MEK 용매 저항성은 30회 이상의 이중 마찰이다.

- [0212] 접착력 시험
- [0213] 코팅 조성물이 하부 기재에 부착되었는지를 평가하기 위하여 접착력 시험을 수행하였다. 접착력 시험은 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 입수가 가능한 스카치(SCOTCH) 610 테이프를 사용하여 ASTM D 3359 - 시험 방법 B에 따라 수행하였다. 접착력은 일반적으로 0 내지 10의 척도로 등급을 매기는데, 이때 등급 "10"은 접착 파괴(adhesion failure)가 없음을 나타내고, 등급 "9"는 코팅의 90%가 부착된 채로 남아 있음을 나타내고, 등급 "8"은 코팅의 80%가 부착된 채로 남아 있음을 나타내는 등이다. 8 이상의 접착 등급을 나타낸다면, 코팅은 여기서 접착력 시험을 만족시키는 것으로 여겨진다.
- [0214] 블러시 저항성(blush resistance) 시험
- [0215] 블러시 저항성은 다양한 용액에 의한 공격(attack)에 저항할 수 있는 코팅의 능력을 측정한다. 전형적으로, 블러시는 코팅된 필름 내로 흡수되는 물의 양으로 측정한다. 필름이 물을 흡수할 때, 이는 일반적으로 뿌옇게 되거나 희게 보인다. 블러시는 일반적으로 0 내지 10의 척도를 사용하여 시각적으로 측정하는데, 이때 등급 "10"은 블러시가 없음을 나타내고, 등급 "8"은 필름의 약간의 백화(whitening)를 나타내고, 등급 "5"는 필름의 백화를 나타내며, 기타 등등이다. 전형적으로 7 이상, 그리고 최적으로는 9 이상의 블러시 등급이 상용 패키징 코팅에 요구된다.
- [0216] 웨이 굽힘 시험
- [0217] 이 시험은 코팅의 가요성 수준 및 경화 정도의 지표를 제공한다. 본 평가에 있어서, (12 cm의 길이 및 10 cm 폭의 크기인) 코팅된 직사각형 금속 시험 시트로부터 시험 웨지를 형성하였다. 맨드릴 주위로 시트를 접음(즉, 굽힘)으로써 코팅된 시트로부터 시험 웨지를 형성하였다. 이를 완수하기 위하여, 시트의 12 cm 에지와 평행하게 그리고 이로부터 등거리에 배향되도록 맨드릴을 코팅된 시트 상에 위치시켰다. 생성된 시험 웨지는 6 mm 웨지 직경 및 12 cm 길이를 가졌다. 코팅의 웨지 굽힘 특성을 평가하기 위하여, 시험 웨지를 웨지 굽힘 시험기의 금속 블록 내에 길이방향으로 위치시키고, 2.4 kg 추를 60 cm의 높이에서 시험 웨지 상으로 떨어뜨렸다.
- [0218] 이어서, 변형된 시험 웨지를 (20부의 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 70부의 탈이온수, 및 10부의 염산(36%)을 조합함으로써 제조된) 황산구리 시험 용액 중에 약 2분 동안 침지시켰다. 노출된 금속을 현미경 하에서 검사하고, 시험 웨지의 변형축을 따른 코팅 파괴를 밀리미터 단위로 측정하였다.
- [0219] 본 발명에 따라 제조한 코팅에 있어서의 이 시험의 결과를 하기 계산을 사용하여 웨지 굽힘 백분율로 표현한다:
- [0220] $100\% \times [(120 \text{ mm}) - (\text{파괴의 mm})]/(120 \text{ mm})$.
- [0221] 코팅은 70% 이상의 웨지 굽힘 백분율을 나타내는 경우 본 발명에서 웨지 굽힘 시험을 만족시키는 것으로 여겨진다.
- [0222] 제작성 시험
- [0223] 이러한 시험은 코팅된 기재가 리벳 처리된 음료 캔 단부와 같은 제작된 용품을 제조하는 데 필요한 성형 공정을 거칠 때 그의 완전성을 유지하는 능력을 측정한다. 이는 성형된 단부에서의 균열 또는 파손의 존재 또는 부재의 척도이다. 전형적으로, 단부를 전해질 용액으로 채워진 컵 위에 놓는다. 컵을 뒤집어서 단부의 표면을 전해질 용액에 노출시킨다. 이어서, 단부를 통과하는 전류의 강도를 측정한다. 제작 후에 코팅이 손상 없이 유지된다면 (균열이나 파손이 없다면), 최소한의 전류가 단부를 통과할 것이다.
- [0224] 본 평가를 위해서, 완전히 변환된 202 표준 개구 음료 캔 단부를 4초의 기간 동안 탈이온수 중 1 중량% NaCl로 구성된 실온의 전해질 용액에 노출시켰다. 평가할 코팅은 음료 단부의 내부 표면 상에 9.3 내지 11.6 그램/제곱미터(또는 6 내지 7.5 밀리그램/제곱인치("msi"))의 건조 필름 두께로 존재하였으며, 이때 1.09 mg/cm²(7 msi)가 표적 두께였다. 출력 전압을 6.3 볼트로 하여 (미국 일리노이주 시카고 소재의 윌켄스-앤더슨 컴퍼니(Wilkens-Anderson Company)로부터 입수가 가능한) 와코 에나멜 레이터(WACO Enamel Rater) II를 사용하여 금속 노출을 측정하였다. 측정된 전류 강도는 밀리암페어 단위로 보고한다. 전형적으로, 단부 연속성(end continuity)은 처음에, 그리고 이어서 단부를 저온살균, 다투팩스, 또는 레토르트를 거치게 한 후에 시험한다.
- [0225] 본 발명의 바람직한 코팅은 전술한 바와 같이 시험하였을 때 처음에 10 밀리암페어 (mA) 미만, 더 바람직하게는 5 mA 미만, 가장 바람직하게는 2 mA 미만, 그리고 최적으로는 1 mA 미만을 통과시킨다. 저온살균, 다투팩스 세제 시험, 또는 레토르트 후에, 바람직한 코팅은 20 mA 미만, 더욱 바람직하게는 10 mA 미만, 더욱 더 바람직하게는 5 mA 미만, 그리고 더욱 더 바람직하게는 1 mA 미만의 연속성을 제공한다.

실시예

본 발명은 하기의 실시예에 의해 예시된다. 특정 실시예, 재료, 양, 및 절차는 본 명세서에 개시된 본 발명의 범주 및 사상에 따라 폭넓게 해석되어야 함이 이해되어야 한다. 달리 나타내지 않는다면, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이며, 모든 분자량은 중량 평균 분자량이다. 달리 지정되지 않는다면, 사용된 모든 화학약품은, 예를 들어 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 구매가능하다.

실시예 1: 경질 및 연질 세그먼트를 갖는 폴리에스테르 중합체

실시예 1, 실험 1 및 2의 폴리에스테르 공중합체의 제조에 사용한 구성성분들, 및 각각의 구성성분의 중량부가 하기 표 1에 열거되어 있다.

[표 1]

	성분	실험 1 (그램 단위의 양)	실험 2 (그램 단위의 양)
1	모노 에틸렌 글리콜	12	12
2	네오헨틸글리콜	101.9	101.9
3	트라이메틸올 프로판	13	13
4	프로필렌 글리콜	30.7	30.7
5	테레프탈산	89.9	89.9
6	아이소프탈산	156.9	156.9
7	주석 촉매	0.7	--
8	주석-무함유 촉매	--	0.8
9	이량체 지방산	54.1	54.1
10	솔베소(SOLVESCO) 100 용매	36.2	36.2
11	메톡시 프로필 아세테이트	292.3	292.3

실험 1 및 2의 폴리에스테르 중합체를 동일한 방법을 사용하여 하기에 설명한 바와 같이 제조하였다.

먼저 폴리에스테르 중합체 중간체 (경질 세그먼트에 상응함)를 하기와 같이 성분 1 내지 7로부터 제조하였다. 각각의 폴리에스테르에 있어서, 표 1의 성분 1 내지 4를 교반기와, 디캔터(decanter) 및 전응축기로 덮인 부분 패키징된 응축기와, 온도계와, 질소 공급부를 갖춘 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 온도를 대략 70℃로 증가시키고, 중간이 유체로 될 때까지 유지하였다. 이어서 성분 5 및 6을 서서히 첨가하고, 부분 응축기의 중간을 110℃로 가열한 후 촉매 (성분 7)를 첨가하였다. 이어서 부분 응축기의 중간을 245℃로 점진적으로 가열하였으며, 이 동안에 부분 응축기의 상부의 온도는 98℃ 내지 102℃로 유지하였다. 에스타졸(ESTASOL) 용매 (다우로부터 입수가 가능한, 다이메틸레 글루타레이트, 아디페이트 및 석시네이트의 혼합물) 중 55% 비휘발성 물질 함량 ("NVC")에서의 컷점도(cut viscosity)가 21 내지 23 푸아즈(누리법)에 도달하고 산가가 12 미만일 때 까지 부분 응축기의 중간을 245℃ 내지 250℃로 유지하였다. 이 공정 동안 생성된 물 (대략 55 g)을 상기 장비로부터 제거하였다.

폴리에스테르 중간체 생성물을 냉각시키고 부분 응축기를 전응축기로 덮인 디캔터로 대체한 후, 성분 9 및 10을 180℃에서 첨가하였다. 상기 혼합물을 175℃의 온도에서 30분 동안 유지하였다. 이어서 상기 온도를 서서히 증가시켜 온화한 그리고 계속적인 환류를 유지하였다. 반응수를 디캔터를 통하여 상기 장비로부터 제거하는 한편, 용매를 반응 용기로 되돌렸다.

도와놀(Dowanol) PM (메톡시 프로판올)/도와놀 DPM (다이프로필렌 글리콜의 모노에틸 에테르) 용매 혼합물 (3:1 혼합물) 중 55% NVC 및 20℃에서의 컷점도가 21 내지 23 푸아즈 (누리법)에 도달하고 산가가 8 미만일 때 상기 혼합물을 냉각시켰다. 생성물의 온도는 약 215℃였으며, 수집된 반응수의 질량은 약 57 g이었다. 160℃에서, 성분 11을 첨가하여 하기 특성을 갖는 폴리에스테르 용액을 생성하였다: NVC (1 g 샘플의 경우 180℃에서 30분)는 약 55%였으며, 산가 (건조 수지)는 8 미만이었고, 20℃에서의 점도는 33 - 37 푸아즈 (누리법(Noury method))였다.

실시예 2: 경질 및 연질 세그먼트를 갖는 폴리에스테르 중합체

실시예 2, 실험 3 및 4의 폴리에스테르 중합체를 하기 표 2에 열거된 지시된 중량부의 구성성분들을 이용하여 제조하였다. 공정 조건 및 최종 조성물 파라미터는 실시예 1의 것과 유사하였다.

[0238] [표 2]

	성분	실행 3 (그램 단위의 양)	실행 4 (그램 단위의 양)
1	메틸 프로판 다이올	243.37	243.4
2	모노에틸렌 글리콜	39.4	39.4
3	사이클로헥산 다이메탄올 (물 중 90%)	59	59
4	트라이메틸올 프로판	7.9	7.9
5	아이소프탈산	129.8	129.8
6	테레프탈산	380.4	380.4
7	주석 촉매	1	0
8	주석-무함유 촉매	0	0.96
9	세바스산	129.8	129.8
10	솔베소 100 용매	67.9	67.9
11	솔베소(SOLVESSO) 100 용매	159	159
12	자일렌	415	415

[0239]

[0240]

실시에 1의 방법에서 설명한 바와 같이, 성분 1 내지 6이 혼합된, 하이드록실-종결된 폴리에스테르 중합체를 먼저 형성시켰다. 중간체 폴리에스테르 중합체 생성물이 투명해지고, 메톡시프로필 아세테이트 용매 중 70% NVC에서의 컷점도가 40 내지 45 푸아즈에 도달하고 산가가 7 미만인 될 때까지 반응을 계속하였다. 이어서 하이드록실-종결된 폴리에스테르 중합체 중간체를 세바스산(성분 9)과 반응시켜 경질 세그먼트 및 연질 세그먼트 둘 모두를 갖는 폴리에스테르 중합체를 형성하였다. 산가가 20 미만인 될 때까지 반응을 계속하였다. 200℃에서, 성분 10을 첨가하고, 자일렌 용매 중 50% NVC에서의 컷점도가 25℃에서 30 내지 35 푸아즈에 도달할 때까지 환류를 유지하였다. 성분 11 및 12의 첨가 후 폴리에스테르 용액을 얻었으며, 이는 하기 특성을 가졌다: 140 내지 160 푸아즈의, 25℃에서의 점도, 7 미만의 산가 (고형물), 및 56-58 %의 NVC (1 g의 샘플, 150℃에서 30 분).

[0241]

실시에 2, 실행 4의 폴리에스테르 중합체는 Tg가 23℃인 것으로 결정되었다.

[0242]

실시에 3: 코팅 조성물

[0243]

표 3에 열거된 지시된 중량부를 이용하여 성분들로부터 실시에 3의 코팅 조성물을 제조하였다. 하기 성분들을 하나씩 첨가하고, 균질한 코팅 용액이 얻어질 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 코팅 조성물은, 경화시킬 때 Tg가 31℃였다.

[0244]

[표 3]

실시에 1, 실행 2의 폴리에스테르	42.3
도와놀 PMA 메톡시프로필 아세테이트 (다우)	3.5
자일렌	8.8
부틸글리콜	5.4
아미노 가교결합제 수지	7
아크릴 수지*	3.9
레졸 페놀계 가교결합제 수지	0.7
83X822 촉매**	0.3
윤활제 왁스 분산물	1.9
솔베소 100 방향족 탄화수소 용매 (엑손(Exxon))	13
도와놀 PMA 용매	13
	100

*아크릴 수지는 글리시딜 메타크릴레이트를 포함하는 구성성분들로부터 형성된 옥시란-작용성 아크릴 수지이며, Mn은 2,500 내지 3,000이고, 중량 평균 분자량은 10,000 내지 12,000임.

**83X822 촉매는 사이텍(Cytex)으로부터 입수가 가능한, 부탄올 중 도데실벤젠설포산의 10% 용액임.

[0245]

[0246]

실시에 4: 코팅된 용품

[0247]

실시에 3의 코팅 조성물을 핸드 바(hand bar) 코팅기를 사용하여 알루미늄 패널 (두께가 0.22 mm이며, 통상적인 크롬 전처리를 함) 상에 적용하여 제곱미터당 약 10 g의 건조 필름 중량을 얻었다. 코팅된 패널을 적당히

가열한 오븐에서 12초(총 오븐 시간) 동안 경화시켜서 240℃의 최고 금속 온도가 달성되게 하였다. 이어서 경화된 코팅을 다양한 코팅 평가를 하여서 음료 단부 코팅으로서의 사용과 관련된 경화된 필름의 코팅 특성을 평가하였다. 이들 시험 결과가 하기 표 4에 요약되어 있다.

[표 4]

평가	블리시 (w/v) *	접착력 (w/v) *
물 저온살균	10/10	10/10
다우팩스 세제 시험	8/10	10/10
물 레토르트	10/10	10/10
85℃ 물 중에서 45 분 후 페더링(Feathering; 밀리미터 단위)	0.1	
MEK 이중 마찰	100	

* "w"는 액제상에 노출시킨 코팅의 부분들로부터의 데이터를 나타내며, "v"는 증기상에 노출시킨 코팅의 부분들로부터의 데이터를 나타냄.

상기 표 4에 보고된 데이터는 리벳 처리된 음료 캔 단부 상에서의 내부 코팅으로서의 사용에 적합한 코팅 조성물의 것과 일치한다.

게다가, 상이한 왁스 패키지를 포함한다는 것을 제외하고는 실시예 3의 것과 동일한 경화된 코팅 조성물을, (실시예 4의 것과 유사한 경화 조건을 사용하여 경화시킨 후) 제작성 시험을 이용하여 평가하였다. 경화된 음료 캔 단부 코팅은 평균 0.11 mA의 전류를 통과시켰다.

실시예 5: 코팅 조성물

하기 표 5의, 지시된 양의 성분을 사용하여 코팅 조성물을 제조하였다. 성분들을 교반 하에 하나씩 첨가하고, 용액이 균질해질 때까지 혼합하였다.

[표 5]

성분	양 (중량부)
실시예 2, 실험 2의 폴리에스테르	92
차단된 아이소시아네이트	17
클리칼-에테르계 용매	24
첨가제 (왁스, 습윤제 등)	2

생성된 바니시(vernish)의 점도는 약 80초(4번 포드(Ford) 컵, 20℃)였으며, NVC (180℃에서 30분)는 약 40%였다.

실시예 6: 코팅된 용품

백색 베이스 코팅 (개질된 폴리에스테르계 코팅)으로 사전 코팅한 주석 플레이트 (0.20 mm의 두께, 제곱미터당 2.8 g의 주석 중량, 314 크롬 처리)의 시트-피드형 패넬 상에 실시예 5의 바니시를 오버코트 바니시로서 적용하였다. 상기 오버코트 바니시의 건조 필름 중량은 제곱미터당 약 6 g이었으며, 필름을 200℃ 오븐에서 10분 (총 오븐 시간) 동안 경화시켰다.

이어서 생성된 코팅된 패넬에서 다양한 시험을 하여 경화된 다중코트 코팅 시스템의 코팅 특성을 평가하였다. 코팅 특성이 하기 표 6에 보고되어 있다.

[0260] [표 6]

ETP 상에서의 접착력	10
웨이 굽힘	100%
MEK 저항성	> 25 회의 이중 마찰

[0261]

[0262] 상기 표 6에 보고된 코팅 특성 데이터는 시트-피드 식품 캔 코팅으로서의 사용에 적합한 코팅 조성물의 코팅 특성 데이터와 일치한다. 게다가, 본 코팅 조성물은 탁월한 내스크래치성/경도(윈(Sheen) 시험에 따름)를 나타냈는데, 이는 캔 제조에 있어서 중요한 특성이다. 가요성 및 물 중 내레토르트성이 탁월하였으며, 본 코팅 조성물은 (내차단성에 의해 나타나는 바와 같이) 코팅 조성물의 매우 낮은 열가소성을 나타냈다.

[0263] 본 명세서에 인용된 모든 특허, 특허 출원 및 간행물, 및 전자적으로 이용가능한 자료의 완전한 개시 내용이 참고로 포함된다. 상기의 상세한 설명 및 실시예는 이해의 명료함을 위해서만 제공되었다. 그로부터의 어떠한 불필요한 제한도 없음이 이해되어야 한다. 본 발명은 도시되고 기술된 정확한 상세 사항으로 한정되지 않는데, 이는 당업자에게 명백한 변형이 특허청구범위에 의해 정의된 본 발명 내에 포함될 것이기 때문이다.