



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2009106959/05**, 18.09.2007(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.09.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
19.09.2006 US 60/826,108(43) Дата публикации заявки: **27.10.2010** Бюл. № 30(45) Опубликовано: **10.05.2012** Бюл. № 13(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 2005080517 A1**, 01.09.2005. **US 2005249879 A**, 10.11.2005. **SU 474550 A1**, 25.06.1975. **RU 2111997 C1**, 27.05.1998. **RU 2181395 C2**, 20.04.2002. **RU 2260025 C2**, 10.09.2005.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **20.04.2009**(86) Заявка РСТ:
US 2007/078728 (18.09.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/036629 (27.03.2008)

Адрес для переписки:

**105215, Москва, а/я 26, Щелковское ш., 48-1,
пат.пов. Н.А.Рыбиной, рег.№ 508**

(72) Автор(ы):

**ДЖИБАНЕЛЬ Себастьян (US),
ПРУВОСТ Бенуа (FR),
КЛИВЕР Майкл (FR),
СТЕНСОН Поль (CH),
ПЭЙП Дэйв (FR),
СИОН Жорж (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

ВЭЛСПАР СОРСИНГ, ИНК. (US)**(54) КОНТЕЙНЕРЫ ДЛЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ И НАПИТКОВ И СПОСОБЫ
НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЯ**

(57) Реферат:

Заявленное изобретение относится к контейнерам для пищевых продуктов и напитков и к способу нанесения покрытия. Контейнер содержит металлический субстрат, при этом по меньшей мере на часть металлического субстрата нанесено покрытие, изготовленное из композиции. Композиция содержит по меньшей мере одну смолу, содержащую карбоксильные группы, гидроксильные группы или их комбинации. Композиция содержит сшивающий агент,

выбранный из группы, состоящей из фенольного сшивающего агента, аминсодержащего сшивающего агента и их комбинаций. Композиция содержит катализатор, выбранный из группы, состоящей из титансодержащего катализатора, цирконийсодержащего катализатора и их комбинаций. Композиция по существу свободна от бисфенола А. Техническим результатом изобретения является повышение эксплуатационных свойств контейнеров для пищевых продуктов и напитков. 4 н. и 11 з.п. ф-

R U 2 4 4 9 8 9 2 C 2

R U 2 4 4 9 8 9 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B32B 27/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2009106959/05, 18.09.2007**

(24) Effective date for property rights:
18.09.2007

Priority:

(30) Convention priority:
19.09.2006 US 60/826,108

(43) Application published: **27.10.2010 Bull. 30**

(45) Date of publication: **10.05.2012 Bull. 13**

(85) Commencement of national phase: **20.04.2009**

(86) PCT application:
US 2007/078728 (18.09.2007)

(87) PCT publication:
WO 2008/036629 (27.03.2008)

Mail address:

**105215, Moskva, a/ja 26, Shchelkovskoe sh., 48-1,
pat.pov. N.A.Rybinoj, reg.№ 508**

(72) Inventor(s):

**DZhIBANEL' Sebast'en (US),
PRUVOST Benua (FR),
KLIVER Majkl (FR),
STENSON Pol' (CH),
PEhJP Dehju (FR),
SION Zhorzh (FR)**

(73) Proprietor(s):

VEhLSPAR SORSING, INK. (US)

(54) **CONTAINERS FOR FOOD PRODUCTS AND BEVERAGES AND COATING METHODS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to containers for food products and beverages and a coating method. The container has a metal substrate, wherein at least part of the metal substrate is coated with a coating made from a composition. The composition contains at least one resin which contains carboxyl groups, hydroxyl groups or combinations thereof. The composition contains a cross-linking agent selected from a group consisting

of a phenol cross-linking agent, an amine-containing cross-linking agent and combinations thereof. The composition contains a catalyst selected from a group consisting of a titanium-containing catalyst, a zirconium-containing catalyst and combinations thereof. The composition is essentially free of bisphenol A.

EFFECT: improved operational characteristics of containers for food products and beverages.

15 cl, 5 dwg, 5 tbl, 39 ex

R U 2 4 4 9 8 9 2 C 2

R U 2 4 4 9 8 9 2 C 2

Перекрестная ссылка на родственную заявку

Данная заявка претендует на приоритет временной заявки №60/826108, поданной 19 сентября 2006 г., на имя Cleaver et. al., озаглавленной "Food and beverage containers and methods of coating", которая целиком включена сюда в качестве ссылки.

Известный уровень техники

Различные покрытия использовались для нанесения на поверхности упаковочных изделий (например, контейнеры для пищевых продуктов и напитков). Например, на металлические банки иногда наносят покрытие с помощью операций "рулонного покрытия" или "листового покрытия", т.е. размотанный рулон или лист пригодного субстрата (например, стали или металлического алюминия) покрывают пригодной композицией и отверждают (например, отверждают в печи). Из субстрата с покрытием затем формируют концы или корпус банки. Альтернативно жидкие композиции покрытия могут быть нанесены (например, путем распыления, окунания, прокатки и т.д.) на сформованное изделие и затем отверждают (например, отверждают в печи).

Упаковочные покрытия должны предпочтительно быть пригодными для высокоскоростного нанесения на субстрат и обеспечивать необходимые свойства при отверждении для соответствия высоким требованиям данного конечного применения. Например, покрытие должно быть безопасным для контакта с пищевыми продуктами, обладать прекрасной адгезией к субстрату и противостоять деградации на протяжении длительных периодов времени, даже при воздействии суровых условий окружающей среды.

Многие известные в настоящее время упаковочные покрытия страдают от одного или нескольких технических недостатков и/или содержат экстрагируемых количеств одного или больше нежелательных соединений.

Из приведенного выше описания можно понять, что существует потребность в упаковочном контейнере (например, контейнере для пищевого продукта или напитка), особенно, имеющем покрытие из композиции, которая не содержит экстрагируемых количеств нежелательных соединений.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение предусматривает контейнер для пищевых продуктов или напитков, включающий металлический субстрат, который по меньшей мере частично имеет нанесенное покрытие, изготовленное из композиции, включающей систему смолы, сшивающий агент и катализатор.

В одном варианте воплощения предусматривается контейнер для пищевого продукта или напитка. Контейнер для пищевого продукта или напитка включает металлический субстрат, где по меньшей мере часть металлического субстрата имеет нанесенное покрытие, изготовленное из композиции, включающей систему смолы, содержащей карбоксильные группы, гидроксильные группы или их комбинации; сшивающий агент, выбранный из группы, состоящей из фенольного сшивающего агента, аминсодержащего сшивающего агента и их комбинаций; и катализатора, выбранного из группы, состоящей из титансодержащего катализатора, цирконийсодержащего катализатора и их комбинаций. Предпочтительно композиция по существу не содержит бисфенола А.

Металлический субстрат является предпочтительно сталью или алюминием. Система смолы включает предпочтительно полиэфирную смолу, акрилатную смолу, привитую полиэфир-акрилатную смолу или их комбинации. Предпочтительно система смолы является водорастворимой или вододиспергируемой системой.

В другом варианте воплощения настоящее изобретение предусматривает контейнер

для пищевого продукта или напитка, включающий металлический субстрат, где по меньшей мере часть металлического субстрата имеет нанесенное покрытие, изготовленное из композиции, включающей систему смолы, содержащую полиэфирную смолу и акрилатную смолу; сшивающий агент, выбранный из группы, состоящей из фенольного сшивающего агента, аминсодержащего сшивающего агента и их комбинаций; и катализатора, выбранного из группы, состоящей из титансодержащего катализатора, цирконийсодержащего катализатора и их комбинаций.

В другом варианте воплощения настоящее изобретение предусматривает контейнер для пищевого продукта или напитка, включающий металлический субстрат, где по меньшей мере часть металлического субстрата имеет нанесенное покрытие, изготовленное из композиции, включающей систему смолы, содержащей оксирановые группы и необязательно карбоксильные группы, гидроксильные группы или их комбинации; сшивающий агент, выбранный из группы, состоящей из фенольного сшивающего агента, аминсодержащего сшивающего агента и их комбинаций; и катализатора, выбранного из группы, состоящей из титансодержащего катализатора, цирконийсодержащего катализатора и их комбинаций.

В определенных вариантах воплощения система смолы включает полиэфирную смолу. В определенных вариантах воплощения полиэфирная смола представляет собой продукт реакции компонентов, включающих многоосновную кислоту, содержащую по меньшей мере две карбоксильные группы и многоатомный спирт, содержащий по меньшей мере две гидроксильные группы. Предпочтительно полиэфирная смола представляет собой продукт реакции компонентов, включающих пропиленгликоль, триметилпропан, терефталевую кислоту, изофталевую кислоту и малеиновый ангидрид.

В определенных вариантах воплощения система смолы включает акрилатную смолу. В определенных вариантах воплощения акрилатная смола представляет собой продукт реакции компонентов, включающих сложный эфир (мет)акриловой кислоты, этиленненасыщенной моно- или полифункциональной кислоты и необязательно винильное соединение. Предпочтительно акрилатная смола представляет собой продукт реакции компонентов, включающих этилакрилат, акриловую кислоту и стирол.

В определенных вариантах воплощения сшивающий агент включает фенольный сшивающий агент. В определенных вариантах воплощения фенольный сшивающий агент включает фенольную смолу, которая представляет собой продукт реакции компонентов, включающих фенольное соединение и формальдегид. Предпочтительно фенольный сшивающий агент имеет среднемассовый молекулярный вес от 800 до 8000. Более предпочтительно фенольный сшивающий агент имеет среднемассовый молекулярный вес от 1200 до 5000.

В определенных вариантах воплощения фенольное соединение, используемое для получения фенольного сшивающего агента, выбирают из группы, состоящей из фенола, крезола, п-фенилфенола, п-трет-бутилфенола, п-трет-амилфенола, циклопентилфенола, крезоловой кислоты, бисфенола А и их комбинаций. В определенных вариантах воплощения фенольное соединение, используемое для получения фенольного сшивающего агента, выбирают из группы, состоящей из фенола, крезола, п-фенилфенола, п-трет-бутилфенола, п-трет-амилфенола, циклопентилфенола, крезоловой кислоты и их комбинаций. Предпочтительно фенольное соединение является фенолом.

В определенных вариантах воплощения сшивающий агент включает аминсодержащий сшивающий агент. В определенных вариантах воплощения аминсодержащий сшивающий агент выбирают из группы, состоящей из аминопластов. Предпочтительно аминопласт выбирают из группы, состоящей из бензогуанамин-формальдегидных смол, меламина-формальдегидных смол, эстерифицированных меламина-формальдегидных смол, гликолурил-формальдегидных смол, мочевино-формальдегидных смол и их комбинаций. Более предпочтительно аминопласт представляет собой полностью метилированную гексаметоксиметилмеламиновую смолу.

В определенных вариантах воплощения катализатор представляет собой титансодержащий катализатор. В определенных вариантах воплощения титансодержащий катализатор выбирают из группы, состоящей из ацетилацетоната титана, тетраалкилтитанатов, изопропилортотитаната, водорастворимых хелатных солей титана, триэтаноламиновых хелатов титана, тетратриэтаноламиновых хелатов титана, диаммонийдигидроксидибис[лактато(2-)-O₁O₂]титанат(2-) и их комбинаций. Предпочтительно титансодержащий катализатор представляет собой диаммонийдигидроксидибис[лактато(2-)-O₁O₂]титанат(2-).

В определенных вариантах воплощения, катализатор представляет собой цирконийсодержащий катализатор. В определенных вариантах воплощения цирконийсодержащий катализатор выбирают из группы, состоящей из пропионата циркония, ацетата циркония, аммонийцирконилкарбоната, цирконат(2)-бис[карбонато(2-)-O]дигидроксидаммония, хелатных солей циркония, лактата натрия-циркония, гликолята натрия-циркония, тетраакс[[2,2',2"-нитрилотрис(этанолато)](1-)-N,O]циркония и их комбинаций. Более предпочтительно цирконийсодержащий катализатор представляет собой аммонийцирконилкарбонат.

В определенных вариантах воплощения композиция далее включает наполнители, красители, пигменты, тонирующие вещества, инертные наполнители, смазывающие вещества, антикоррозионные агенты, агенты, регулирующие текучесть, тиксотропные агенты, диспергенты, антиоксиданты, промоторы адгезии, светостабилизаторы, органические растворители, поверхностно-активные вещества или их комбинации.

Предусматриваются также способы нанесения покрытия на контейнер для пищевого продукта или напитка.

В одном варианте воплощения способ включает приготовление композиции, включающей систему смолы, содержащей карбоксильные группы, гидроксильные группы или их комбинации; сшивающий агент, выбранный из группы, состоящей из фенольного сшивающего агента, аминсодержащего сшивающего агента и их комбинаций; и катализатора, выбранного из группы, состоящей из титансодержащего катализатора, цирконийсодержащего катализатора и их комбинаций; где композиция по существу не содержит бисфенола А; и нанесение композиции на металлический субстрат перед или после формования из металлического субстрата контейнера для пищевого продукта или напитка или его части.

В другом варианте воплощения способ включает приготовление композиции, включающей систему смолы, содержащую полиэфирную смолу и акрилатную смолу; сшивающий агент, выбранный из группы, состоящей из фенольного сшивающего агента, аминсодержащего сшивающего агента и их комбинаций; и катализатора, выбранного из группы, состоящей из титансодержащего катализатора, цирконийсодержащего катализатора и их комбинаций; нанесение композиции на металлический субстрат перед или после формования из металлического субстрата

контейнера для пищевого продукта или напитка или его части.

В определенных вариантах воплощения нанесение композиции на металлический субстрат включает нанесение композиции на металлический субстрат в форме размотанного рулона или листа, отверждение композиции и формование из субстрата контейнера для пищевого продукта или напитка или его части.

Определения

В используемом тут значении "акрилатная смола" означает смолу, включающую акрилатные и/или метакрилатные мономеры, олигомеры и/или полимеризуемые полимеры.

В используемом тут значении "(мет)акрилат" является сокращенным обозначением акрилата, метакрилата или их комбинаций и "(мет)акриловый" является сокращенным обозначением акрилового, метакрилового или их комбинаций.

В используемом тут значении "сшивающий агент" относится к молекуле, способной образовывать ковалентную связь между полимерами или между двумя разными участками одного полимера.

В используемом тут значении "привитая полиэфир-акрилатная смола" относится к препарату смолы, в котором полиэфирная смола по меньшей мере частично привита к основной цепи акрилатной смолы.

В используемом тут значении "фенопласт" относится к фенольным смолам, которые в соответствии со стандартом DIN ISO 10082 являются продуктами конденсации фенолов с альдегидами, обычно с формальдегидом. В зависимости от выбора реакционных условий фенольные смолы могут быть самореактивными (термически или кислотнореактивными) резольными смолами или несамореактивными новолачными смолами.

В используемом тут значении "многоосновная кислота" относится к органической кислоте, содержащей по меньшей мере две карбоксильные кислотные группы.

В используемом тут значении "многоатомный спирт" относится к спирту, содержащему по меньшей мере две спиртовые группы.

В используемом тут значении термин "в основном не содержащий" конкретного подвижного соединения означает, что композиции по настоящему изобретению содержат менее 1000 частей на миллион (ppm) указанного подвижного соединения.

Термин "по существу не содержащий" конкретного подвижного соединения означает, что композиции по настоящему изобретению содержат менее 100 частей на миллион (ppm) указанного подвижного соединения. Термин "практически полностью не содержащий" конкретного подвижного соединения означает, что композиции по настоящему изобретению содержат менее 5 частей на миллион (ppm) указанного подвижного соединения. Термин "полностью не содержащий" конкретного подвижного соединения означает, что композиции по настоящему изобретению содержат менее 20 частей на миллиард (ppb) указанного подвижного соединения.

В используемом тут значении термин "подвижный" означает, что соединение может быть экстрагировано из отвержденного покрытия, когда покрытие (типично, с приблизительным весом пленки 1 миллиграмм на квадратный сантиметр ($\text{мг}/\text{см}^2$)) подвергают воздействию тестируемой среды в некоторых определенных условиях, в зависимости от конечного назначения. Примером таких условий испытаний является выдерживание отвержденного покрытия в 10% мас. растворе этанола в течение двух часов при 121°C с последующим выдерживанием в течение 10 дней в растворе при 49°C .

Если вышеуказанные фразы используются без термина "подвижный" (например, "в

основном не содержащий XYZ соединения"), то композиции по настоящему изобретению содержат менее вышеуказанного количества соединения, независимо от того, является соединение подвижным в покрытии или связано с компонентом покрытия.

5 В используемом тут значении термин "включает" и его варианты не имеют ограничивающего значения при их использовании в описании и формуле изобретения.

В используемом тут значении "a", "an", "the" (артикли единственного и множественного числа), "по меньшей мере один" и "один или больше" используются взаимозаменяемо. Так, например, композиция покрытия, которая включает "an" аминсодержащий сшивающий агент (в единственном числе), может быть интерпретирована как обозначающая, что композиция покрытия включает "один или больше" аминсодержащих сшивающих агентов.

15 Также в данном документе указание интервалов численных значений по их конечным точкам включает все числа, входящие в этот интервал значений (например, от 1 до 5 включает 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5 и т.д.).

Описанная выше сущность настоящего изобретения не должна описывать каждый раскрытый вариант воплощения или каждую реализацию настоящего изобретения. Приведенное далее описание более конкретно раскрывает иллюстративные варианты воплощения. В нескольких местах в данной заявке предусматривается изложение ряда примеров, которые могут быть использованы в различных комбинациях. В каждом случае описанный перечень представляет собой только репрезентативную группу и не должен истолковываться как исключительный перечень.

25 Краткое описание чертежей

Фиг.1 показывает результаты адгезионных испытаний клейкой ленты с решетчатым надрезом после пастеризации в воде.

Фиг.2 изображает образец лакированного металла для испытаний.

30 Фиг.3 изображает аппарат, используемый для создания испытательного клина.

Фиг.4 изображает гибочный аппарат.

Фиг.5 показывает результаты испытаний покрытия на гибкость методом изгиба на клине.

Детальное описание иллюстративных вариантов воплощения

35 Настоящее изобретение предусматривает контейнер для пищевого продукта или напитка, включающий металлически субстрат, где по меньшей мере часть металлического субстрата имеет нанесенное покрытие, изготовленное из композиции, включающей систему смолы, сшивающий агент и катализатор.

40 Настоящее изобретение также предусматривает способ нанесения покрытия на контейнер для пищевого продукта или напитка. Способ включает приготовление описанной тут композиции и нанесение композиции на металлический субстрат перед или после формования из металлического субстрата контейнера для пищевого продукта или напитка или его части.

45 Металлический субстрат является металлом, типично используемым в промышленности упаковки пищевых продуктов и напитков. Предпочтительно металлический субстрат включает сталь, алюминий или их комбинацию.

50 Система смолы по настоящему изобретению может включать один или больше из следующего: карбоксильные группы, гидроксильные группы или оксирановые группы.

В определенных вариантах воплощения система смолы предпочтительно включает карбоксильные группы, гидроксильные группы или их комбинации. В определенных вариантах воплощения система смолы может также включать оксирановые группы.

В определенных вариантах воплощения система смолы предпочтительно включает оксиановые группы и необязательно карбоксильные группы, гидроксильные группы или их комбинации.

Предпочтительно, система смолы является водорастворимой или вододиспергируемой системой.

Система смолы предпочтительно включает полиэфирную смолу, акрилатную смолу, привитую полиэфир-акрилатную смолу, эпоксидную смолу или их комбинации. Более предпочтительно система смолы включает полиэфирную смолу и акрилатную смолу.

В дополнение к или взамен акрилатных смол, полиэфирных смол, привитых полиэфир-акрилатных смол и эпоксидных смол, другие смолы включают алифатические полиизоцианаты, например смолы, коммерчески доступные под торговыми марками RHODOCOAT WT 1000 и TOLONATE D2 (P) (Rhodia CN 7500, Cranbury, NJ) и DESMODUR BL 3175A (Bayer Material Science AG, D-51368, Leverkusen, Germany). Также могут быть использованы углеводородные смолы, включая кумарон-инденовые смолы, например, смолы, коммерчески доступные под торговой маркой CUMAR R-21 (Neville Chemical Company, Pittsburgh, PA); и этилен-со-терполимерные смолы, например смолы, коммерчески доступные под торговой маркой MICHEM Prime 4983 (Michelman Inc., Cincinnati, OH).

В определенных вариантах воплощения система смолы включает полиэфирную смолу. Полиэфирная смола предпочтительно является продуктом реакции компонентов, включающих (i) многоосновную кислоту, содержащую по меньшей мере две карбоксильные группы (которая может быть ангидридом) и (ii) многоатомный спирт, содержащий по меньшей мере две гидроксильные группы.

Примеры пригодных многоосновных кислот, содержащих по меньшей мере две карбоксильные группы, включают фталевую кислоту, изофталевую кислоту, терефталевую кислоту, тетрагидрофталевую кислоту, гексагидрофталевую кислоту, эндометилентetraгидрофталевую кислоту, диметилтерефталат, малеиновую кислоту, 2-метилмалеиновую кислоту, пиромеллитовую кислоту, адипиновую кислоту, янтарную кислоту, себациновую кислоту, глутаровую кислоту, метиленглутаровую кислоту, глутаконовую кислоту, азелаиновую кислоту, аконитовую кислоту, итаконовую кислоту, 2-метилитаконовую кислоту, себациновую кислоту, лауриновую кислоту, фумаровую кислоту, цитраконовую кислоту, 1,2-, 1,3- или 1,4-циклогександикарбоновую кислоту, муконовую кислоту, мезаконовую кислоту, камфорную кислоту, тримеллитовую кислоту, трикарбаллиловую кислоту, трикарбоксиэтилен, диметилпропионовую кислоту, бета-акрилоксипропионовую кислоту, производные указанных соединений, такие как любые возможные ангидриды любого из указанных соединений и любые комбинации любого из указанных соединений в любом соотношении. Примеры некоторых пригодных ангидридов многоосновной кислоты включают ангидриды ненасыщенных дикарбоновых кислот, такие как малеиновый ангидрид, итаконовый ангидрид, ноненилянтарный ангидрид и цитраконовый ангидрид; насыщенные ангидриды, такие как янтарный ангидрид, фталевый ангидрид и тримеллитовый ангидрид; и любые комбинации любого из указанных соединений в любом соотношении.

Примеры пригодных многоатомных спиртов, содержащих по меньшей мере две гидроксильные группы, включают этиленгликоль, полиэтиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, гексаэтиленгликоль, неопентилгликоль, 1,3- и 1,2-пропиленгликоль, полипропиленгликоль, 1,4-бутандиол,

1,5-пентандиол, 2,2-диметилпропандиол, 1,6-гександиол, 1,2-циклогександиол, 1,4-циклогександиметанол, триметилпропан, пентаэритрит, трициклодекандиметанол, глицерин и любые комбинации любого из указанных соединений в любом соотношении.

5 Полиэфир(ы) могут необязательно быть модифицированы, при необходимости, путем включения жирной кислоты, такой как жирные кислоты касторового масла, жирные кислоты кокосового масла, жирные кислоты семян хлопчатника, бензойная кислота или любые из указанных соединений в любых комбинациях и любых
10 соотношениях, вместе с многоосновной кислотой, содержащей по меньшей мере две карбоксильные группы на молекулу многоосновной кислоты.

В особенно предпочтительных вариантах воплощения полиэфирная смола является продуктом реакции компонентов, включающих пропиленгликоль, триметилпропан, терефталевую кислоту, изофталевую кислоту и малеиновый ангидрид
15 (предпочтительно полученным в присутствии н-бутилового гидроксидоксида).

Примеры коммерчески доступных полиэфирных смол, пригодных для использования в композициях покрытия по настоящему изобретению, включают насыщенные полиэферы, доступные под торговыми марками DYNAPOL L, LH и LS
20 (Degussa AG, 45764 Marl, Germany), аморфные сополиэферы, доступные под торговыми марками VYLON GK330 и GK640 (Toyobo Co. Ltd., Osaka 530-8230, Japan), насыщенные термопластические полиэферы, доступные под торговыми марками SYNOLAC 75 NA 64 (средний молекулярный вес) и SYNOLAC 0691 S 60 (высокий молекулярный вес) (оба производства фирмы Cray Valley, F-92091 Paris La Defense Cedex, France), полиэфирные
25 смолы алкидного типа, например, коммерчески доступные под торговыми марками URALAC AN621 S-2 60 и URALAC AN637 S-2 60 (производства фирмы DSM Neoresins BV, 5140 AC Waalwijk, Netherlands) и другие полиэферы, доступные под торговыми марками DESMOPHEN T 1665 SN/IB и RUCOTE 552 (оба производства
30 фирмы Bayer Material Science AG, D-51368, Leverkusen, Germany), а также URALAC SN800 S2G3-60, URALAC SN852 S2F-60 и URALAC SN859 S2G3-50 (все производства фирмы DSM Neoresins BV, 5140 AC Waalwijk, Netherlands).

В определенных вариантах воплощения композиции покрытия могут включать одну или больше полиэфирных смол в пригодном количестве для достижения
35 желательного результата. В определенных вариантах воплощения одна или больше полиэфирных смол присутствуют в общем количестве по меньшей мере 30 массовых процентов ("% мас."), в пересчете на общий вес сухой пленки. В определенных вариантах воплощения одна или больше полиэфирных смол присутствуют в общем
40 количестве не более 90% мас., в других - не более 70% мас., в других - не более 60% мас. и в других - не более 50% мас., в пересчете на общий вес сухой пленки.

В определенных вариантах воплощения система смолы включает акрилатную смолу. Акрилатная смола предпочтительно является продуктом реакции композиции, включающей сложный эфир (мет)акриловой кислоты, этиленненасыщенную моно- или
45 полифункциональную кислоту и необязательно винильное соединение.

Примеры пригодных сложных эфиров (мет)акриловой кислоты включают метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, пропил(мет)акрилат, изопропил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат, изобутил(мет)акрилат, пентил(мет)акрилат, изоамил(мет)акрилат,
50 гексил(мет)акрилат, 2-гидроксиэтил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, циклогексил(мет)акрилат, децил(мет)акрилат, изодецил(мет)акрилат, бензил(мет)акрилат, 2-гидроксипропил(мет)акрилат, лаурил(мет)акрилат, изоборнил(мет)акрилат, октил(мет)акрилат и нонил(мет)акрилат.

Примеры пригодных этиленненасыщенных моно- или полифункциональных кислот включают метакриловую кислоту, акриловую кислоту, кретоновую кислоту, итаконовую кислоту, малеиновую кислоту, мезаконовую кислоту, цитраконовую кислоту, сорбиновую кислоту и fumarовую кислоту.

Примеры пригодных винильных соединений включают стирол, галоидстирол, изопрен, конъюгированный бутадиен, альфа-метилстирол, винилтолуол, винилнафталин, винилхлорид, акрилонитрил, метакрилонитрил, винилацетат, винилпропионат, винилциклогексан, винилциклооктан, винилциклогексен и винилстеарат.

Предпочтительно акрилатная смола представляет собой продукт реакции компонентов, включающих этилакрилат, акриловую кислоту и стирол (предпочтительно в присутствии инициаторов свободных радикалов 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) и трет-бутилпероксибензоата).

Примеры коммерчески доступных акрилатных смол, пригодных для композиций покрытия по настоящему изобретению, включают материалы, доступные под торговыми марками VIACRYL SC 454/50BSNB, VIACRYL SC383w/50WA и VANCERYL 2900 DEV (все производства фирмы Cytec Industries Inc., West Patterson, NJ), а также NEOCRYL A-639, NEOCRYL XK-64, URACON CR203 M3 и URACON CSI 13 SIG (все производства фирмы DSM Neoresins BV, 5140 AC Waalwijk, Netherlands).

В определенных вариантах воплощения композиции покрытия могут включать одну или больше акрилатных смол в пригодном количестве для достижения желательного результата. В определенных вариантах воплощения одна или больше акрилатных смол присутствуют в общем количестве по меньшей мере 5% мас., в пересчете на общий вес сухой пленки. В определенных вариантах воплощения одна или больше акрилатных смол присутствуют в общем количестве не более 40% мас., в других - не более 30% мас., в других - не более 20% мас. и в других - не более 10% мас., в пересчете на общий вес сухой пленки.

В определенных вариантах воплощения привитая полиэфирная акрилатная смола может быть приготовлена из компонентов, включающих триметилпропан, терефталевую кислоту, изофталевую кислоту, бутилгидроксостаннановый катализатор (доступный под торговой маркой FASCAT 9100 от фирмы Atofina, Paris, France), малеиновый ангидрид, ксилол, бутилгликоль, н-бутанол, этилакрилат, акриловую кислоту, стирол, инициатор свободных радикалов 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) (доступный под торговой маркой VAZO 67 от фирмы Du Pont de Nemours, Wilmington, DE), трет-бутилпероксибензоатный инициатор свободных радикалов (доступный под торговой маркой TRIGONOX от фирмы Akzo Nobel, Arnhem, The Netherlands), диметилэтанолламин и деминерализованную воду.

В определенных вариантах воплощения привитая полиэфирная акрилатная смола может быть приготовлена из триметилпропана, неопентилгликоля, терефталевой кислоты, малеинового ангидрида, фталевого ангидрида, этилакрилата, акриловой кислоты, лауриновой кислоты, адипиновой кислоты, стирола, инициатора свободных радикалов 2,2'-азобис(2-метил-бутиронитрила), инициатора свободных радикалов трет-бутилпероксибензоата, диметилэтанолламина и деминерализованной воды.

В определенных вариантах воплощения привитая полиэфирная акрилатная смола может быть приготовлена из триметилпропана, пропиленгликоля, терефталевой кислоты, малеинового ангидрида, изофталевой кислоты, бутилгликоля, этилакрилата, акриловой кислоты, стирола, диметиламиноэтанола, катализаторов 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) и трет-бутилпероксибензоатных инициаторов свободных

радикалов и воды.

В определенных вариантах воплощения композиции покрытия могут включать одну или больше привитых полиэфир-акрилатных смол в пригодном количестве для достижения желательного результата. В определенных вариантах воплощения одна или больше привитых полиэфир-акрилатных смол присутствуют в общем количестве по меньшей мере 45% мас., в других вариантах воплощения - по меньшей мере 65% мас. и в других вариантах воплощения - по меньшей мере примерно 75% мас., в пересчете на общий вес сухой пленки. В определенных вариантах воплощения одна или больше привитых полиэфир-акрилатных смол присутствуют в общем количестве не более 95% мас. и в других вариантах воплощения - не более 85% мас. в пересчете на общий вес сухой пленки.

В определенных вариантах воплощения система смолы включает эпоксидную смолу, имеющую одну или больше оксирановых групп. Эпоксидная смола может быть, например, полиэфирдиэпоксидом, полученным в результате реакции между двухатомным фенолом, соединением, имеющим одну или больше эпоксигрупп и необязательно одним или больше другими пригодными соединениями. Примеры пригодных эпоксидных смол раскрыты в параллельно рассматриваемой заявке, озаглавленной "Food and beverage containers and methods of coating", поданной одновременно с данной заявкой, которая целиком включена в данное описание.

Предпочтительно эпоксидная смола не содержит бисфенола А. В некоторых вариантах воплощения эпоксидная смола представляет собой продукт реакции компонентов, включающих двухатомные фенолы, не содержащие бисфенола А (например, бис-4-гидроксibenзоат 1,4-циклогександиметанола), такие как, например, описанные в заявке США №60/727734, которая целиком включена сюда в качестве ссылки.

В определенных вариантах воплощения композиции покрытия могут быть составлены с использованием одного или больше отверждающих агентов (т.е. сшивающие смолы, иногда называемые "сшивающими агентами"). Выбор конкретного сшивающего агента типично зависит от конкретного продукта, композиция которого составляется. Например, некоторые композиции покрытия являются интенсивно окрашенными (например, покрытия золотого цвета). Эти покрытия типично могут быть составлены с использованием сшивающих агентов, которые сами часто имеют желтоватый цвет. В отличие от них композиции белых покрытий обычно составляют с использованием нежелтеющих сшивающих агентов или только небольшого количества желтеющего сшивающего агента. Предпочтительные отверждающие агенты в основном не содержат подвижного ВРА и соединений ароматических глицидных эфиров (например, BADGE, BFDGE и эпоксидные новолаки).

Могут быть использованы различные широко известные гидроксил-реактивные отверждаемые смолы. Например, могут быть использованы фенольные сшивающие агенты (например, фенопласты), аминсодержащие сшивающие агенты (например, аминопласты) и их комбинации.

Фенольные сшивающие агенты (например, фенопласты) включают продукты конденсации альдегидов с фенолами. Формальдегид и ацетальдегид являются предпочтительными альдегидами. Могут быть использованы различные фенолы, такие как фенол, крезол, п-фенилфенол, п-трет-бутилфенол, п-трет-амилфенол, циклопентилфенол, крезоловая кислота, бисфенол А и их комбинации. Для некоторых вариантов воплощения, однако, композиции в основном не содержат бисфенола А.

Предпочтительно фенольное соединение является фенолом.

В определенных вариантах воплощения фенольный сшивающий агент включает по меньшей мере одну фенольную смолу, где фенольная смола является продуктом реакции фенольного соединения и формальдегида. Предпочтительно фенольный сшивающий агент имеет среднемассовый молекулярный вес по меньшей мере 800

грамм/моль, более предпочтительно по меньшей мере 1200 грамм/моль. Предпочтительно фенольный сшивающий агент имеет среднемассовый молекулярный вес не более 8000 грамм/моль, более предпочтительно не более 5000 грамм/моль.

Пригодные коммерчески доступные фенольные сшивающие агенты могут включать, например, доступные под торговой маркой VARCUM 2227 B55 (Reichhold Corporation, Durham, NC). Раствор фенольной смолы VARCUM 2227 B55 содержит 55% мас. фенольной смолы в пересчете на общий вес раствора.

В определенных вариантах воплощения композиции покрытия могут включать один или больше фенольных сшивающих агентов в пригодном количестве для достижения желательного результата. В определенных вариантах воплощения один или больше фенольных сшивающих агентов присутствуют в общем количестве по меньшей мере 1% мас., в других - по меньшей мере 3% мас., в пересчете на общий вес сухой пленки. В определенных вариантах воплощения один или больше фенольных сшивающих агентов присутствуют в общем количестве не более 10% мас. в пересчете на общий вес сухой пленки.

Аминсодержащие сшивающие смолы (например, аминопласты) являются продуктами конденсации альдегидов, таких как формальдегид, ацетальдегид, кротональдегид и бензальдегид, с веществами, содержащими амино- или амидогруппы, такими как мочевины, меламин и бензогуанамины. Пригодные аминсодержащие сшивающие смолы включают, например, бензогуанамины-формальдегидные смолы, меламин-формальдегидные смолы, эстерифицированные меламин-формальдегидные смолы, гликолурил-формальдегидные смолы, мочевино-формальдегидные смолы и их комбинации. Предпочтительно используемый сшивающий агент включает меламин-формальдегидные смолы, такие как гексаметоксиметилмеламин.

Продукты конденсации других аминов и амидов также могут быть использованы, например, конденсаты альдегидов с триазидами, диазидами, триазидами, гуанадинами (guanadines), гуанаминами и алкил- и арилзамещенные меламины. Некоторыми примерами таких соединений являются N,N'-диметилмочевина, бензомочевина, дициандиимид, формагуанамины, ацетогуанамины, гликолурил, аммелин-2-хлор-4,6-диамино-1,3,5-триазин, 6-метил-2,4-диамино-1,3,5-триазин, 3,5-диаминотриазол, триаминопиримидин, 2-меркапто-4,6-диаминопиримидин, 3,4,6-трис(этиламино)-1,3,5-триазин и т.п. Хотя используемым альдегидом наиболее часто является формальдегид, другие похожие продукты конденсации могут быть получены из других альдегидов, таких как ацетальдегид, кротональдегид, акролеин, бензальдегид, фурфураль, глиоксаль и т.п.

Пригодные коммерчески доступные аминсодержащие сшивающие смолы включают, например, материалы, доступные под торговыми марками CYMEL 301, 303, 370, 373 и MM100 и RESIMENE 747 (все производства фирмы Cytec Industries Inc., West Patterson, NJ); и LUWIPAL 066 (BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen, Germany). Одним конкретным примером особенно полезного сшивающего агента является полностью алкилированная меламин-формальдегидная смола, коммерчески доступная под торговой маркой CYMEL 303.

В определенных вариантах воплощения композиции покрытия могут включать один или больше аминсодержащих сшивающих агентов в пригодном количестве для достижения желательного результата. В определенных вариантах воплощения один или больше аминсодержащих сшивающих агентов присутствуют в общем количестве по меньшей мере 5% мас. в пересчете на общий вес сухой пленки. В определенных вариантах воплощения один или больше аминсодержащих сшивающих агентов присутствуют в общем количестве не более 25% мас. и в других вариантах воплощения - не более 18% мас. в пересчете на общий вес сухой пленки.

В определенных вариантах воплощения кислотный катализатор может быть использован для облегчения сшивания фенольных и/или аминсодержащих сшивающих агентов особенно при использовании низких температур отверждения. Такие кислотные катализаторы включают, например, ароматические сульфоновые кислоты (например, 70% в пропан-2-оле, производства фирмы Cytac Industries, Inc., West Paterson, NJ), фосфорная кислота и их комбинации.

Композиции по изобретению далее включают катализатор. Предпочтительно катализатор включает титансодержащий катализатор, цирконийсодержащий катализатор или их комбинации. В определенных вариантах воплощения цирконийсодержащий катализатор может быть предпочтительным (например, он может быть более эффективным, так что значительно меньшее количество катализатора может быть использовано для достижения такого же эффекта).

В определенных вариантах воплощения титансодержащий катализатор выбирают из группы, состоящей из ацетилацетоната титана, тетраалкилтитанатов, изопропилортотитаната, водорастворимых хелатных солей титана (таких как диаммонийдигидроксидибис[лактато(2-)-O₁O₂]титанат(2-)), триэтаноламиновые хелаты титана, тетратриэтаноламиновые хелаты титана и их комбинации. Предпочтительно титансодержащий катализатор представляет собой диаммонийдигидроксидибис[лактато(2-)-O₁O₂]титанат(2-).

Пригодные коммерчески доступные титансодержащие катализаторы могут включать, например, материалы, доступные под торговыми марками VERTEC IAIO, PI2, TAA, TET и XL900 (все производства фирмы Johnson Matthey, Chicago IL); и TYZOR 131, LA, TE и TPT (все производства фирмы Du Pont de Nemours, Wilmington DE).

В определенных вариантах воплощения цирконийсодержащий катализатор выбирают из группы, состоящей из пропионата циркония, ацетата циркония, аммонийцирконилкарбоната, цирконата (2)-бис [карбонато(2)-O]дигидроксидиаммония, хелатных солей циркония (таких как тетраакис[[2,2',2"-нитрилотрис(этанолато)](1-)-N,O]цирконий), лактата натрия-циркония, гликолята натрия-циркония и их комбинаций. Более предпочтительно цирконийсодержащий катализатор представляет собой аммонийцирконилкарбонат.

Пригодные коммерчески доступные цирконийсодержащие катализаторы могут включать, например, материалы, доступные под торговыми марками VACOTE 20 (MEL Chemicals, Manchester, UK); TYZOR 217 и 218 и TEAZ (все производства фирмы Du Pont de Nemours, Wilmington, DE).

В определенных вариантах воплощения композиции покрытия, раскрытые тут, могут включать один или больше катализаторов в пригодном количестве для достижения желательного результата. В определенных вариантах воплощения один или больше катализаторов присутствуют в общем количестве по меньшей мере 0,03% мас. в других вариантах воплощения - по меньшей мере 0,05% мас., и в других - по меньшей мере 0,06% мас. в пересчете на общий вес сухой пленки. В определенных

вариантах воплощения один или больше катализаторов присутствуют в общем количестве не более 5% мас. в пересчете на общий вес сухой пленки.

Предпочтительные композиции в основном не содержат подвижных количеств бисфенола А (BPA) и соединений ароматического глицидного эфира (например, BADGE, BFDGE и эпоксидные новолаки), более предпочтительно по существу не содержат подвижных количеств этих соединений, еще более предпочтительно практически полностью не содержат подвижных количеств этих соединений и наиболее предпочтительно полностью не содержат подвижных количеств этих соединений. Композиция покрытия также предпочтительно в основном не содержит связанных BPA и соединений ароматических глицидных эфиров, более предпочтительно по существу не содержит этих соединений, еще более предпочтительно практически полностью не содержит этих соединений и наиболее предпочтительно полностью не содержит этих соединений.

Композиция покрытия по настоящему изобретению может также включать другие необязательные полимеры, которые не оказывают нежелательного влияния на композицию покрытия или отвержденную композицию покрытия, образующуюся из нее. Такие необязательные полимеры типично включаются в композицию покрытия в качестве материала наполнителя, хотя они могут быть включены в качестве сшивающего материала или для обеспечения желательных свойств. Один или больше необязательных полимеров (например, полимерные наполнители) могут быть включены в достаточном количестве для достижения требуемой цели, но не в таком количестве, которое бы оказывало нежелательное влияние на композицию покрытия или отвержденную композицию покрытия, образующуюся из нее. Предпочтительные необязательные полимеры в основном не содержат подвижных количеств BPA и соединений ароматических глицидных эфиров (например, BADGE, BFDGE и эпоксидные новолаки).

Композиция покрытия по настоящему изобретению может также включать другие необязательные ингредиенты, которые не оказывают нежелательного влияния на композицию покрытия или отвержденную композицию покрытия, образующуюся из нее. Такие необязательные ингредиенты типично включаются в композицию покрытия для улучшения эстетических характеристик композиции, для облегчения производства, переработки, манипулирования и применения композиций и/или для дополнительного улучшения конкретного функционального свойства композиции покрытия или отвержденной композиции покрытия, образующейся из нее.

Такие необязательные ингредиенты включают, например, красители, пигменты, тонирующие вещества, инертные наполнители, наполнители, смазывающие вещества, антикоррозионные агенты, агенты, регулирующие текучесть, тиксотропные агенты, диспергенты, антиоксиданты, промоторы адгезии, светостабилизаторы, органические растворители, поверхностно-активные вещества и их смеси. Каждый необязательный ингредиент включается в достаточном количестве для достижения цели его применения, но не в таком количестве, которое бы оказывало нежелательное влияние на композицию покрытия или отвержденную композицию покрытия, образующуюся из нее.

Одним из полезных необязательных ингредиентов является смазывающее вещество (например, воск), которое облегчает производство металлических емкостей путем придания смазывающей способности листам металлического субстрата с покрытием. Предпочтительные смазывающие вещества включают, например, карнаубский воск и смазывающие вещества типа полиэтилена. В случае их использования одно или

больше смазывающих веществ может присутствовать в композиции покрытия в количестве по меньшей мере 0,1% мас. и в определенных вариантах воплощения - не более 2% мас. и в других вариантах воплощения - не более 1% мас. в пересчете на вес нелетучего материала.

5 Другим полезным необязательным ингредиентом являются пигменты, такие как диоксид титана. В случае их использования один или больше пигментов могут присутствовать в композиции покрытия в количестве не более 70% мас. и в определенных вариантах воплощения - не более 50% мас., и в других - не более 40% мас. в пересчете на общий вес твердых веществ в композиции покрытия.

10 Поверхностно-активные вещества могут быть необязательно добавлены в композицию покрытия для улучшения текучести и смачиваемости субстрата. Примеры поверхностно-активных веществ, включают, без ограничений нонилфеноловые полиэфирные соли и подобные поверхностно-активные вещества, известные специалистам в данной области. В случае их использования одно или больше поверхностно-активных веществ могут присутствовать в количестве по меньшей мере 0,01% мас., в определенных вариантах воплощения - по меньшей мере 0,1% мас. в пересчете на вес твердых веществ смолы. В случае их использования одно или больше поверхностно-активных веществ могут присутствовать в количестве не более 10% мас. и в определенных вариантах воплощения - не более 5% мас. в пересчете на вес твердых веществ смолы.

25 Как описано выше, композиции покрытия по настоящему изобретению являются особенно пригодными для использования в жестяных банках для пищевых продуктов и напитков (например, сборные банки из двух деталей, сборные банки из трех деталей и т.д.). Сборные банки из двух деталей изготавливаются путем соединения корпуса банки (типично, тянутого металлического корпуса) с концом банки (типично, тянутым металлическим концом). Покрытия по настоящему изобретению являются пригодными для использования в условиях контакта с пищевым продуктом или напитком и могут быть использованы на внутренних поверхностях таких банок. Они особенно пригодны для наносимых распылением жидких покрытий для внутренних поверхностей изготавливаемых из двух деталей тянутых и утоненных при вытяжке жестяных банок для напитков и рулонных покрытий для концов банок для напитков. Настоящее изобретение также может быть использовано в других областях применения. Эти дополнительные области применения включают, без ограничений, тонкие покрытия, листовые покрытия и покрытия продольных швов (например, покрытия продольных швов жестяных банок для пищевых продуктов).

40 Наносимые распылением покрытия включают введение композиции покрытия вовнутрь предварительно сформованного упаковочного контейнера. Типичные предварительно сформованные упаковочные контейнеры, пригодные для наносимых распылением покрытий, включают жестяные банки для пищевых продуктов, емкости для пива и напитков и т.п. Для распыления предпочтительно используется распылительное сопло, пригодное для равномерного нанесения покрытия на внутренние поверхности предварительно сформованного упаковочного контейнера. После нанесения распылением предварительно сформованный контейнер затем подвергают воздействию тепла для удаления остаточных растворителей и отверждения покрытия.

50 Рулонное покрытие описано как покрытие, нанесенное на непрерывный рулон, состоящий из металла (например, стали или алюминия). После нанесения покрытия рулон с покрытием подвергают кратковременному циклу термического,

ультрафиолетового и/или электромагнитного отверждения для отверждения (например, сушки и отверждения) покрытия. Рулонные покрытия позволяют получить металлические субстраты с покрытием (например, сталь и/или алюминий), из которых могут быть изготовлены формованные изделия, такие как состоящие из двух деталей 5 тянутые жестяные банки для пищевых продуктов, состоящие из трех деталей жестяные банки для пищевых продуктов, концы банок для пищевых продуктов, тянутые и утоненные при вытяжке банки, концы банок для напитков и т.п.

Тонкое покрытие в промышленности описывается как наружное покрытие 10 изготавливаемых из двух деталей тянутых и утоненных при вытяжке ("D&I") банок с тонким слоем защитного покрытия. На наружную поверхность этих D&I банок наносится очень тонкое покрытие ("wash-coated") путем пропускания предварительно сформованных состоящих из двух деталей D&I банок через завесу из композиции 15 покрытия. Банки переворачивают, т.е. открытый конец банки находится в "опущенном" положении при прохождении через завесу. Эта завеса из композиции покрытия имеет вид "водопада". После прохождения этих банок через такую завесу из композиции покрытия жидкий материал покрытия эффективно покрывает наружную 20 поверхность каждой банки. Избыток покрытия удаляется с помощью "воздушного шабера". После нанесения желательного количества покрытия на наружную поверхность каждой банки каждая банка пропускается через печь термического, ультрафиолетового и/или электромагнитного отверждения для отверждения (например, высушивания и отверждения) покрытия. Время пребывания банки с 25 покрытием внутри печи для отверждения типично составляет от 1 до 5 минут. Температура отверждения в печи типично составляет от 150 до 220°C.

Листовое покрытие описывается как покрытие на отдельных деталях из различных материалов (например, стали или алюминия), которые были предварительно 30 разрезаны на квадратные или прямоугольные "листы". Типичные размеры этих листов составляют приблизительно один квадратный метр. После нанесения покрытия каждый лист отверждают. После отверждения (например, высушивания и отверждения) листы субстрата с покрытием собирают и готовят для последующего формования. Лист с покрытием представляет собой металлический субстрат с 35 нанесенным покрытием (например, сталь или алюминий), который затем может подвергнут формованию в изделия, такие как состоящие из двух деталей тянутые жестяные банки для пищевых продуктов, состоящие из трех деталей жестяные банки для пищевых продуктов, концы банок для пищевых продуктов, тянутые и утоненные при вытяжке банки, концы банок для напитков и т.п.

40 Покрытие продольных швов описывается как нанесение распылением жидкого покрытия на сварные участки сформованных жестяных банок для пищевых продуктов, состоящих из трех деталей. При изготовлении состоящих из трех деталей жестяных банок для пищевых продуктов, прямоугольные детали субстрата с 45 покрытием формуются в цилиндр. Формованный цилиндр скрепляется постоянно путем сваривания каждого края прямоугольника путем термической сварки. После сварки каждая банка типично требует нанесения слоя жидкого покрытия, который защищает подвергающийся внешним воздействиям "сварной шов" от последующей 50 коррозии или других воздействий на содержащийся внутри пищевой продукт. Жидкие покрытия, выполняющие эту функцию, называются "полосками на продольных швах". Типично полоски на продольных швах наносятся распылением и быстро отверждаются остаточным теплом от операции сварки в дополнение к маленькой термической, ультрафиолетовой и/или электромагнитной печи.

Предпочтительные покрытия по настоящему изобретению проявляют одно или больше свойств, описанных в разделе примеров. Более предпочтительно покрытия по настоящему изобретению проявляют одно или больше из следующих свойств: экспозиционное число металла менее 3 миллиампер (мА) (более предпочтительно менее 2 мА и еще более предпочтительно - менее 1 мА); результаты глобальной экстракции TNO - не более 10 миллиграмм на квадратный дециметр (мг/дм²) (более предпочтительно - не более 8 мг/дм² и еще более предпочтительно - не более 5 мг/дм²); показатель адгезии GT0 после пастеризации в воде; отсутствие помутнения после пастеризации в воде (по шкале оценок от 0 до 10), хотя по меньшей мере 7, по меньшей мере 8 или по меньшей мере 9 могут быть приемлемыми в определенных условиях; стойкость к действию растворителя MEK - по меньшей мере 30 двойных протираний.

ПРИМЕРЫ

Следующие примеры приведены для иллюстрации, но не для ограничения, объема данного изобретения. Если не указано иное, все части и проценты являются весовыми и все молекулярные веса являются среднemasсовыми молекулярными весами. Если не указано иное, все использованные химикаты являются коммерчески доступными, например, от фирмы Sigma-Aldrich (St. Louis, MO).

Аббревиатуры, описание и источники материалов

ВАСОТЕ 20 AZC	20% раствор в воде аммонийцирконилкарбоната MEL Chemicals (Manchester, UK)
н-Бутанол	Sigma-Aldrich (St. Louis, MO)
Эмульсия карнаубского воска	Michelman 160 PF (25% эмульсия воска в воде) Michelman Inc. (Cincinnati, OH)
СУСАТ 600	Ароматическая сульфоновая кислота 70% в пропан-2-оле Cytec Industries, Inc., (West Patterson, NJ)
СУМЕЛ 303	Гексаметоксиметилмеламин Cytec Industries, Inc. (West Patterson, NJ)
СУМЕЛММ100	Гексаметоксиметилмеламин Cytec Industries, Inc. (West Patterson, NJ)
Диметиламиноэтанол	Sigma-Aldrich (St. Louis, MO)
Дисперсия эпокси-акрилатной смолы	Приготовление подробнее описано в Примере 17
Полиэфирная акрил-фенольная смола	Приготовление подробнее описано в Примере 1
TYZOR LA LATC	Диаммонийдигидроксисибс [лактато(2-)-O ₁ O ₂]титанат(2-) Du Font de Nemours (Wilmington DE)

СПОСОБЫ ТЕСТИРОВАНИЯ

Начальный незащищенный металл в жестяных банках для напитков с внутренним нанесенным распылением покрытием

Данный метод испытаний определяет величину внутренней поверхности банки, которая не была эффективно покрыта при нанесении покрытия распылением. Это определение производится с помощью электропроводящего раствора (1% NaCl в деионизированной воде). Банка с покрытием заполняется этим проводящим раствором и электрический электрод вводится в контакт в наружной поверхностью банки (без покрытия, электропроводящая). Второй электрод погружают в раствор соли внутри банки. При наличии металла без покрытия на внутренних поверхностях банки ток проходит между этими двумя электродами и его значение отображается на светодиодном (LED) дисплее. LED дисплей показывает проходящий ток в миллиамперах (мА). Проходящий ток прямо пропорционален количеству металла, которое не было эффективно покрыто покрытием. Цель заключается в достижении 100% покрытия на внутренних поверхностях банки, что должно давать

определяемое на LED-дисплее значение, равное 0,0 мА. Предпочтительные покрытия дают экспозиционное число металла менее 3 мА, более предпочтительно - значения менее 2 мА и еще более предпочтительно - значения менее 1 мА. Коммерчески приемлемые экспозиционные числа металлов типично составляют менее 2 мА в среднем. Результаты данного теста для покрытий, приготовленных в соответствии с настоящим изобретением, приведены в Таблице 5.

Стойкость к действию растворителя

Степень "отверждения" или сшивания покрытия измеряют как стойкость к действию растворителей, таких как метилэтилкетон (МЕК) или изопропиловый спирт (IPA). Данный тест проводится, как описано в ASTM D 5402-93. Регистрируется число двойных протираний (т.е. движений вперед-назад). Предпочтительно стойкость к действию растворителя МЕК составляет по меньшей мере 30 двойных протираний. Результаты данного теста для покрытий, приготовленных в соответствии с настоящим изобретением, приведены в Таблице 5.

Глобальная экстракция

Испытания на глобальную экстракцию предназначены для оценки общего количества подвижного материала, который может потенциально мигрировать из покрытия и в пищевые продукты, упакованные в жестяные банки с покрытием. Типично, субстрат с покрытием подвергают воздействию воды или смесей растворителей в различных условиях, имитирующих данные условия применения. Тест TNO на глобальную миграцию является одним из тестов сертификации лаков на применение в пищевой промышленности (Food Approval lacquer homologation tests) (разработанных Датской национальной лабораторией TNO). Тест TNO на глобальную миграцию представляет собой испытания методом экстракции с использованием раствора уксусной кислоты, содержащего 3% мас. уксусной кислоты и 97% мас. деионизированной воды, в пересчете на общий вес раствора уксусной кислоты. Раствор уксусной кислоты вводят в контакт с алюминиевой панелью с покрытием в следующих условиях тестирования: 30 минут при 100°C с последующим хранением в течение 10 дней при 40°C. В конце 10-дневного периода хранения раствор уксусной кислоты выпаривают и определяют вес экстрагированного остатка. Для прохождения теста TNO на глобальную миграцию в настоящее время необходимо, чтобы количество любого экстрагированного остатка для алюминиевой панели с покрытием составляло 10 мг/дм² или меньше.

Приемлемые условия экстракции и среда также можно найти в 21 CFR 175.300, параграфы (d) и (e). Допустимый предел глобальной экстракции, установленный требованиями FDA, составляет 50 частей на миллион (ppm). Подробное описание условий теста FDA можно найти в публикации FDA "Guidelines for Industry" для подготовки уведомлений о контакте с пищевыми продуктами (Food Contact Notifications).

Предпочтительные покрытия дают результаты глобальной экстракции TNO не более 10 мг/дм², более предпочтительно - не более 8 мг/дм² и еще более предпочтительно результаты глобальной экстракции составляют не более 5 мг/дм². Результаты данного теста для покрытий, приготовленных в соответствии с настоящим изобретением, приведены в Таблице 5.

Адгезия

Испытания адгезии проводят для оценки адгезии покрытия к субстрату с покрытием. Испытания адгезии проводили в соответствии с ASTM D 3359 или с DIN 53151.

(i) ASTM D 3359 - Метод тестирования В, с использованием клейкой ленты SCOTCH 610, доступной от фирмы 3M Company of Saint Paul, Minnesota. Адгезия обычно оценивается по шкале 0-10, где оценка "10" указывает на отсутствие дефектов адгезии, оценка "9" указывает, что 90% покрытия прочно удерживается на поверхности, оценка "8" указывает, что 80% покрытия прочно удерживается и т.д. Показатели адгезии, равные 10, типично являются желательными для коммерчески пригодных покрытий,

(ii) DIN 53151 (Deutsches Institut für Normung e. V. 10772 Berlin, Germany), с использованием клейкой ленты SCOTCH 610. Адгезия обычно оценивается по шкале GT0-GT5, где оценка "GT0" указывает на отсутствие дефектов адгезии, оценка "GT2" указывает, что 85% покрытия прочно удерживается, оценка "GT3" указывает, что 65-85% покрытия прочно удерживается и т.д. Показатели адгезии, равные GT0, типично являются желательными для коммерчески пригодных покрытий.

Результаты данного теста для покрытий, приготовленных в соответствии с настоящим изобретением, приведены в Таблицах 3, 4 и 5.

Стойкость к помутнению

Стойкость к помутнению определяет способность покрытия сопротивляться воздействию различных растворов. Типично, помутнение измеряют по количеству воды, абсорбированной пленкой покрытия. Когда пленка абсорбирует воду, она обычно становится непрозрачной или белеет. Помутнение обычно измеряют визуально с использованием шкалы 0-10, где оценка "10" указывает на отсутствие помутнения и оценка "0" указывает на полное побеление пленки. Показатели помутнения, равные по меньшей мере 7, типично являются желательными для коммерчески пригодных покрытий, оптимально, 9 или выше. Результаты данного теста для покрытий, приготовленных в соответствии с настоящим изобретением, приведены в Таблицах 4 и 5.

Стойкость к технологическому процессу или автоклавированию

Данный показатель является мерой целостности покрытия субстрата с покрытием после воздействия нагревания и давления в присутствии жидкости, такой как вода. Поведение при автоклавировании необязательно требуется для всех покрытий для пищевых продуктов и напитков, но желательно определяется для некоторых типов продуктов, которые упаковываются при автоклавировании. Процедура является аналогичной методу испытаний на стерилизацию или пастеризацию. Тестирование осуществляется путем воздействия на субстрат нагревания до температуры в интервале 105-130°C и давления в интервале от 0,7 до 1,05 кг/см² в течение периода времени от 15 минут до 90 минут. Для данного метода оценки субстрат с покрытием погружают в деионизированную воду и подвергают нагреву до 121°C (250°F) и давлению 1,05 кг/см² в течение периода времени 90 минут. Субстрат с покрытием затем испытывают на адгезию и помутнение, как описано выше. Для областей применения, связанных с пищевыми продуктами или напитками, требующих определения поведения при автоклавировании, показатель адгезии 10 и показатели стойкости к помутнению, равные по меньшей мере 7, типично являются желательными для коммерчески пригодных покрытий. Результаты данного теста для покрытий, приготовленных в соответствии с настоящим изобретением, приведены в Таблицах 4 и 5.

Тест с моющим средством Joy для жестяных банок для напитков с внутренним покрытием, нанесенным распылением

Готовят 1% раствор моющего средства JOY (производства фирмы Procter & Gamble)

в деионизированной воде и нагревают до 82°C (180°F). Пластины с покрытием погружают в нагретый раствор на 10 минут и затем вынимают, промывают и сушат. Образцы затем оценивают на адгезию и помутнение, как описано выше. Коммерчески пригодные внутренние покрытия для напитков предпочтительно имеют показатель адгезии 10 и показатели стойкости к помутнению по меньшей мере 7, оптимально, по меньшей мере 9, по результатам испытаний с моющим средством. Результаты данного теста для покрытий, приготовленных в соответствии с настоящим изобретением, приведены в Таблице 5.

10 Стерилизация или пастеризация

Испытания на стерилизацию или пастеризацию определяют, как покрытие выдерживает условия переработки для разных типов пищевых продуктов, упакованных в контейнер. Типично, субстрат с покрытием погружают в водяную баню и нагревают в течение от 5 минут до 60 минут при температуре в интервале значений от 65 до 100°C. Для данного метода испытаний субстрат с покрытием погружают в баню с деионизированной водой на 45 минут при 85°C. Субстрат с покрытием затем вынимают из водяной бани и подвергают испытаниям на адгезию покрытия и помутнение, как описано выше. Коммерчески пригодные покрытия предпочтительно обеспечивают достаточную стойкость к пастеризации с полной адгезией (оценка, равная 10) и показателями помутнения по меньшей мере 5, оптимально по меньшей мере 9. Результаты данного теста для покрытий, приготовленных в соответствии с настоящим изобретением, приведены в Таблицах 3, 4 и 5.

25 Целостность покрытия для жестяных банок для напитков с внутренним покрытием, нанесенным распылением

Данный тест измеряет целостность покрытия на корпусе банки после его нанесения распылением и отверждения. Он является мерой наличия или отсутствия участков с отсутствующим покрытием внутри корпуса банки. Корпус банки типично заполняют раствором электролита и помещают на подставку. Затем электрод помещают в раствор электролита и измеряют количество электрического тока, проходящего через корпус банки. Если покрытие закрывает всю внутреннюю поверхность, то ток, проходящий через корпус банки, будет минимальным.

35 Для данного метода испытаний корпуса банок подвергают воздействию в течение периода времени, равного 4 секундам, раствора электролита, содержащего 1% мас. NaCl в деионизированной воде. Незащищенный металл измеряют с помощью прибора WACO Enamel Rater II, производства фирмы Wilkens-Anderson Company, Chicago, IL, с выходным напряжением 6,3 вольт. Регистрируют измеренный электрический ток, в миллиамперах. Проводят испытания исходных корпусов банок и затем после того, как корпуса банок будут подвергнуты операциям вытягивания горлышка и формования основания.

45 Предпочтительные покрытия по настоящему изобретению сначала пропускают менее 10 мА, при проведении испытаний, как описано выше, более предпочтительно менее 5 мА, наиболее предпочтительно менее 2 мА и оптимально менее 1 мА. После пастеризации предпочтительные покрытия имеют показатели целостности менее 20 мА, более предпочтительно менее 10 мА, еще более предпочтительно менее 5 мА и еще более предпочтительно менее 2 мА. Результаты данного теста для покрытий, приготовленных в соответствии с настоящим изобретением, приведены в Таблице 5.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ

Пример 1

Приготовление полиэфирной акрилово-фенольной смолы

Используют 2-литровую колбу, оборудованную мешалкой, набитой колонкой, холодильником, термопарой, нагревательной оболочкой и средствами для проведения реакции под азотом. В колбу помещают следующие материалы: 498,6 грамм пропиленгликоля, 80,1 грамм триметилпропана, 8801 грамм терефталевой кислоты, 40,0 грамм изофталевой кислоты и 2,0 грамма бутилгидроксикостаннанового катализатора FASCAT 9100 (производства фирмы Atofina). Содержимое колбы медленно нагревают до 225-235°C под атмосферой азота и воду, образующуюся в результате реакции поликонденсации, отгоняют. После того как реакционная смесь станет прозрачной и температура в головке колонки упадет, реакционную смесь охлаждают до 160°C и прибавляют в колбу 85,5 грамм изофталевой кислоты и 16,0 грамм малеинового ангидрида. Реакционную смесь снова медленно нагревают под атмосферой азота до температуры 220-230°C.

После того как реакционная смесь станет прозрачной и температура в головке колонки упадет, реакционную смесь в колбе охлаждают до 200°C, набитую колонку заменяют на колонку Дина-Старка для азеотропной перегонки и прибавляют в колбу 30,0 грамм ксилола. Содержимое колбы снова нагревают под атмосферой азота до температуры кипения с обратным холодильником и отгоняют дополнительное количество реакционной воды до тех пор, пока кислотное число реакционной смеси не опустится ниже 5. Содержимое колбы охлаждают до 145-150°C и затем прибавляют 744,6 грамм бутилгликоля, 104,7 грамм н-бутанола и 219,6 грамм ксилола для получения раствора, содержащего растворенный полиэфир.

Используют 5-литровую колбу, оборудованную мешалкой, обратным холодильником, термопарой, нагревательной оболочкой и средствами для проведения реакции под азотом. Образец раствора полиэфира, приготовленного, как описано выше (1782,0 грамм), и бутилгликоль (123,0 грамм) помещают в 5-литровую колбу и предварительно нагревают под атмосферой азота до 120°C. В отдельной колбе предварительно готовят премикс 321,0 грамм этилакрилата, 68,3 грамм ледяной акриловой кислоты, 96,1 грамм стирола и 11,9 грамм инициатора свободных радикалов VAZO 67 (2,2'-азобис(2-метил-бутиронитрил, производства фирмы Du Pont de Nemours, Wilmington, DE). Смесь мономеров и инициатора затем добавляют к раствору полиэфира в течение 135 минут под атмосферой азота и при температуре 120-122°C. Температура в 5-литровой колбе затем поддерживают в течение 1 часа на уровне 122°C.

После этого прибавляют 2,6 грамм инициатора свободных радикалов TRIGONOX C (трет-бутилпероксibenзоат, производства фирмы Akzo Nobel) в 5-литровую колбу и температуру реактора поддерживают в течение 2 часов на уровне 122°C. Реакционную смесь затем охлаждают до 105°C и премикс, содержащий 150,3 грамм диметилэтанолamina и 150,3 грамм деминерализованной воды, прибавляют в 5-литровую колбу на протяжении периода 10-минут, с последующим выдерживанием в течение 10 минут. В конце прибавления температуру реакционной смеси снижают до 90°C. Наконец, прибавляют в 5-литровую колбу 2554 грамм воды в течение 30-минутного периода и раствор полиэфиракрилата превращается в водную дисперсию полиэфиракрилата. После завершения прибавления последней порции воды к полиэфиракрилатной смоле к обращенной полиэфиракрилатной смоле, находящейся при температуре примерно 60°C, добавляют 60% раствор фенольной смолы VARCUM 2227 (211 грамм) (Reichhold Corporation, Durham, NC). После прибавления смолы VARCUM 2227 проводят выдерживание в течение 20 минут.

Водная дисперсия полиэфиракрилатфенольной смолы содержит 29,8% мас. твердых веществ (нелетучие вещества), в пересчете на общий вес водной дисперсии полиэфиракрилатфенольной смолы, при определении путем нагревания 1 грамма образца водной дисперсии полиэфиракрилатфенольной смолы в течение 60 минут при температуре 150°C. Водная дисперсия полиэфиракрилатфенольной смолы имеет рН, равный 8,53 стандартных единиц рН при температуре примерно 20°C.

Пример 2

Приготовление композиции для внутреннего распыления, не содержащего эпоксидов

К 70,43 частям полиэфиракрилатфенольной смолы, приготовленной, как описано в Примере 1, прибавляют при перемешивании 14,40 частей деионизированной воды и премикс, состоящий из 0,022 части СУСАТ 600 ароматической сульфоновой кислоты, 10,75 части н-бутанола и 2,57 части гексаметоксиметилмеламинг СУМЕЛ 303. К полученной композиции при перемешивании прибавляют 0,17 части эмульсии карнаубского воска и 0,65 части ВАСОТЕ 20 AZC (разбавленной 10% в воде). Полученный продукт является пригодным для нанесения распылением на внутренние поверхности жестяных банок для пива и напитков и сшивают при высокой температуре.

Примеры 3-10

Приготовление композиций для внутреннего распыления, не содержащего эпоксидов

Используя такую же общую процедуру, как описано выше в Примере 2, готовят следующие компоненты композиций, как указано в Таблице 1.

Таблица 1								
Материал	Пр.3	Пр.4	Пр.5	Пр.6	Пр.7	Пр.8	Пр.9	Пр.10
Полиэфиракрилат-фенольная смола (Пример 1), частей (% мас.)	143,6 (67,323)	143,6 (71,525)	143,6 (1,98)	143,6 (69,16)	143,6 (68,57)	143,6 (71,94)	143,6 (69,02)	143,6 (69,46)
СУМЕЛ 303, частей (% мас.)	5,2 (2,438)	5,2 (2,614)						
ВАСОТЕ 20, частей (% мас.)		5,0 (2,471)						
СУМЕЛ ММ100, частей (% мас.)			5,2 (2,61)	5,2 (2,50)	5,2 (2,48)	5,2 (2,61)	5,2 (2,50)	5,2 (2,52)
ТЪЗОР LA, частей (% мас.)			8,8(4,43)	1,8 (0,85)	3,5 (1,69)	4,4 (2,21)	2,2 (1,06)	0,9 (0,43)
н-Бутанол, частей (% мас.)	8,4 (3,938)	16,0 (7,949)	16,0 (8,00)	16,0 (7,69)	16,0 (7,62)	16,0 (8,00)	16,0 (7,67)	16,0 (7,72)
Деионизированная вода, частей (% мас.)	54,5 (25,551)	25,5 (12,70)	21,5 (10,78)	39,5 (19,03)	39,5 (18,87)	25,5 (12,7)	39,5 (18,9)	39,5 (19,11)
Деионизированная вода, частей (% мас.)		3,9 (1,943)	2,8 (1,40)			3,3 (1,67)		
СУСАТ 600, частей (% мас.)	1,6 (0,750)	1,6 (0,797)	1,6 (0,80)	1,6 (0,77)	1,6 (0,76)	1,6 (0,80)	1,6 (0,77)	1,6 (0,77)
Всего = частей (% мас.)	213,3 (100)	200,8 (100)	199,5 (100)	207,64 (100)	209,4 (100)	199,61 (100)	208,07 (100)	206,8 (100)

Примеры 11-16

Приготовление композиций для внутреннего распыления, не содержащего эпоксидов

В этих примерах использовалась простая процедура смешения двух композиций,

описанных в Примере 3 и Примере 4.

Экспериментальные композиции для приготовления Примеров 11-16 приведены в Таблице 2.

Образец	Композиция по Примеру 3, (г)	Композиция по Примеру 4, (г)
11	50	50
12	75	25
13	87,5	12,5
14	93,8	6,25
15	96,9	3,125
16	98,9	1,0625

Пример 17

Приготовление дисперсии эпоксиакрилатной смолы

Колбу на 5 литров оборудуют мешалкой, обратным холодильником, термопарой, нагревательной оболочкой и средствами для проведения реакции под азотом. Загружают в реактор низкомолекулярный жидкий эпоксид и бисфенол А плюс бутилтрифенилфосфонийбромидный катализатор и ксилол. Проводят продувку азотом и сначала осуществляют нагревание, после чего экзотермическая реакция повышает температуру в реакторе. Целевое значение веса на эпоксидное число, равное примерно 2900-3100, достигается типично за время реакции 6 часов. Растворители бутилгликоль, н-бутанол и амиловый спирт затем медленно прибавляют в течение 90 минут. Затем акриловые мономеры стирол и метакриловую кислоту плюс инициатор перекись бензоила LUCIDOL 78 (производства фирмы Akzo Nobel, Arnem, The Netherlands) прибавляют в емкость для добавления мономер. После перемешивания проверяют кислотное число этого премикса мономеры/катализатор. Мономеры/катализатор затем медленно прибавляют к горячему раствору эпоксида и происходит акриловая полимеризация. Раствор эпоксиакрилатной смолы затем охлаждают и выгружают из реактора в емкость для разбавления, содержащую раствор воды и диаминоэтаноламин. Эпоксиакрилатный раствор образует дисперсию в воде путем обращения.

Пример 18

Приготовление эпоксиакрилатной композиции для внутреннего распыления

К 76,02 частям дисперсии эпоксиакрилатной смолы, приготовленной, как описано в Примере 17, добавляют при перемешивании 18,82 части деионизированной воды, 3,68 части н-бутанола и премикс, состоящий из 0,25 частей диметиламиноэтанола и 1,23 части деионизированной воды. Полученный продукт был пригодным для нанесения распылением на внутренние поверхности жестяных банок для пива и напитков и сшивания при высокой температуре.

Пример 19

Приготовление подкисленного раствора сульфата меди, используемого при испытаниях на изгиб на клине

Раствор для испытаний готовят путем объединения 20 частей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 70 частей деионизированной воды и 10 частей хлористоводородной кислоты (36%).

Пример 20

Эффект катализатора на не содержащую эпоксида полиэфиракриловую композицию для распыления на внутренние поверхности

На внутренние поверхности алюминиевых банок для напитков, предназначенных для испытаний (330 мл (33 cl.)), наносили разбрызгиванием композицию покрытия по

Примеру 2 и отверждали при температуре в интервале 200-260°C (температуру измеряли с помощью термопары, помещенной на металлическую крышку банки) в течение 3,5 минут. Банки пастеризовали в водопроводной воде при 85°C в течение 30 минут (для имитации, например, процесса пастеризация при разливе пива). После пастеризации проводят адгезионные испытания клейкой ленты с решетчатым надрезом в соответствии с немецким стандартом DIN 53151 (Deutsches Institut für Normung e.V. 10772 Berlin, Germany) для оценки адгезии по шкале от 0 (100% адгезии) до 5,0 (0% адгезии). Фиг.1 иллюстрирует типичные результаты адгезии, достигаемые для полиэфиракрилового покрытия, не содержащего эпоксида, с использованием катализатора VASOTE 20 и без него.

Прекрасная адгезия достигалась без катализаторов для наивысшего интервала температур отверждения 250-260°C; но эти значения выше типичных условий печи в технологической линии лакирования жестяных банок для напитков с температурами металла крышки банок, равными 200-230°C.

Пример 21

Эффект отверждения при повышенной температуре на гибкость покрытия

Банку с полиэфиракриловым покрытием, не содержащим эпоксида, приготовленную, как описано в Примере 20, разрезали и вырезали из боковой стенки образец продолговатой формы размером 5 сантиметров (см) на 12,5 см.

Испытательный клин (например, Фиг.2) образуют путем падения груза весом 2,4 кг на образец, помещенный в держатель (например, Фиг.3) прибора для испытаний на изгиб (например, Фиг.4). Испытательный клин погружают в раствор сульфата меди, приготовленный, как описано в Примере 19, на примерно 2 минуты. Металл с отслоившимся покрытием исследуют под микроскопом и измеряют в миллиметрах повреждения.

Фиг.5 показывает общее снижение гибкости покрытия выше 240°C в отсутствие катализатора. Однако присутствие катализатора VASOTE 20 улучшало гибкость покрытия. Этот график показывает, что прекрасная адгезия может быть достигнута путем отверждения композиции без катализатора при очень высокой температуре; однако это снижает гибкость покрытия.

Примеры 22-35

Эффект катализатора на гибкость покрытия

Эти материалы подвергали испытаниям на адгезию с пастеризацией в воде, как описано выше. Результаты приведены в Таблице 3.

Композиция по Примеру 29, которая была приготовлена аналогично Примеру 2, имеет следующий состав:

Пример 29

		% мас.	Сухая пленка % мас.
Пример 1			
	Полиэфир/акрил/фенольная смола	68,55	88,0
	СУМЕЛ 303	2,51	11,6
	Амиловый спирт	1,96	
	n-Бутанол	4,70	
	Деионизированная вода	22,20	
	СУСАТ 600	0,08	0,36
	Всего =	100,0	100,0

Таблица 3

Испытания на адгезию с пастеризацией в воде									
Пример	Катализа-тор	% добавки (мас./мас. твердых веществ)	Температура крышки						
			201°C	208°C	219,5°C	230,5°C	242°C	252°C	
5	22 (Композиция по Пр.4)	AZC	2	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
	23 (Композиция по Пр.11)	AZC	1	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
	24 (Композиция по Пр.12)	AZC	0,5	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
10	25 (Композиция по Пр.13)	AZC	0,25	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
	26 (Композиция по Пр.14)	AZC	0,125	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
	27 (Композиция по Пр.15)	AZC	0,06	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
15	28 (Композиция по Пр.16)	AZC	0,03	GT2	GT3	GT0	GT0	GT0	GT0
	29	Нет	0	GT3	GT3	GT2	GT1	GT1	GT0
	30 (Композиция по Пр.7)	LATC	4%	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
	31 (Композиция по Пр.6)	LATC	2%	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
20	32 (Композиция по Пр.5)	LATC	1%	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
	33 (Композиция по Пр.8)	LATC	0,5%	GT1	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
	34 (Композиция по Пр.9)	LATC	0,25%	GT5	GT4	NA	GT0	GT0	GT0
25	35 (Композиция по Пр.10)	LATC	0%	GT5	GT5	NA	GT0	GT0	GT0

После прибавления катализатора LATC композиция полиэфиракрилового покрытия на водной основе (которая также содержит как фенольные, так и меламиновые сшивающие смолы) приобретала характерный ярко-желтый цвет. Эксперименты показали, что желтая окраска является результатом взаимодействия между LATC и дисперсией фенольной смолы. Этот результат был получен простым способом поочередного удаления каждого компонента композиции покрытия до тех пор, пока методом исключения не было определено взаимодействие с дисперсией фенольной смолы. Никаких взаимодействий с меламиновой смолой обнаружено не было.

Поскольку такое окрашивание не наблюдалось при использовании катализатора AZC, предполагается, что за улучшение адгезии может отвечать другой механизм действия. Катализатор AZC является в десять раз более эффективным.

Примеры 36-39

Эффект температуры отверждения на помутнение и адгезию

Образцы по Примерам 36-38 стерилизуют в течение 90 минут при 121°C в автоклав. Результаты определения помутнения и адгезии приведены в Таблице 4. Помутнение определялось как побеление пленки по шкале от 0 (плохо) до 10 (отлично).

Таблица 4 Результаты испытаний со стерилизацией в воде							
Пример	Катализатор	% добавки (мас./мас. тверд. веществ)	Температура металла крышки (°C)	Помутнение	Адгезия на крышке	Адгезия на боковой стенке	
50	36 (Композиция по Пр.29)	Нет	0	201	6	GT3	GT0
				208	7	GT2	GT0

			219,5	10	GT0	GT0	
			230,5	9	GT0	GT0	
			242	10	GT0	GT0	
			252	10	GT0	GT0	
5	37 (Композиция По Пр.8)	LATC	0,5	201	6	GT2	GT0
				208	8	GT0	GT0
				219,5	8	GT0	GT0
				230,5	10	GT0	GT0
				242	10	GT0	GT0
10				252	10	GT0	GT0
	38 (Композиция по Пр.15)	AZC	0,06	201	5	GT0	GT0
				208	6	GT0	GT0
				219,5	7	GT0	GT0
15				230,5	8	GT0	GT0
				242	9	GT0	GT0
				252	10	GT0	GT0

Композицию по Примеру 39 готовили аналогично описанной в Примере 3, но с несколько более высоким содержанием аминсодержащей смолы и незначительными изменениями количества катализатора, как указано ниже:

Пример 39

		Сухая пленка		
		% мас.	% мас.	
25	Пример 1	Полиэфир/акрил/фенольная смола	66,80	82,4
		СУМЕЛ 303	3,86	17,2
		Васоте 20	0,28	0,25
		n-Бутанол	10,98	
		Деионизированная вода	17,90	
30		Эмульсия карнаубского воска	0,17	0,09
		СУСАТ 600	0,01	0,01
		Всего =	100,0	100,0

Образцы по Примерам 18 и 39 стерилизуют в течение 90 минут при 121°C в автоклаве. Результаты определения помутнения и адгезии приведены в Таблице 5.

Таблица результатов		Эпоскиакрилатное покрытие (Пример 18)		Полиэфиракрилатное покрытие (Пример 39)	
40	Пастеризация в воде (30 мин при 82°C)	Помутнение	Адгезия	Помутнение	Адгезия
		Отсутствие помутнения	GT0	Отсутствие помутнения	GT0
	Пастеризация пива (30 мин при 82°C)	Помутнение	Адгезия	Помутнение	Адгезия
		Отсутствие помутнения	GT0	Отсутствие помутнения	GT0
45	Испытания пастеризации с использованием Joy (30 мин при 82°C)	Помутнение	Адгезия	Помутнение	Адгезия
		Отсутствие помутнения	GT0	Отсутствие помутнения	GT0
	Тест на миграцию TNO	Проходят		Проходят	
50	Допустимый предел 10 мг/дм ²	5 мг/дм ²		5 мг/дм ²	
	Характеристики эмалевого покрытия	Банки с нанесением распылением		Банки с нанесением распылением	
	До вытягивания горлышка	0,3 мА		0,3 мА	
	После вытягивания горлышка и формования основания	0,3 мА		0,4 мА	

Стойкость к действию растворителя (МЕК двойных протираний)	>100 протираний	>100 протираний
Вкус минеральной воды при хранении при комнатной температуре (1 неделя)	Положительный Отсутствие постороннего привкуса	Положительный Отсутствие постороннего привкуса
5 Испытания диетической колы (Diet Cola) в упаковке 12 месяцев при комнатной температуре Накопление алюминия (ppm)	0,5	2,1
Испытания пива в упаковке 12 месяцев при комнатной температуре Накопление алюминия (ppm)	0,1	0,1

10

Полное описание всех патентов, патентных заявок и публикаций и электронно-доступных материалов, упомянутых в данном описании, включено сюда в качестве ссылок. Приведенные выше детальное описание и примеры даются только для лучшего понимания. Они не предполагают никаких ненужных ограничений.

15

Изобретение не ограничено точными изображенными и описанными деталями, и варианты, очевидные для специалиста в данной области, включены в изобретение, определяемое формулой изобретения.

20

Формула изобретения

1. Контейнер для пищевого продукта или напитка, содержащий металлический субстрат, при этом по меньшей мере на часть металлического субстрата нанесено покрытие, изготовленное из композиции, содержащей:

25

по меньшей мере одну смолу, содержащую карбоксильные группы, гидроксильные группы или их комбинации;

сшивающий агент, выбранный из группы, состоящей из фенольного сшивающего агента, аминсодержащего сшивающего агента и их комбинаций; и

30

катализатор, выбранный из группы, состоящей из титансодержащего катализатора, цирконийсодержащего катализатора и их комбинаций;

при этом композиция, по существу, свободна от бисфенола А.

2. Контейнер по п.1, отличающийся тем, что упомянутая по меньшей мере одна смола является водорастворимой или вододиспергируемой системой.

35

3. Контейнер по п.2, отличающийся тем, что упомянутая по меньшей мере одна смола содержит полиэфирную смолу, акрилатную смолу, привитую полиэфир-акрилатную смолу или их комбинации.

4. Контейнер по п.1, отличающийся тем, что сшивающий агент включает фенольный сшивающий агент, имеющий среднемассовый молекулярный вес от 800 до 8000.

40

5. Контейнер по п.1, отличающийся тем, что сшивающий агент содержит фенольный сшивающий агент, который представляет собой продукт реакции компонентов, включающих фенольное соединение, выбранное из группы, состоящей из фенола, крезоло, п-фенилфенола, п-трет-бутилфенола, п-трет-амилфенола, циклопентилфенола, крезоловой кислоты и их комбинаций.

45

6. Контейнер по п.1, отличающийся тем, что сшивающий агент содержит аминсодержащий сшивающий агент, который представляет собой аминопласт, выбранный из группы, состоящей из бензогуанамин-формальдегидных смол, меламина-формальдегидных смол, эстерифицированных меламина-формальдегидных смол, гликолурил-формальдегидных смол, мочевино-формальдегидных смол и их комбинаций.

50

7. Контейнер по п.1, отличающийся тем, что катализатор представляет собой

титансодержащий катализатор, выбранный из группы, состоящей из ацетилацетоната титана, тетраалкилтитанатов, изопропилортотитаната, водорастворимых хелатных солей титана, триэтаноламиновых хелатов титана, тетратриэтаноламиновых хелатов титана, диаммонийдигидроксидибис[лактато(2-)-O₁O₂]титаната(2-) и их комбинаций.

5 8. Контейнер по п.7, отличающийся тем, что титансодержащий катализатор представляет собой диаммонийдигидроксидибис[лактато(2-)-O₁O₂]титанат(2-).

9. Контейнер по п.1, отличающийся тем, что упомянутая по меньшей мере одна смола дополнительно содержит оксиановые группы.

10 10. Контейнер по п.1, отличающийся тем, что катализатор представляет собой цирконийсодержащий катализатор, выбранный из группы, состоящей из пропионата циркония, ацетата циркония, аммонийцирконилкарбоната, цирконат(2)-бис[карбонато(2)-O]дигидроксициркония, хелатных солей циркония, лактата натрия-циркония, гликолята натрия-циркония, тетраакис[[2,2',2"-нитрилотрис(этанолато)](1)-N,O] циркония и их комбинаций.

11. Контейнер для пищевого продукта или напитка, содержащий металлический субстрат, при этом по меньшей мере на часть металлического субстрата нанесено покрытие, изготовленное из композиции, содержащей:

20 по меньшей мере одну смолу, содержащую полиэфирную смолу и акрилатную смолу;

сшивающий агент, выбранный из группы, состоящей из фенольного сшивающего агента, аминсодержащего сшивающего агента и их комбинаций; и

25 катализатор, выбранный из группы, состоящей из титансодержащего катализатора, цирконийсодержащего катализатора и их комбинаций.

12. Контейнер по п.11, отличающийся тем, что катализатор представляет собой титансодержащий катализатор, выбранный из группы, состоящей из ацетилацетоната титана, тетраалкилтитанатов, изопропилортотитаната, водорастворимых хелатных солей титана, триэтаноламиновых хелатов титана, тетратриэтаноламиновых хелатов титана, диаммонийдигидроксидибис[лактато(2-)-O₁O₂]титаната(2-) и их комбинаций.

13. Способ нанесения покрытия на контейнер для пищевого продукта или напитка, содержащий этапы, на которых:

35 приготавливают композицию, содержащую:

по меньшей мере одну смолу, содержащую карбоксильные группы, гидроксильные группы или их комбинации;

сшивающий агент, выбранный из группы, состоящей из фенольного сшивающего агента, аминсодержащего сшивающего агента и их комбинаций; и

40 катализатор, выбранный из группы, состоящей из титансодержащего катализатора, цирконийсодержащего катализатора и их комбинаций;

при этом композиция, по существу, свободна от бисфенола А; и

45 наносят композицию на металлический субстрат до или после формования из металлического субстрата контейнера для пищевого продукта, или напитка, или его части.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что нанесение композиции на металлический субстрат включает нанесение композиции на металлический субстрат в форме размотанного рулона или листа, отверждение композиции и формование из субстрата контейнера для пищевого продукта, или напитка, или его части.

15. Контейнер для пищевого продукта или напитка, содержащий металлический субстрат, при этом по меньшей мере на часть металлического субстрата нанесено покрытие, изготовленное из композиции, содержащей:

по меньшей мере одну смолу, содержащую оксирановые группы и, опционально, карбоксильные группы, гидроксильные группы или их комбинации;

сшивающий агент, выбранный из группы, состоящей из фенольного сшивающего агента, аминсодержащего сшивающего агента и их комбинаций; и катализатор,
5 выбранный из группы, состоящей из титансодержащего катализатора, цирконийсодержащего катализатора и их комбинаций.

10

15

20

25

30

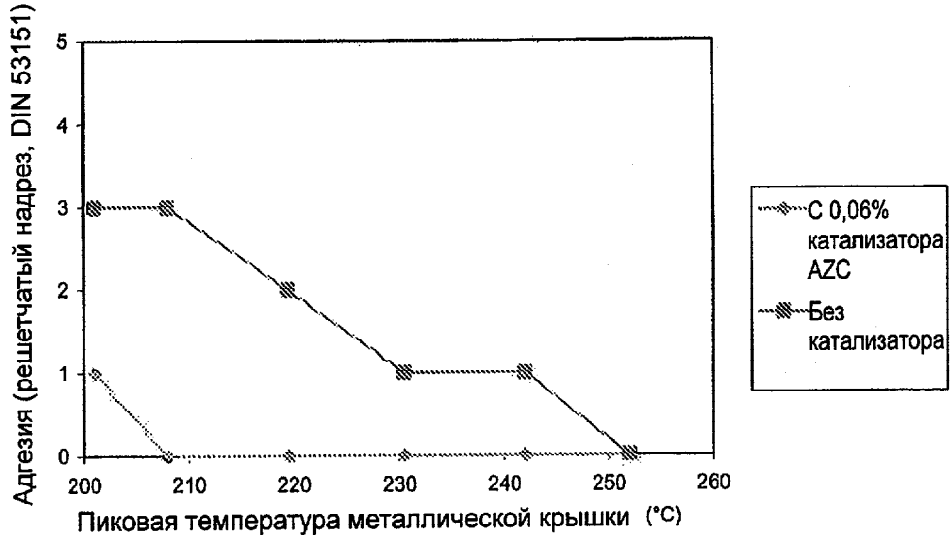
35

40

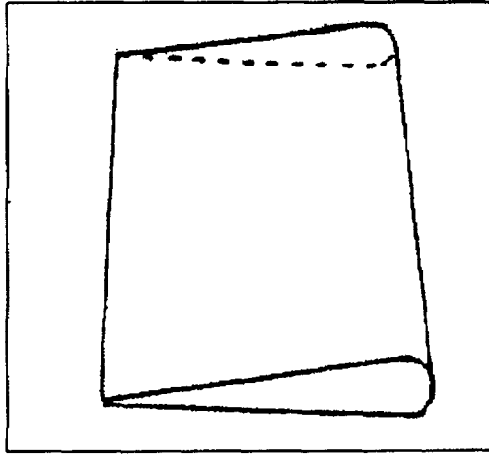
45

50

Адгезия ленты с решетчатым надрезом после пастеризации в воде



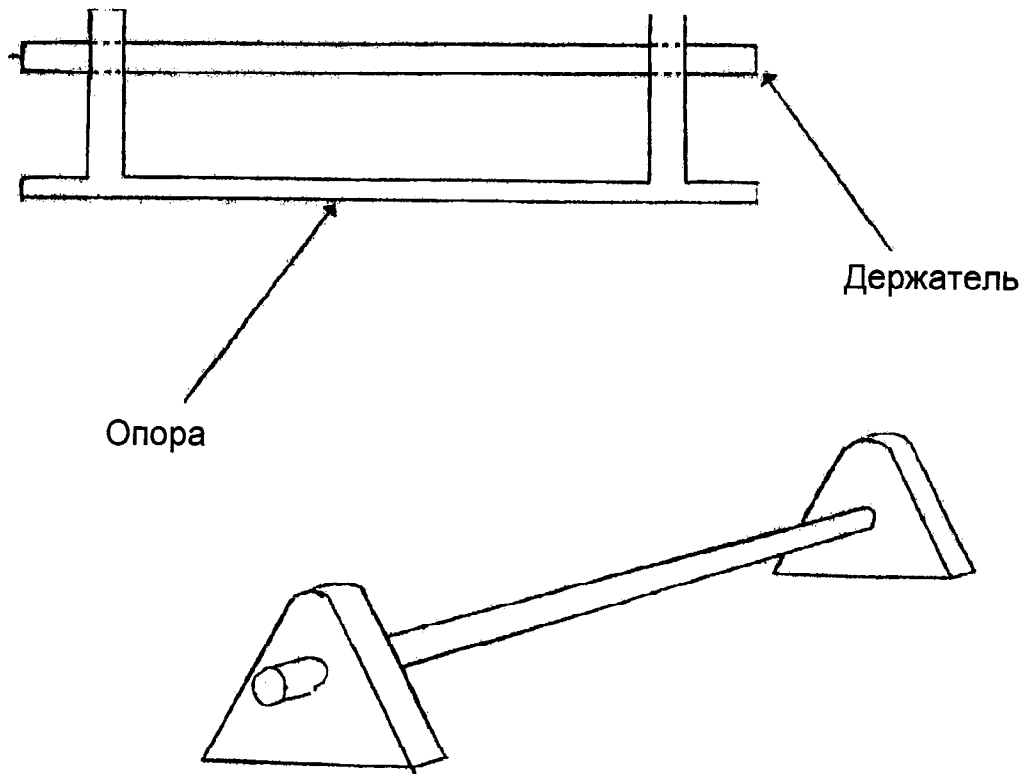
ФИГ. 1



Лакированный металлический образец для испытаний длиной 12,5 см и шириной 5 см.

Сгибается под углом 180° с помощью клина на Фиг. 3

ФИГ. 2



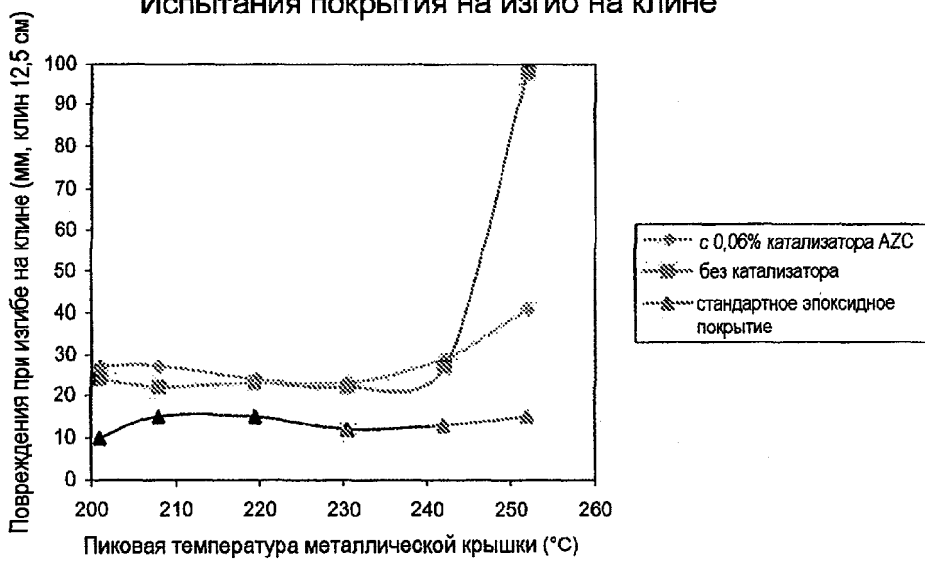
Образец для испытаний на изгиб на клине и аппарат
ФИГ. 3



Схема аппарата для испытаний на изгиб

ФИГ. 4

Испытания покрытия на изгиб на клине



ФИГ. 5