



(51) МПК
C09D 167/00 (2006.01)
C09D 167/02 (2006.01)
C09D 167/08 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01)
B65D 25/14 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013118207/05, 14.10.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.10.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
15.10.2010 US 61/393,584

(43) Дата публикации заявки: 20.11.2014 Бюл. № 32

(45) Опубликовано: 10.09.2015 Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 1165712 B1, 25.06.2008. US 4012363 B1, 15.03.1977. US 1165711 B1, 01.10.2002. JP 2003-301137 A1, 21.10.2003. JP 2006-257317 A1, 28.09.2006. JP 2007-246603 A1, 27.09.2007. RU 2188837 C2, 10.09.2002. RU 2232649 C2, 20.07.2004. RU 2373244 C2, 20.11.2009

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 15.05.2013

(86) Заявка РСТ:
US 2011/056376 (14.10.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/051540 (19.04.2012)Адрес для переписки:
105215, Москва, а/я 26, Н.А. Рыбина

(72) Автор(ы):

ПРУВОСТ Бенуа (FR),
СТЕНСОН Пол (US)

(73) Патентообладатель(и):

ВЭЛСПАР СОРСИНГ, ИНК. (US)

C 2

8

9

6

1

2

5

U

R

(54) СОСТАВ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СЛОЖНОГО ПОЛИЭФИРА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОДЛОЖКИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к упаковочным изделиям, например контейнерам для пищевых продуктов и напитков, включающим состав термоотверждаемого покрытия, нанесенного на металлическую подложку. Покрытие пригодно для контактирования с пищевыми продуктами и напитками. Состав термоотверждаемого покрытия содержит жидкий носитель, агент поперечной сшивки, а также, по меньшей мере, 60 мас.%, исходя из общего содержания смолистых твердых веществ, смолы на основе сложного сополиэфира. Температура стеклования

смолы составляет от 10°C до 50°C. Каркас смолы включает неслучайное распределение чередующихся жестких и мягких сегментов. Жесткие сегменты обеспечены олигомером или полимером сложного полиэфира, образованным из ингредиентов, включающих один или более полиолов и одну или более дикарбоновых кислот, а мягкие сегменты обеспечены алифатической дикарбоновой кислотой или эквивалентом дикислоты. Описан способ получения упаковочного покрытия. Технический результат - обеспечение состава покрытия на основе

R U 2 5 6 1 9 6 8

C 2

R U 2 5 6 1 9 6 8 C 2

R U 2 5 6 1 9 6 8 C 2

сложного сополиэфира, пригодного для контактирования с пищевыми продуктами. Покрытие проявляет необходимое равновесие

характеристик - гибкости, устойчивости к коррозии, стабильности, устойчивости к растрескиванию. 4 н. и 17 з.п. ф-лы, 6 табл., 6 пр.

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) RU⁽¹¹⁾ 2 561 968⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
C09D 167/00 (2006.01)
C09D 167/02 (2006.01)
C09D 167/08 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01)
B65D 25/14 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013118207/05, 14.10.2011

(24) Effective date for property rights:
14.10.2011

Priority:

(30) Convention priority:
15.10.2010 US 61/393,584

(43) Application published: 20.11.2014 Bull. № 32

(45) Date of publication: 10.09.2015 Bull. № 25

(85) Commencement of national phase: 15.05.2013

(86) PCT application:
US 2011/056376 (14.10.2011)

(87) PCT publication:
WO 2012/051540 (19.04.2012)

Mail address:
105215, Moskva, a/ja 26, N.A. Rybinoj

(72) Inventor(s):
PROUVOST Benoit (FR),
STENSON Paul (US)

(73) Proprietor(s):
VALSPAR SOURCING, INC. (US)

C2
9
6
1
9
6
8
2
5

RU

R
U
2
5
6
1
9
6
8

C
2

(54) COATING COMPOSITION BASED ON POLYESTER FOR APPLICATION TO METALLIC SUBSTRATES

(57) Abstract:

FIELD: packaging industry.

SUBSTANCE: coating is suitable for contacting with food products and beverages. The composition of the thermosetting coating comprises a liquid carrier, a crosslinking agent, and at least 60 wt %, based on total content of resin solids, the resins based on copolyester. The glass transition temperature of the resin is from 10°C to 50°C. The frame of the resin comprises non-random distribution of alternating hard and soft segments. The hard segments provided with oligomer or polymer of the polyester formed from ingredients

comprising one or more polyols and one or more dicarboxylic acids, and the soft segments are provided with aliphatic dicarboxylic acid or the diacid equivalent. The method of production of the packaging coating is described.

EFFECT: provision of the coating composition based on copolyester suitable for contacting with food products, the coating exhibits the necessary balance of flexibility, corrosion resistance, stability, resistance to cracking.

21 cl, 6 tbl, 6 ex

Перекрестная ссылка на родственные заявки

В данной заявке заявлен приоритет предварительной заявки США серийный номер 61/393,584, поданной Prouvost et al. 15 октября 2010 г. под названием «Состав покрытия на основе сложного полиэфира для нанесения на металлические подложки», которая включена в данную заявку полностью путем ссылки.

Уровень техники

Широкое разнообразие покрытий использовали для покрытия поверхностей контейнеров из двух элементов для пищевых продуктов и напитков. Такие контейнеры, в общем, покрывают при помощи «койлкоутинг» операций, т.е. плоский лист приемлемой металлической подложки (например, стальной или алюминиевой) покрывают приемлемым составом и отверждают и затем подложку с покрытием формируют в торец или корпус контейнера. Покрытие должно быть способно к высокоскоростному нанесению на подложку и обеспечивать необходимые свойства при отверждении для функционирования при данном целевом использовании. Например, покрытие должно быть безопасным для контакта с пищевыми продуктами; иметь превосходную адгезию к подложке; быть способным к вытягиванию во время стадии формирования; при использовании в качестве конечного покрытия, обеспечивать чистые кромки при открытии торца; быть устойчивым к окрашиванию и другим дефектам покрытия, таким как «растрескивание», «помутнение» и/или «образование пузьрей», и сопротивляться распаду в течение длительных периодов времени даже при воздействии жестких атмосферных условий. Предыдущие покрытия имели один или более таких недостатков.

Различные покрытия использовали как внутренние защитные покрытия контейнеров, включая эпокси-покрытия и покрытия на основе поливинилхлорида. Каждое из данных типов покрытий, однако, имеет потенциальные недостатки. Например, повторное использование материалов, содержащих поливинилхлорид или родственные галид-содержащие виниловые полимеры, может быть проблематичным. Также существует желание немного уменьшить или устраниć определенные эпокси-соединения, которые обычно используют для составления эпокси-покрытий для контакта с пищевыми продуктами.

Для рассмотрения указанных выше недостатков, промышленность упаковочных покрытий искала покрытия, основанные на альтернативных системах связывания, например системах смол на основе сложных полиэфиров. Было проблематичным, однако, составлять составы покрытий на основе сложного полиэфира, которые проявляют необходимое равновесие характеристик покрытия (например, гибкости, адгезии, устойчивости к коррозии, стабильности, устойчивости к растескиванию и т.д.). Например, типично находили компромисс между устойчивостью к коррозии и свойствами изготовления для таких покрытий.

Покрытия на основе сложного полиэфира, подходящие для контакта с пищевыми продуктами, которые проявили хорошие свойства изготовления и отсутствие растескивания, имели тенденцию быть слишком мягкими и проявляли неприемлемую устойчивость к коррозии. Наоборот, покрытия на основе сложного полиэфира, подходящие для контакта с пищевыми продуктами, которые проявили хорошую устойчивость к коррозии, типично проявляли плохую гибкость и неприемлемое растескивание при изготовлении.

То, что необходимо на рынке, является улучшенной системой связывания для использования в покрытиях, таких как, например, упаковочные покрытия. Такие упаковки, составы и способы их получения описаны и заявлены в данной заявке.

Сущность изобретения

В одном аспекте настоящее изобретение относится к составу покрытия, полезному во множестве применений покрытия. Состав покрытия предпочтительно содержит, по меньшей мере, пленкообразующее количество полимера сложного полиэфира, имеющей каркас, 5 предпочтительно в виде смолы на основе сложного сополиэфира, имеющей один или более мягких сегментов и один или более жестких сегментов, и более предпочтительно, по меньшей мере, два жестких сегмента. В предпочтительных осуществлениях полимер сложного полиэфира включает множество жестких сегментов и предпочтительно имеет температуру стеклования («Tg») от приблизительно 10°C до приблизительно 50°C, более предпочтительно от 10°C до 35°. Один или более жестких 10 сегментов предпочтительно имеют Tg от приблизительно 10°C до приблизительно 100°C.

В одном осуществлении полимер сложного полиэфира имеет следующую структуру:



где:

[HARD] независимо обозначает жесткий сегмент;

[SOFT] независимо обозначает мягкий сегмент;

каждый X, если присутствует, независимо представляет собой двухвалентную органическую группу;

каждый s независимо означает 0 или 1;

20 n означает, по меньшей мере, 1 (более предпочтительно, по меньшей мере, 2);

R¹, если присутствует, представляет собой реакционноспособную функциональную группу, органическую группу или мягкий сегмент, который может необязательно включать концевую реакционноспособную функциональную группу и может 25 необязательно быть связан с жестким сегментом посредством ступенчато образующейся связи;

R², если присутствует, представляет собой реакционноспособную функциональную группу, органическую группу или жесткий сегмент, который может необязательно включать концевую реакционноспособную функциональную группу; и

30 каждый r независимо означает 0 или 1.

В одном осуществлении полимер сложного полиэфира представляет собой смолу на основе сложного сополиэфира, имеющую Tg от 10°C до 50°C и включающую чередующиеся жесткие и мягкие сегменты. Смола на основе сложного сополиэфира предпочтительно представляет собой продукт реакции ингредиентов, включающих: (i) 35 олигомер или полимер сложного полиэфира (предпочтительно с гидроксил-концевой группой), имеющие Tg от 10°C до 100°C; и (ii) кислоту или поликислоту (предпочтительно дикислоту) или эквивалент (например, ангидрид, сложный эфир и т.п.). Предпочтительно, жесткие сегменты обеспечены ингредиентом (I,) и мягкие сегменты обеспечены ингредиентом (ii).

40 Предпочтительные составы покрытий в соответствии с настоящим изобретением по существу свободны от подвижного бисфенола A («BPA») и/или ароматических глицидилэфирных соединений, например диглицидиловых эфиров BPA («BADGE»), диглицидиловых эфиров бисфенола F («BFDGE») и эпокси новолаков (например, NOGE), и более предпочтительные составы также по существу свободны от связанного BPA и/ 45 или ароматических глицидилэфирных соединений.

Настоящее изобретение также обеспечивает изделия с покрытием, такие как, например, упаковочные изделия (например, контейнеры для пищевых продуктов и напитков или их часть). Предпочтительные упаковочные изделия включают контейнеры

«из двух элементов», сформированные, по меньшей мере, частично с использованием металлической подложки. Такие предпочтительные контейнеры типично содержат часть корпуса и часть торца, где, по меньшей мере, одна из частей корпуса и частей торца является металлической (например, алюминиевой или стальной) и их, по меньшей мере, одна основная поверхность покрыта составом покрытия в соответствии с настоящим изобретением.

Настоящее изобретение также обеспечивает способ, включающий стадии, на которых: обеспечивают состав покрытия в соответствии с настоящим изобретением, который предпочтительно является приемлемым для использования в качестве упаковочного

- 10 покрытия для контакта с пищевыми продуктами при приемлемом отверждении, и наносят состав покрытия, по меньшей мере, на часть плоской металлической подложки, приемлемой для применения при формировании контейнера для пищевых продуктов или напитков или его части. В предпочтительных осуществлениях данный способ используют с применением метода койлкоутинга. Например, катушку приемлемой
- 15 подложки (например, алюминиевого или стального листа металла) сначала покрывают составом покрытия в соответствии с настоящим изобретением на одной или обоих сторонах, отверждают (например, используя процесс спекания) и затем формируют отверженную подложку (например, путем штампованием или вытягивания) в контейнер для пищевых продуктов или напитков или его часть, такую как, например, торец
- 20 контейнера для напитков.

Настоящее изобретение также обеспечивает способ, включающий стадии, на которых: обеспечивают корпус и торец, при этом, по меньшей мере, один из торца и корпуса покрыт, по меньшей мере, с одной стороны составом покрытия в соответствии с настоящим изобретением; наполняют корпус продуктом (например, пищевым продуктом

- 25 или напитком); и присоединяют торец к корпусу.

Подробные описания одного или более осуществлений в соответствии с настоящим изобретением изложены в приведенном ниже описании. Другие признаки, объекты и преимущества в соответствии с настоящим изобретением будут очевидными из описания и формулы настоящего изобретения.

30 Избранные определения

Если не указано иное, следующие термины, как используют в данной заявке, имеют значения, представленные ниже.

Как используют в данной заявке, термин «органическая группа» означает углеводородную группу (с необязательными элементами, кроме углерода и водорода,

- 35 такими как кислород, азот, сера и кремний), которая классифицируется как алифатическая группа, циклическая группа или комбинация алифатических и циклических групп (например, алкарильная и аралкильная группы). Термин «алифатическая группа» означает насыщенную или ненасыщенную линейную или разветвленную углеводородную группу, которая может включать необязательные
- 40 элементы, кроме углерода и водорода. Этот термин используется для обозначения алкильной, алкенильной и алкинильной групп, например. Термин «циклическая группа» означает замкнутую кольцевую углеводородную группу, которая классифицируется как циклоалифатическая группа или ароматическая группа, каждая из которых может включать гетероатомы. Термин циклоалифатическая группа означает органическую
- 45 группу, которая содержит кольцо, которая не является ароматической группой.

Группа, которая может быть одинаковой или разной, упоминается как «независимая» в отношении чего-либо. Замещение ожидается в органических группах соединений в соответствии с настоящим изобретением. В качестве средства упрощения обсуждения

и указания определенной терминологии, используемой в данной заявке, термины «группа» и «фрагмент» используются для различения химических соединений, которые позволяют замещения или которые могут быть замещены, и тех, которые не позволяют или не могут быть таким образом замещены. Таким образом, если термин «группа»

- 5 используют для описания химического заместителя, описанный химический материал включает незамещенную группу и такую группу с атомами O, N, Si или S, например, в цепи (как в аллокси группе), а также карбонильные группы или другое традиционное замещение. Если термин «фрагмент» используют для описания химического соединения или заместителя, только незамещенный химический материал предназначен для
- 10 включения. Например, выражение «алкильная группа» включает не только чистые с открытой цепью насыщенные углеводородные алкильные заместители, такие как метил, этил, пропил, трет-бутил и т.п., а также алкильные заместители, имеющие дополнительные заместители, известные из уровня техники, такие как гидрокси, аллокси, алкилсульфонил, атомы галогена, циано, нитро, амино, карбоксил и т.д. Таким образом,
- 15 «алкильная группа» включает эфирные группы, галоалкилы, нитроалкилы, карбоксиалкилы, гидроксиалкилы, сульфоалкилы и т.д. С другой стороны, выражение «алкильный фрагмент» ограничено включением только чистых с открытой цепью насыщенных углеводородных алкильных заместителей, например метила, этила, пропила, трет-бутила и т.п. Как используют в данной заявке, термин «группа»
- 20 предназначен для указания как конкретного фрагмента, так и для указания более широкого класса замещенных и незамещенных структур, которые охватывают данный фрагмент.

Термин «по существу свободен от» конкретного подвижного соединения означает, что составы в соответствии с настоящим изобретением содержат менее чем 100 частей

- 25 на миллион (ppm) указанного подвижного соединения. Термин «в значительной степени свободен от» конкретного подвижного соединения означает, что составы в соответствии с настоящим изобретением содержат менее чем 10 ppm указанного подвижного соединения. Термин «в значительной степени полностью свободен от» конкретного подвижного соединения означает, что составы в соответствии с настоящим изобретением
- 30 содержат менее чем 1 ppm указанного подвижного соединения. Термин «полностью свободен от» конкретного подвижного соединения означает, что составы в соответствии с настоящим изобретением содержат менее чем 20 частей на миллиард (ppb) указанного подвижного соединения.

Термин «подвижный» означает, что соединение может быть экстрагировано из

- 35 отверженного покрытия при подвергании покрытия (тиpicно $\sim 1 \text{ мг}/\text{см}^2$ ($6,5 \text{ мг}/\text{дюйм}^2$) толщиной) воздействию тестовой среды для некоторого определенного набора условий, в зависимости от целевого использования. Примером таких тестовых условий является воздействие на отверженное покрытие ацетонитрила ВЭЖХ-степени в течение 24 часов при 25°C . Если указанные выше выражения используют без термина «подвижный»
- 40 (например, «по существу свободен от XYZ соединения»), то составы в соответствии с настоящим изобретением содержат менее чем указанное выше количество соединения, независимо от того, является ли соединение подвижным в покрытии или связанным с компонентом покрытия.

Термин «агент поперечной сшивки» относится к молекуле, способной образовывать ковалентную связь между полимерами или между двумя различными областями того же самого полимера.

Термин «диспергируемый в воде» в контексте диспергируемого в воде полимера означает, что полимер может быть смешан с водой (или водным носителем) с

образованием стабильной смеси. Например, смесь, которая разделяется на несмешивающие слои после хранения в течение 1 недели при 120°F (48,9°C) не является стабильной смесью. Термин «диспергируемый в воде» предназначен для включения термина «растворимый в воде». Иными словами, посредством определения, 5 водорастворимый полимер также рассматриваются как диспергируемый в воде полимер.

Термин «дисперсия» в контексте диспергируемого полимера относится к смеси диспергируемого полимера и носителя. Термин «дисперсия» предназначен для включения термина «раствор».

Если не указано иное, ссылка на «(мет)акрилатное» соединение (если «мет» взято в 10 скобки) предназначена для включения как акрилатных, так и метакрилатных соединений.

Термин «поликарбоновая кислота» включает как поликарбоновые кислоты, так и их ангидридные или этерифицированные варианты.

Термин «на» при использовании в контексте покрытия, нанесенного на поверхность или подложку, включает покрытия, нанесенные непосредственно или опосредованно 15 на поверхность или подложку. Таким образом, например, покрытие, нанесенное на грунтовочный слой, который покрывает подложку, составляет покрытие, нанесенное на подложку.

Если не указано иное, термин «полимер» включает как гомополимеры, так и 20 сополимеры (т.е. полимеры из двух или более различных мономеров). Аналогичным образом, если не указано иное, использование термина, указывающего на класс полимеров, такой как, например, «сложный эфир», предназначено для включения как гомополимеров, так и сополимеров (например, полимеров сложных сополиэфиров).

Термины «ненасыщенный» или «ненасыщенность» при использовании в контексте соединения относятся к соединению, которое включает, по меньшей мере, одну 25 неарomaticескую двойную связь, типично двойную связь углерод-углерод.

Термин «содержит» и его варианты не имеют ограничивающего значения, там где данные термины появляются в описании и формуле настоящего изобретения.

Термины «предпочтительный» и «предпочтительно» относятся к осуществлениям 30 настоящего изобретения, которые могут предоставлять определенные преимущества, в определенных условиях. Однако другие осуществления могут быть также предпочтительными, при тех же самых или других условиях. Дополнительно, указание одного или более предпочтительных осуществлений не подразумевает, что другие осуществления не являются полезными и не предназначены для исключения других осуществлений из объема настоящего изобретения.

Как используют в данной заявке, формы единственного числа и выражение «по 35 меньшей мере, один» и «один и более» используют как взаимозаменяемые. Таким образом, например, состав покрытия, который содержит «добавку», может быть интерпретирован как обозначающий, что состав покрытия содержит «одну или более» добавок.

Также в данной заявке указания численных диапазонов по их конечным точкам 40 включают все числа, которые подпадают под данный диапазон (например, от 1 до 5 включает 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5 и т.д.). Дополнительно, описание диапазона предназначено для того, чтобы быть конкретным описанием всех поддиапазонов, включенных в более широкий диапазон (например, 1-5 описывает 1-4, 1,5-4,5, 1-2 и т.д.).

45 Подробное описание

Настоящее изобретение относится к полимеру сложного полиэфира, который в 46 предпочтительных осуществлениях представляет собой сополимер сложного полиэфира, имеющий один или более жестких сегментов и один или более мягких сегментов.

Полимер сложного полиэфира особенно полезен в качестве связующего полимера в kleюющих покрытиях для использования в упаковочных изделиях, таких как, например, металлические контейнеры для пищевых продуктов или напитков. Таким образом, настояще изобретение также относится к составу покрытия, который предпочтительно 5 содержит, по меньшей мере, пленкообразующее количество полимера сложного полиэфира в соответствии с настоящим изобретением. Типично, состав покрытия дополнительно содержит один или более необязательных жидких носителей и один или более необязательных ингредиентов, таких как агент поперечной сшивки, катализатор, пигмент и т.д.

10 Предпочтительные составы в соответствии с настоящим изобретением, по существу, свободны от подвижного бисфенола A (BPA) и ароматических глицидилэфирных соединений (например, диглицидиловый эфир BPA (BADGE), диглицидиловый эфир бисфенола F (BFDGE), и эпокси новолаки), более предпочтительно в значительной степени свободны от подвижного BPA и ароматических глицидилэфирных соединений, 15 даже более предпочтительно в значительной степени полностью свободны от подвижного BPA и ароматических глицидилэфирных соединений и наиболее предпочтительно полностью свободны от подвижного BPA и ароматических глицидилэфирных соединений. Состав покрытия также более предпочтительно по существу свободен от связанного BPA и ароматических глицидилэфирных соединений, 20 более предпочтительно в значительной степени свободен от связанного BPA и ароматических глицидилэфирных соединений, даже более предпочтительно в значительной степени полностью свободен от связанного BPA и ароматических глицидилэфирных соединений и наиболее предпочтительно полностью свободен от связанного BPA и ароматических глицидилэфирных соединений.

25 Полимеры сложного полиэфира в соответствии с настоящим изобретением, типично, образованы из реагентов, которые включают одну или более поликислотных молекул и одну или более полиольных молекул. В ходе различных обсуждений методов и реагентов реакций сложных полиэфиров, включенных в данную заявку, следует понимать, что в синтезе сложных полиэфиров, указанные кислоты могут быть в виде 30 карбоновых кислот, ангидридов, сложных эфиров (например, алкильных сложных эфиров) или эквивалентных форм. Некоторые характерные примеры поликислот и полиолов, полезных в получении сложных эфиров, приведены ниже.

35 Приемлемые поликислоты включают адипиновую, азелаиновую, циклогексан дикарбоновую, фумаровую, изофталевую, малеиновую, фталевую, себациновую, янтарную, терефталевую кислоты, их ангидриды и сложноэфирные варианты, и их смеси.

40 Приемлемые полиольные молекулы включают этиленгликоль, пропиленгликоль, бутиленгликоль, неопентилгликоль («NPG», хотя NPG не является предпочтительным в некоторых осуществлениях), циклогександиол, циклогександиметанол, гександиол, замещенные пропандиолы (например, 2-метил, 1,3-пропандиол), замещенные 45 бутандиолы, замещенные пентандиолы, замещенные гександиолы, метилолциклолканы (например, диметилолциклогексан, изосорбид и т.д.), диэтиленгликоль и триолы, и их смеси.

Температура стеклования («Tg») полимера сложного полиэфира может варьироваться 45 в зависимости от различных факторов, включая, например, требования к производительности при использовании по целевому назначению. В некоторых определенных целевых использованиях, таких как покрытия контейнеров для пищевых продуктов или напитков, и торцы контейнеров для напитков, в частности (например,

клепаные торцы контейнеров для пива или содовой), состав покрытия предпочтительно проявляет как хорошую гибкость (например, хорошее изготовление штампованных или вытянутых изделий), так и хорошую устойчивость к коррозии (например, приемлемые уровни автоклавного сопротивления). В таких предпочтительных

5 осуществлениях полимер сложного полиэфира проявляет T_g , по меньшей мере, приблизительно 10°C, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 15°C и даже более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 20°C.

Предпочтительно, полимер сложного полиэфира проявляет T_g менее чем приблизительно 50°C, более предпочтительно менее чем приблизительно 35°C и даже

10 более предпочтительно менее чем приблизительно 30°C. В одном осуществлении полимер сложного полиэфира имеет T_g от приблизительно 10°C до приблизительно 35°C.

Протокол, полезный для измерения T_g полимера сложного полиэфира посредством дифференциальной сканирующей калориметрии, представлен в Разделе Тестовые Методы.

15 Полимер сложного полиэфира в соответствии с настоящим изобретением может быть линейным полимером или разветвленным полимером. Полимеры, которые главным образом являются линейными, предпочтительны в данной заявке.

При желании, полимер сложного полиэфира в соответствии с настоящим изобретением может включать одну или более ступенчато образующихся связей, 20 отличных от сложноэфирных связей. Примеры таких связей включают амидную, карбонат-сложноэфирную, сложноэфирную, простую эфирную, мочевинную, уретановую или их комбинации. В одном осуществлении полимер сложного полиэфира не содержит никаких связей (например, конденсационных связей), отличных от сложноэфирных связей.

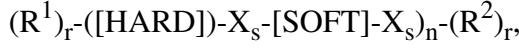
25 В предпочтительных осуществлениях каркас полимера сложного полиэфира включает как один или более жестких сегментов, так и один или более мягких сегментов. Более предпочтительно, каркас включает множество жестких сегментов (т.е. ≥ 2 , ≥ 3 , ≥ 4 и т.д.) в комбинации с, по меньшей мере, одним мягким сегментом (например, ≥ 1 , ≥ 2 , ≥ 3 и т.д.). Не имея намерения быть связанными какой-либо теорией, полагают, что жесткие 30 сегменты полимера сложного полиэфира делают вклад в превосходную устойчивость к коррозии покрытий, контактирующих с пищевыми продуктами, составленных с использованием полимера сложного полиэфира, включенных в процессы автоклавирования контейнеров для пищевых продуктов или напитков при повышенной температуре и давлении во время контактирования с коррозионными пищевыми 35 продуктами или напитками. Один или более мягких сегментов, как полагают, придают эластичность таким покрытиям и облегчают изготовление.

В определенных предпочтительных осуществлениях состав покрытия в соответствии с настоящим изобретением может быть нанесен на плоскую планарную металлическую подложку (например, алюминиевую или стальную катушку) перед изготовлением 40 металлической подложки с покрытием (например, посредством штампования) в изделие, такое как клепанный торец контейнера для напитков. Состав покрытия в соответствии с настоящим изобретением проявляет превосходное изготовление (например, гибкость для штамповки торца контейнеров для напитков и крайних контуров, связанных с ним) в такой области применения, в то же время проявляя превосходную адгезию, 45 устойчивость к коррозии и стерилизуемость.

Жесткие и мягкие сегменты предпочтительно распределены по каркасу сложного полиэфира, предпочтительно неслучайным распределением. В предпочтительных осуществлениях полимер сложного полиэфира имеет каркас, содержащий чередующуюся

последовательность жестких и мягких сегментов. В таких осуществлениях чередующуюся жесткие и мягкие сегменты типично связаны друг с другом посредством ступенчато образующихся связей, более типично конденсационных связей, таких как сложноэфирные связи. Репрезентативный пример такого чередующегося полимера представлен ниже

⁵ в Формуле I:



где:

[HARD] независимо обозначает жесткий сегмент в соответствии с настоящим изобретением;

¹⁰ [SOFT] независимо обозначает мягкий сегмент в соответствии с настоящим изобретением;

каждый X, если присутствует, независимо представляет собой двухвалентную органическую группу и более предпочтительно ступенчато образующуюся связь, такую как, например, конденсационная связь;

¹⁵ каждый s независимо означает 0 или 1, более предпочтительно 1; n означает 1 или более, более предпочтительно от 1 до 15;

R¹, если присутствует, представляет собой реакционноспособную функциональную группу (например, -OH, -COOH и т.д.), органическую группу или мягкий сегмент, ²⁰ который может необязательно включать концевую реакционноспособную функциональную группу;

²⁵ R², если присутствует, представляет собой реакционноспособную функциональную группу (например, -OH, -COOH и т.д.), органическую группу или жесткий сегмент, который может необязательно включать концевую реакционноспособную функциональную группу и может необязательно быть связан с жестким сегментом посредством двухвалентной связи (типично ступенчато образующейся связи); и

каждый r независимо означает 0 или 1.

В одном осуществлении n означает, по меньшей мере, 2; каждый s означает 1; каждый X представляет собой сложноэфирную связь; каждый r означает 1; R¹ представляет собой реакционноспособную функциональную группу, более предпочтительно гидроксильную группу; и R² представляет собой жесткий сегмент с концевой реакционноспособной функциональной группой, предпочтительно R² представляет собой жесткий сегмент с гидроксильной концевой группой.

³⁵ В некоторых осуществлениях полимер сложного полиэфира в соответствии с настоящим изобретением оканчивается на каждом конце жестким сегментом, более предпочтительно жестким сегментом, имеющим концевую реакционноспособную функциональную группу, и даже более предпочтительно жестким сегментом с гидроксильной концевой группой.

⁴⁰ В предпочтительных осуществлениях соотношение, на основе массы, жестких и мягких сегментов в полимере сложного полиэфира составляет в среднем от 1:1 до 50:1, более предпочтительно от 8:1 до 20:1, и даже более предпочтительно от 10:1 до 15:1 (жесткие сегменты : мягкие сегменты).

⁴⁵ Полимер сложного полиэфира может включать любое количество жестких и мягких сегментов. В предпочтительных осуществлениях полимер сложного полиэфира включает, в среднем, от 1 до 35, более предпочтительно от 2 до 20, и даже более предпочтительно от 4 до 10 каждого из жестких и мягких сегментов. В предпочтительных осуществлениях полимер сложного полиэфира включает, в среднем, w мягких сегментов (где «w»

представляет собой среднее количество мягких сегментов) и w+1 жестких сегментов (например, если w представляет собой 3, то w+1 представляет собой 4).

Полимер сложного полиэфира в соответствии с настоящим изобретением может включать один или более необязательных каркасных сегментов (например, мономерных,

- 5 олигомерных или полимерных сегментов), отличных от жестких или мягких сегментов. Такие необязательные сегменты могут быть мономерными, олигомерными и/или полимерными сегментами. В некоторых осуществлениях, однако, жесткие и мягкие сегменты составляют по существу весь, или даже весь, полимер сложного полиэфира на основе массы. В таких осуществлениях жесткие и мягкие сегменты предпочтительно 10 составляют, по меньшей мере, 75 массовых процентов («мас.%»), по меньшей мере, 90 мас.%, по меньшей мере, 99 мас.% или 100 мас.% полимера сложного полиэфира в соответствии с настоящим изобретением. Указанные выше массовые проценты включают любые связующие группы (например, сложноэфирные связи), связывающие жесткие и мягкие сегменты, которые образуются посредством реакции комплементарных 15 реакционноспособных функциональных групп (например, гидроксильной и карбоксильной групп), которые присутствуют в жестких и мягких сегментах реагентов предшественников.

Один или более жестких сегментов полимера сложного полиэфира представляют собой предпочтительно олигомерный или полимерный сегмент и более предпочтительно 20 олигомерный или полимерный сегмент сложного полиэфира или их комбинацию.

- Жесткий сегмент предпочтительно имеет среднечисленную молекулярную массу (Mn), по меньшей мере, 500. В предпочтительных осуществлениях один или более жестких сегментов проявляет Tg, по меньшей мере, 10°C, более предпочтительно, по меньшей мере, 15°C, и даже более предпочтительно, по меньшей мере, 20°C. Предпочтительно, 25 один или более жестких сегментов проявляет Tg менее чем приблизительно 100°C, более предпочтительно менее чем 80°C, и даже более предпочтительно менее чем 70°C. В особо предпочтительном осуществлении жесткий сегмент имеет Tg от 20°C до 40°C. Под Tg жесткого сегмента подразумевают Tg выделенного компонента жесткого сегмента. Протокол, полезный для измерения Tg жесткого сегмента посредством 30 дифференциальной сканирующей калориметрии, представлен в Разделе Тестовые Методы.

Один или более жестких сегментов предпочтительно включают соответствующее количество одной или более из следующих циклических групп: ароматических групп (например, арильных групп, гетероарильных групп или их комбинации), насыщенных

- 35 или ненасыщенных моноциклических алициклических групп, насыщенных или ненасыщенных полициклических групп (например, бициклических групп или трициклических или высших полициклических групп), которые могут включать любую комбинацию ароматических и/или алициклических групп, или их комбинацию. Примеры приемлемых соединений для включения циклических групп в жесткие сегменты 40 включают циклогексан дикарбоновую кислоту, циклогександиметанол, нафталин дикарбоновую кислоту, дифенил дикарбоновую кислоту, изотерефталевую кислоту, надиевый ангидрид, терефталевую кислоту, орто-фталевый ангидрид, изосорбид, трициклодекандиметанол, диметилолциклоалканы, их комбинации и варианты (например, карбоновые, этерифицированные или ангидридные варианты) или их 45 производные. Изотерефталевая кислота и терефталевая кислота являются предпочтительными мономерами, содержащими циклические группы для использования в формировании одного или более жестких сегментов.

В некоторых осуществлениях полимер содержит, по меньшей мере, один жесткий

сегмент, где циклические группы, и более предпочтительно ароматические группы, составляют, по меньшей мере, 20 мас.%, более предпочтительно, по меньшей мере, 40 мас.%, даже более предпочтительно, по меньшей мере, 45 мас.%, и оптимально, по меньшей мере, 50 мас.% жесткого сегмента. Верхняя концентрация циклических групп

- 5 в жестких сегментах конкретно не ограничена, но предпочтительно количество таких групп сконфигурировано таким образом, что Tg жесткого сегмента не превышает Tg в предварительно обсужденных диапазонах. Общее количество циклических групп в жестком сегменте будет типично составлять менее чем 100 мас.%, более предпочтительно менее чем приблизительно 90 мас.%, и даже более предпочтительно менее чем 80 мас.%
- 10 жесткого сегмента. Указанные выше массовые проценты выражают в терминах общего количества мономера, содержащего циклические группы, присутствующего в жестком сегменте. В некоторых осуществлениях все или по существу все из одного или более жестких сегментов, присутствующих в полимере сложного полиэфира, включают количество циклических групп, подпадающих под указанные выше массовые проценты.

- 15 В определенных предпочтительных осуществлениях жесткие сегменты формируют с использованием одного или более ароматических мономеров, более предпочтительно одной или более ароматических поликислот или ангидридов, где ароматические дикислоты или ангидриды являются особо предпочтительными. Предпочтительные ароматические дикислоты или ангидриды включают орто-фталевый ангидрид,
- 20 изофталевую кислоту, терефталевую кислоту, а также их смеси или производные.

- В некоторых осуществлениях один или более полиолов также могут быть включены в жесткие сегменты, чтобы влиять на Tg так, что она является приемлемо высокой, чтобы находиться в пределах желаемого диапазона Tg. Предпочтительные такие полиолы включают метилпропандиол (т.е. МРдиол), неопентил гликоль, трициклодекан 25 диметанол, изосорбид и их комбинации или их производные. В данном предпочтительном осуществлении жесткий сегмент образуется из ингредиентов, включая один или более таких полиолов в комбинации с одним или более ароматическими мономерами (более предпочтительно одной или более ароматическими дикислотами или ангидридами).

- 30 Жесткие сегменты могут включать заместители (каркасные или подвешенные), выбранные из, например, атомов кислорода, атомов азота, атомов фосфора, атомов серы, атомов кремния или групп, содержащих любые из указанных выше атомов в комбинации с одним или более атомами.

- Жесткие сегменты могут быть любого приемлемого размера. Предпочтительно, 35 жесткие сегменты имеют Mn, по меньшей мере, 500, более предпочтительно, по меньшей мере, 750, и даже более предпочтительно, по меньшей мере, 1000. Хотя наибольшая молекулярная масса жестких сегментов не особо ограничена, в некоторых осуществлениях жесткие сегменты проявляют Mn менее чем приблизительно 10000, более предпочтительно менее, чем приблизительно 8000, и даже более предпочтительно 40 менее чем приблизительно 5000.

- В предпочтительных осуществлениях жесткие сегменты составляют, по меньшей мере, 55 мас.%, более предпочтительно, по меньшей мере, 65 мас.%, и даже более предпочтительно, по меньшей мере, 75 мас.% полимера сложного полиэфира. В некоторых осуществлениях, жесткие сегменты составляют менее чем приблизительно 45 98 мас.%, более типично менее чем приблизительно 95 мас.% и даже более типично менее чем приблизительно 92 мас.% полимера сложного полиэфира. Указанные выше массовые проценты относятся к нелетучей массе ингредиентов, использованных для получения одного или более жестких сегментов относительно к общей нелетучей массе

ингредиентов, используемых для получения полимера сложного полиэфира.

Один или более мягких сегментов могут быть любой приемлемой длины сегмента и могут быть полимерными сегментами, олигомерными сегментами, мономерными сегментами или их комбинацией. Если один или более мягких сегментов являются

5 полимерными и/или олигомерными сегментами, сегменты сложного полиэфира являются предпочтительными. Мягкие сегменты предпочтительно, по меньшей мере, по существу алифатические и более предпочтительно полностью алифатические (т.е. не включают любые ароматические группы). В то же время мягкий сегмент может включать одну или более циклических групп (например, поскольку желательные свойства полимера 10 сохраняются), в некоторых осуществлениях мягкий сегмент является линейным цепочечным сегментом, который не содержит какие-либо ароматические группы и более предпочтительно не содержит какие-либо циклические группы.

В предпочтительных осуществлениях мягкий сегмент представляет собой органическую группу, включающую, по меньшей мере, 4 атома углерода и более 15 предпочтительно, по меньшей мере, 6 атомов углерода. Мягкий сегмент может содержать заместители (каркасные или подвешенные), выбранные из, например, атомов кислорода, атомов азота, атомов фосфора, атомов серы, атомов кремния или групп, содержащих любые из указанных выше атомов в комбинации с одним или более атомом. В данном предпочтительном осуществлении мягкий сегмент представляет собой 20 органическую группу, более предпочтительно двухвалентную углеводородную группу или фрагмент, содержащую от 4 до 60 атомов углерода и более предпочтительно от 6 до 36 атомов углерода. В таких осуществлениях мягкий сегмент типично получают из реактива, содержащего (i) от 4 до 60 атомов углерода и (ii) по меньшей мере, одну, и более предпочтительно две или более, реакционноспособных групп, способных 25 участвовать в ступенчатой реакции (более предпочтительно реакции конденсации, например, реакции конденсации с образованием сложного эфира). Предпочтительные реакционноспособные группы включают карбоновые группы, ангидридные группы, группы сложного полиэфира и гидроксильные группы, с карбоксильными группами, являющимися в данной заявке предпочтительными.

30 В некоторых осуществлениях мягкий сегмент получают из соединения, имеющего структуру $R^3-(CR^4)_t-R^3$, где: каждый R^3 независимо представляет собой реакционноспособную группу, способную участвовать в ступенчатой реакции, такую как любая из предпочтительных реакционноспособных групп, которые обсуждены выше; t означает, по меньшей мере, 2, более предпочтительно от 4 до 60, даже более 35 предпочтительно от 6 до 36, и оптимально от 8 до 36; и каждый R^4 независимо представляет собой водород, галоген или органическую группу. В одном таком осуществлении каждый R^4 представляет собой водород и каждый R^3 представляет собой карбоксильную группу или ее эквивалент.

40 В предпочтительном осуществлении мягкий сегмент получают из алифатического реагента с карбоксильной или с гидроксильной концевой группой. В некоторых осуществлениях, цепь, связывающая концевые гидроксильные или карбоксильные концевые группы, представляет собой углеводородную цепь, которая не включает какие-либо каркасные гетероатомы.

45 В некоторых осуществлениях, таких как, когда Mn мягкого сегмента низкая, может быть невозможно определить Tg, соответствующую мягкому сегменту. Однако поскольку измеренная Tg полимера имеет тенденцию к увеличению при возрастании молекулярной массы, если непосредственное измерение Tg одного или более мягких

сегментов не представляется возможным, информация о влиянии одного или более мягких сегментов на Tg может быть подобрана путем сравнения Tg одного или более жестких сегментов с общей Tg полимера сложного полиэфира. Материал или материалы, используемые для получения одного или более мягких сегментов, предпочтительно

5 выбирают таким образом, чтобы один или более мягких сегментов способствовали (i) понижению общей Tg для полимера сложного полиэфира (например, по сравнению с полимером сложного полиэфира аналогичной молекулярной массы, не содержащим один или более мягких сегментов) и/или (ii) повышению свойств изготовления (например, гибкости) для состава покрытия, составленного при помощи полимера сложного

10 полиэфира. Примеры материалов для использования в формировании мягкого сегмента (в чистом виде или в комбинации с одним или более сомономерами) включают адипиновую кислоту; азелаиновую кислоту; материалы на основе жирных кислот, такие как димеры жирных кислот или димер жирных диолов (например, полученные гидрогенизацией соответствующего диола); себациновую кислоту; янтарную кислоту;

15 глутаровую кислоту, их производные или вариант, или их смесь. В некоторых осуществлениях мягкий сегмент получают из одного из вышеуказанных мономеров без использования дополнительного сомономера. Если мягкий сегмент представляет собой олигомер или полимер сложного полиэфира, то указанные выше мономеры могут быть использованы в комбинации с одним или более приемлемыми сомономерами

20 для получения мягкого сегмента.

Мягкий сегмент типично прикреплен к, по меньшей мере, одному концу и более предпочтительно обоим концам, другой части или частям полимера. В то время как мягкий сегмент может быть прикреплен к сегменту полимера сложного полиэфира, отличного от жесткого сегмента, типично мягкий сегмент прикреплен на одном или

25 обоих концах жесткого сегмента или сегментов посредством связующей группы. Хотя и не является предпочтительным в данной заявке, рассматривают, что мягкий сегмент может представлять собой каркасную концевую группу. Типично, мягкий сегмент прикреплен на одном или обоих концах в другой части или частях полимера посредством ступенчато образующейся связи, такой как, например, конденсационная связь. Примеры

30 ступенчато образующихся связей включают амидную, карбонат-сложноэфирную, сложноэфирную, эфирную, мочевинную или уретановую связь, где сложноэфирные связи являются предпочтительными. В предпочтительном осуществлении полимер сложного полиэфира в соответствии с настоящим изобретением включает, по меньшей мере, один каркасный мягкий сегмент, прикрепленный на каждом конце посредством

35 сложноэфирной связи к паре жестких сегментов.

Полимер сложного полиэфира в соответствии с настоящим изобретением может быть образован при помощи любого приемлемого способа. Например, следующие способы могут быть использованы в различных осуществлениях:

- Предварительно сформированный жесткий сегмент подвергают взаимодействию
- 40 с предварительно сформированным мягким сегментом для формирования полимера сложного полиэфира.
- Мягкий сегмент сформирован *in situ* в присутствии предварительно сформированного жесткого сегмента.
- Жесткий сегмент сформирован *in situ* в присутствии предварительно
- 45 сформированного мягкого сегмента.

Предпочтительный в данной заявке способ формирования полимера сложного полиэфира в соответствии с настоящим изобретением состоит в реакции с олигомером или полимером сложного полиэфира с гидроксил-концевой группой, включающим

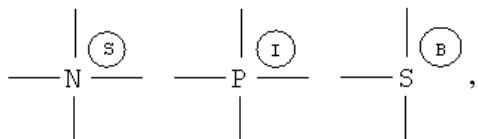
жесткий сегмент с поликарбоновой кислотой (предпочтительно дикарбоновой кислотой или эквивалентом), содержащим мягкий сегмент.

Предпочтительные сложные полиэфиры для использования в осуществлениях покрытия на основе растворителя в соответствии с настоящим изобретением имеют кислотное число ниже приблизительно 10, более предпочтительно нижеприблизительно 5 и наиболее предпочтительно приблизительно 4. Кислотное число (как используют в ссылке на данные составы) представляет собой количество миллиграмм гидроксида калия, необходимого для нейтрализации одного грамма твердого поликислотного полимера. Кислотное число ангидрид-содержащего полимера определяют путем первоначального гидролиза ангидрид-содержащего полимера с получением соответствующего поликислотного полимера. Кислотное число затем определяют таким же образом, что и для поликислотного полимера.

Предпочтительные сложные полиэфиры для использования в настоящем изобретении имеют гидроксильное число (ОН число) ниже приблизительно 50, более предпочтительно ниже приблизительно 40. Типично, полимер сложного полиэфира будет иметь гидроксильное число, по меньшей мере, 10, более предпочтительно, по меньшей мере, 20. Гидроксильное число гидроксил-содержащего полимера в соответствии с настоящим изобретением определяют путем: (i) этерификации полимера с уксусным ангидридом и пиридином с получением этерифицированного полимера и уксусной кислоты; и (ii) последующей нейтрализации уксусной кислоты гидроксидом калия. Единицы выражаются аналогичным образом, чтобы кислотное число, т.е. количество миллиграмм гидроксида калия, необходимое для нейтрализации уксусной кислоты, сформировано, как описано выше, на один грамм гидроксил-содержащего полимера.

Если диспергируемость в воде желательна, то полимер сложного полиэфира в соответствии с настоящим изобретением может содержать приемлемое количество содержащих соль и/или солеобразующих групп для облегчения получения водной дисперсии или раствора. Приемлемые солеобразующие группы могут включать нейтрализуемые группы, такие как кислотные или основные группы. По меньшей мере, часть солеобразующих групп может быть нейтрализована с образованием солевых групп, полезных для диспергирования полимера сложного полиэфира в водном носителе. Кислотная или основная солеобразующие группы могут быть введены в полимер сложного полиэфира любым приемлемым способом.

35 Неограничивающие примеры анионных солевых групп включают нейтрализованные кислотные или ангидридные группы, сульфатные группы ($-\text{OSO}_3^-$), фосфатные группы ($-\text{OPO}_3^-$), сульфонатные группы ($-\text{SO}_2\text{O}^-$), фосфинатные группы ($-\text{POO}^-$), фосфонатные группы ($-\text{PO}_3^-$) и их комбинации. Неограничивающие примеры приемлемых катионных солевых групп включают:



(со ссылкой на, соответственно, как на четвертичные аммониевые группы, четвертичные фосфониевые группы и третичные сульфатные группы) и их комбинации. Неионные диспергирующиеся в воде группы (например, гидрофильные группы, такие как этиленоксидные группы) также могут быть использованы. Соединения для введения вышеупомянутых групп в полимеры известны в данной области техники.

В некоторых осуществлениях диспергируемый в воде полимер сложного полиэфира получают за счет включения достаточного количества группы карбоновой кислоты в полимер. Примеры приемлемых материалов для включения таких групп в полимер включают полиангидриды, такие как тетрагидрофталевый ангидрид, пиromеллитовый ангидрид, ангидрид янтарной кислоты, trimellитовый ангидрид («ТМА») и их смеси. Карбоново-функциональный олигомер или полимер сложного полиэфира, по меньшей мере, частично нейтрализован (например, с использованием основания, такого как амин) для получения водной дисперсии.

В некоторых осуществлениях предполагается, что диспергируемость в воде может

- 5 быть обеспечена за счет использования кислотных функциональных этиленненасыщенных мономеров, которые были привиты на сложный полимер (например, путем включения ненасыщенного мономера в сложный полимер, такого как малеиновый ангидрид) с образованием акрилового сополимера сложного полимера, при этом приемлемое количество кислотно-функциональных групп нейтрализуют
- 10 основанием (таким как, например, третичный амин) с получением солевых групп. См. например, патентную заявку США №20050196629, где приведены примеры таких методов.

В некоторых осуществлениях полимер сложного полимера (и предпочтительно состав покрытия), по меньшей мере, по существу «свободен от эпокси», более

- 20 предпочтительно «свободен от эпокси». Термин «свободен от эпокси», при использовании в данной заявке в контексте полимера, относится к полимеру, который не включает каких-либо «эпокси каркасных сегментов» (т.е. сегментов, полученных в результате реакции эпокси группы и группы, реагирующей с эпокси группой). Таким образом, например, полимер, имеющий каркасные сегменты, которые являются
- 25 продуктом реакции бисфенола (например, бисфенола A, бисфенола F, бисфенола S, 4,4'-дигидрокси бисфенола и т.д.) и галогидрина (например, эпихлоргидрина) не будет рассматриваться как свободный от эпокси. Однако виниловый полимер, полученный из виниловых мономеров и/или олигомеров, которые включают эпокси фрагмент (например, глицидилиметакрилат), будет рассмотрен как свободный от эпокси, потому
- 30 что виниловый полимер может быть свободным от эпокси каркасных сегментов.

В некоторых осуществлениях полимер сложного полимера в соответствии с настоящим изобретением является «свободным от ПВХ» и предпочтительно состав покрытия также «свободный от ПВХ». То есть каждый состав предпочтительно содержит менее чем 2 мас.% винилхлоридных материалов, более предпочтительно

- 35 менее чем 0,5 мас.% винилхлоридных материалов, и даже более предпочтительно менее чем 1 ppm винилхлоридных материалов.

Предпочтительные составы покрытий содержат, по меньшей мере, приблизительно 60 мас.%, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 65 мас.%, и даже более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 70 мас.% полимера сложного

- 40 полимера в соответствии с настоящим изобретением. Предпочтительные составы покрытий содержат до приблизительно 100 мас.%, более предпочтительно до приблизительно 95 мас.%, и даже более предпочтительно до приблизительно 80 мас.% полимера сложного полимера в соответствии с настоящим изобретением. Такие массовые проценты основаны общей массе смолистых твердых веществ, присутствующих
- 45 в составе покрытия.

В соответствии с настоящим изобретением состав покрытия дополнительно содержит смолу поперечной сшивки в предпочтительных осуществлениях. Например, любая из хорошо известных реагирующих с гидроксилом отверждающих смол может быть

использована. Выбор конкретных агентов поперечной сшивки типично зависит от конкретного продукта, который составляют. Неограничивающие примеры приемлемых агентов поперечной сшивки включают аминопласти, фенопласти, блокированные изоцианаты и их комбинации.

5 Фенопластные смолы включают продукты конденсации альдегидов с фенолами. Формальдегид и ацетальдегид являются предпочтительными альдегидами. Различные фенолы могут быть использованы, такие как фенол, крезол, п-фенилфенол, п-трет-бутилфенол, п-трет-амилфенол и циклопентилфенол.

10 Аминопластные смолы включают, например, продукты конденсации альдегидов, таких как формальдегид, ацетальдегид, кротоновый альдегид и бензальдегид с амино- или амидо-группа-содержащими веществами, такими как мочевина, меламин и бензогуанамин. Примеры приемлемых аминопластных смол включают, без ограничения, бензогуанамин-формальдегидные смолы, меламин-формальдегидные смолы, этерифицированные меламино-формальдегидные и мочевина-формальдегидные смолы.

15 25 Также могут быть использованы продукты конденсации других аминов и амидов, такие как, например, альдегидные конденсаты триазинов, диазинов, триазолов, гуанадинов, гуанаминов и алкил- и арил-замещенных меламинов. Некоторые примеры таких соединений представляют собой N,N'-диметил мочевину, бензомочевину, дициандимид, формагуанамин, ацетогуанамин, гликольурил, 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-трист-(этиламино)-1,3,5-триазин и т.п. Хотя использованный альдегид является типично формальдегидом, другие аналогичные продукты конденсации могут быть получены из других альдегидов, таких как ацетальдегид, кротоновый альдегид, акролеин, бензальдегид, фурфурол, глиоксаль и т.п. и их смесей.

30 35 Неограничивающие примеры приемлемых изоцианатных агентов поперечной сшивки включают блокированные или неблокированные алифатические, циклоалифатические или ароматические ди-, три- или поливалентные изоцианаты, такие как гексаметилендиизоцианат (HMDI), циклогексил-1,4-диизоцианат и т.п., и их смеси. Дополнительные неограничивающие примеры в общем приемлемых блокированных изоцианатов включают изомеры изофурондиизоцианата, дициклогексилметандиизоцианата, толуол диизоцианата, дифенилметандиизоцианата, фенилендиизоцианата, тетраметил ксиол диизоцианата, ксилилендиизоцианата и их смесей. В некоторых осуществлениях используют блокированные изоцианаты, которые имеют Mn, по меньшей мере, приблизительно 300, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 650, и даже более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 1000.

40 Уровень требуемого отверждающего агента будет зависеть от типа отверждающего агента, времени и температуры спекания и молекулярной массы полимера. При использовании, агент поперечной сшивки типично присутствует в количестве, в диапазоне от приблизительно 5 до 40% по массе. Предпочтительно, агент поперечной сшивки присутствует в количестве в диапазоне от 10 до 30% по массе; и более предпочтительно от 15 до 25% по массе. Эти массовые проценты основаны на общей массе смолистых твердых веществ в составе покрытия.

45 При желании, состав покрытия может необязательно включать один или более виниловых полимеров. Примером предпочтительного винилового полимера является акриловый сополимер, где акриловые сополимеры, содержащие подвешенные глицидильные группы, являются особо предпочтительными. Такие приемлемые

акриловые сополимеры описаны в патенте США №6,235,102, который включен в данную заявку путем ссылки. Если присутствует, то необязательный акриловый сополимер типично присутствует в количестве в диапазоне от 2 до 20% по массе.

Предпочтительно, акриловый сополимер присутствует в количестве в диапазоне от 2 до 15% по массе, более предпочтительно, от 2 до 10% по массе, и оптимально, от 5 до 10% по массе. Эти массовые проценты основаны на общей массе смолистых твердых веществ в составе покрытия.

Приемлемые акриловые сополимеры, содержащие подвешенные глицидильные группы, полезные в настоящем изобретении, предпочтительно содержат приблизительно от 30 до 80 мас.%, более предпочтительно приблизительно от 40 до 70 мас.%, и наиболее предпочтительно приблизительно от 50 до 70 мас.% мономера, содержащего глицидильную группу, например глицидил метакрилата.

Приемлемые мономеры, содержащие глицидильную группу, включают любой мономер, содержащий алифатическую углерод-углеродную двойную связь и глицидильную группу. Типично, мономер представляет собой глицидиловый сложный эфир альфа-, бета-ненасыщенной кислоты или ее ангидрида. Приемлемые альфа-, бета-ненасыщенные кислоты включают монокарбоновые кислоты или дикарбоновые кислоты. Примеры таких карбоновых кислот включают, но не ограничиваясь приведенным, акриловую кислоту, метакриловую кислоту, альфа-хлоракриловую кислоту, альфа-цианоакриловую кислоту, бета-метакриловую кислоту (крутоносовую кислоту), альфа-фенилакриловую кислоту, бета-акрилоксипропионовую кислоту, сорбиновую кислоту, альфа-хлорсорбиновую кислоту, ангеликовую кислоту, коричную кислоту, п-хлоркоричную кислоту, бета-стеарилакриловую кислоту, итаконовую кислоту, цитраконовую кислоту, мезаконовую кислоту, глутаконовую кислоту, аконитовую кислоту, малеиновую кислоту, фумаровую кислоту, трикарбоксиэтилен, малеиновый ангидрид и их смеси. Конкретные примеры мономеров, содержащих глицидильную группу представляют собой глицидил(мет)акрилат (т.е. глицидилметакрилат и глицидилакрилат), моно- и ди-глицидил итаконат, моно- и ди-глицидил малеат и моно- и ди-глицидил формиат. Кроме того, предполагается, что аллилглицидиловый эфир и винил глицидиловый эфир могут быть использованы в качестве мономера.

Следует также отметить, что акриловый сополимер может первоначально быть сополимером альфа-, бета-ненасыщенной кислоты и алкил(мет)акрилата, который затем реагирует с глицидил галидом или тозилатом, например глицидил хлоридом, чтобы позиционировать подвешенные глицидильные группы в акрилатный сополимер. Альфа-, бета-ненасыщенной карбоновой кислотой может быть кислота, перечисленная выше, например.

В альтернативном осуществлении акриловый сополимер, имеющий подвешенные гидроксильные группы, формируется первым. Акриловый сополимер, имеющий подвешенные гидроксильные группы, может быть получен путем включения мономера, такого как 2-гидроксиэтил метакрилат или 3-гидроксипропил метакрилат, в акрилатный сополимер. Сополимер затем реагирует для позиционирования подвешенных глицидильных групп на акриловый сополимер.

Предпочтительный мономер, который содержит глицидильную группу, представляет собой глицидил(мет)акрилат.

Акриловый сополимер может необязательно быть образован из реагентов, включая алкил(мет)акрилат, имеющих структуру: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{CO}-\text{OR}^6$, где R^5 представляет собой

водород или метил, и R⁶ представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 16 атомов углерода. R⁶ группа может быть замещена одним или более, и типично от одного до трех, фрагментами, такими как гидрокси, гало, амино, фенил и алкокси, например. Приемлемые алкил(мет)акрилаты для использования в сополимере поэтому охватывают гидроксиалкил(мет)акрилаты и аминоалкил(мет)акрилаты. Алкил(мет) акрилат типично представляет собой сложный эфир акриловой или метакриловой кислоты. Предпочтительно, R⁵ представляет собой метил и R⁶ представляет собой алкильную группу, содержащую от 2 до 8 атомов углерода. Наиболее предпочтительно, R⁵ представляет собой метил, и R⁶ представляет собой алкильную группу, содержащую от 2 до 4 атомов углерода. Примеры алкил(мет)акрилата включают, но не ограничиваясь приведенным, метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, пентил, изоамил, гексил, 2-аминоэтил, 2-гидроксиэтил, 2-этилгексил, циклогексил, децил, изодецил, бензил, 2-гидроксипропил, лаурил, изоборнил, октил и нонил(мет)акрилаты.

Акриловый сополимер предпочтительно содержит один или более виниловых сомономеров, таких как стирол, галостирол, изопрен, диаллилфталат, дивинилбензол, конъюгированный бутадиен, альфа-метилстирол, винилтолуол, винилнафталин и их смеси. Другие приемлемые полимеризуемые виниловые мономеры включают акрилонитрил, акриламид, метакриламид, метакрилонитрил, винилацетат, винилпропионат, винилбутират, винилстеарат, изобутоксиметил акриламид и т.п.

Указанные мономеры могут быть полимеризованы стандартной свободнорадикальной полимеризацией, например, с использованием инициаторов, таких как перекиси или перокси сложные эфиры, чтобы обеспечить акриловый сополимер, предпочтительно имеющий Mn приблизительно от 2000 до 15000, более предпочтительно приблизительно от 2500 до 10000, и наиболее предпочтительно приблизительно от 3000 до 8000. Акриловый сополимер может быть получен *in situ* в присутствии полимера сложного полиэфира и/или может быть, по меньшей мере, частично привит на сложный полимер (например, если сложный полимер содержит ненасыщенность, такую как может быть введена с использованием малеинового ангидрида).

Состав покрытия в соответствии с настоящим изобретением может также включать другие необязательные ингредиенты, которые не оказывают отрицательного воздействия на состав покрытия или отверженный состав покрытия, полученный из него. Такие необязательные ингредиенты типично включены в состав для покрытия для повышения эстетических свойств состава, для облегчения производства, переработки, обработки и нанесения состава и для дальнейшего улучшения конкретных функциональных свойств состава покрытия или отверженного состава покрытия, полученного из него.

Такие необязательные ингредиенты включают, например, катализаторы, красители, пигменты, тонеры, разбавители, наполнители, смазывающие вещества, антикоррозионные агенты, агенты регулирования потока, тиксотропные агенты, диспергирующие агенты, антиоксиданты, промоторы адгезии, светостабилизаторы и их смеси. Каждый необязательный ингредиент включен в количестве, достаточном, чтобы служить своему назначению, но не в таком количестве, чтобы отрицательно повлиять на состав покрытия или отверженный состав покрытия, полученный из него.

Один необязательный ингредиент является катализатором для увеличения скорости отверждения и/или степени поперечной сшивки. Неограничивающие примеры катализаторов включают, но не ограничиваясь приведенным, сильные кислоты (например, додецилбензол сульфоновую кислоту (DDBSA, доступную как CYCAT 600 от Cytec), метансульфоновую кислоту (MSA), п-толуолсульфоновую кислоту (pTSA),

динонилнафталин дисульфоновую кислоту (DNNDSA) и трифлатную кислоту), четвертичные аммониевые соединения, соединения фосфора, соединения олова и цинка, и их комбинации. Конкретные примеры включают, но не ограничиваясь приведенным, тетраалкиламмония галид, тетраалкил или тетраарил фосфония йодид или ацетат,

5 октоат олова, октоат цинка, трифенилfosфин и аналогичные катализаторы, известные специалистам в данной области техники. При использовании катализатор предпочтительно присутствует в количестве, по меньшей мере, 0,01 мас.%, и более предпочтительно, по меньшей мере, 0,1 мас.%, исходя из массы нелетучего материала в составе покрытия. При использовании катализатор предпочтительно присутствует

10 в количестве не более чем 3 мас.%, и более предпочтительно, не более чем 1 мас.%, исходя из массы нелетучего материала в составе покрытия.

Другой полезный необязательный ингредиент представляет собой смазывающее вещество, например воск, которое облегчает изготовление изделий с покрытием (например, торцов контейнеров для пищевых продуктов или напитков) путем придания

15 смазывающей способности плоской металлической подложке с покрытием.

Смазывающее вещество предпочтительно присутствует в составе покрытия в количестве от 0 до приблизительно 2%, и предпочтительно от приблизительно 0,1 до приблизительно 2% по массе нелетучего материала. Предпочтительные смазывающие вещества включают, например, карнаубский воск и смазывающие вещества типа полиэтилена.

20 Другой полезный необязательный ингредиент представляет собой пигмент, например диоксид титана. Пигмент, такой как диоксид титана, необязательно присутствует в составе покрытия в количестве от 0 до приблизительно 50%.

В предпочтительных осуществлениях состав покрытия представляет собой жидкий состав, где смолы, агент поперечной сшивки и другие необязательные ингредиенты 25 диспергированы в жидком носителе. Любой приемлемый носитель может быть использован для получения состава покрытия. Приемлемые носители включают органические растворители, воду и их смеси. Предпочтительно, носитель(и) выбирают для обеспечения дисперсии или раствора полимера сложного полизэфира в соответствии с настоящим изобретением для дальнейшего получения состава. В определенных 30 предпочтительных осуществлениях носитель является безводным носителем. Носитель предпочтительно имеет достаточную летучесть, чтобы испаряться в значительной степени полностью из состава покрытия во время процесса отверждения, например, при нагревании приблизительно от 220 до 260°C в течение приблизительно от 10 до 30 секунд.

35 Приемлемые неводные носители известны в области составов покрытий и включают, например, но не ограничиваясь приведенным, эфиры гликолов, например монометиловый эфир этиленгликоля, моноэтиловый эфир этиленгликоля, монобутиловый эфир этиленгликоля и монометиловый эфир пропиленгликоля; кетоны, например циклогексанон, этиларилкетоны, метиларилкетоны и метилизоамилкетон;

40 ароматические углеводороды, например ароматический 100, бутилцеллозольв, толуол, бензол и ксиол; алифатические углеводороды, такие как уайт-спирит, керосин и нафту; спирты, например изопропиловый спирт, н-бутиловый спирт и этиловый спирт; аprotонные растворители, например тетрагидрофуран; хлорированные растворители; сложные эфиры (например, двухосновный сложный эфир); сложные эфиры гликолового 45 эфира, например пропиленгликоль ацетат монометилового эфира, и их смеси. Следует понимать, что осуществления состава покрытия на основе растворителей могут включать воду (хотя это не предпочтительно), предпочтительно самое большое относительно небольшое количество воды, например, до приблизительно 5% от общей

массы состава. Воду можно добавлять в состав преднамеренно или она может присутствовать в составе случайно, например, когда вода присутствует в конкретном компоненте, который включен в состав покрытия.

- Количество необязательного жидкого носителя, включенного в состав, ограничено
- 5 только желательными, или необходимыми, реологическими свойствами состава. Как правило, достаточное количество носителя включено в состав покрытия с получением состава, который может быть легко обработан, и который может быть нанесен на металлическую подложку легко и равномерно, и который достаточно удален из состава покрытия в процессе отверждения в пределах желаемого времени отверждения.
- 10 Предпочтительные составы покрытий имеют от 10 до 50 мас.% твердых веществ, более предпочтительно от 20 до 40 мас.% твердых веществ.

В некоторых осуществлениях покрытий на водной основе состав покрытия предпочтительно содержит, по меньшей мере, приблизительно 10 мас.%, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 20 мас.%, и даже более

- 15 предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 25 мас.% воды, исходя из общей массы состава покрытия. В некоторых таких осуществлениях состав покрытия предпочтительно содержит менее чем приблизительно 90 мас.%, менее чем приблизительно 60 мас.%, менее чем приблизительно 50 мас.%, или менее чем приблизительно 40 мас.% воды, исходя из общей массы состава покрытия.

- 20 В некоторых осуществлениях отверженный состав покрытия в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно имеет T_g , по меньшей мере, 20°C, более предпочтительно, по меньшей мере, 25°C, и даже более предпочтительно, по меньшей мере, 30°C. Предпочтительно, T_g состава покрытия составляет менее чем приблизительно 80°C, более предпочтительно менее чем приблизительно 70°C, и даже более
- 25 предпочтительно менее чем приблизительно 60°C.

Отверженные покрытия в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно хорошо прилипают к металлу (например, стали, безоловянной стали (TFS), белой жести, электролитической белой жести (ETP), алюминию и т.д.), а также обеспечивают высокие уровни устойчивости к коррозии или распаду, которые могут быть вызваны длительным

- 30 воздействием продуктов, таких как пищевые продукты или напитки. Покрытия могут быть нанесены на любую приемлемую поверхность, в том числе внутренние поверхности контейнеров, внешние поверхности контейнеров, торцы контейнеров и их комбинации.

- Состав покрытия в соответствии с настоящим изобретением может быть нанесен на подложку с использованием любой приемлемой процедуры, такой как покрытие
- 35 распылением, нанесение покрытия валиком, койлкоутинг, покрытие поливом, покрытие погружением, менисковое покрытие, покрытие контактным способом, покрытие шпателем, покрытие ножем, покрытие окунанием, щелевое покрытие, скользящее покрытие и т.п., а также других типов предварительного измеренного покрытия. В одном осуществлении, где покрытие используется для покрытия металлических листов
- 40 или катушек, покрытие может быть нанесено путем покрытия валиком.

- Состав покрытия может быть нанесен на подложку до или после формирования подложки в изделие. В некоторых осуществлениях, по меньшей мере, часть плоской подложки покрыта одним или более слоями состава покрытия в соответствии с настоящим изобретением, которую затем отверждают перед тем, как подложку
- 45 формируют в изделие (например, с помощью штампования, вытягивания, вытягивания и повторного вытягивания и т.д.).

После нанесения состава покрытия на подложку, состав может быть отвержен с использованием различных процессов, в том числе, например, спекания в печи обычными

или конвекционными методами. Процесс отверждения может быть выполнен любыми дискретными или комбинированными стадиями. Например, подложка с покрытием может быть высушена при температуре окружающей среды, чтобы оставить состав покрытия в значительной степени непопареносшим состоянию. Подложка с

5 покрытием может быть нагрета до полного отверждения состава покрытия. В некоторых случаях состав покрытия может быть высушен и отвержен в одну стадию. В предпочтительных осуществлениях состав покрытия в соответствии с настоящим изобретением является термоотверждаемым составом покрытия.

Состав покрытия в соответствии с настоящим изобретением может быть нанесен,

10 например, в качестве монопокрытия непосредственно на металл (или непосредственно на предварительно обработанный металл), в качестве грунтовочного покрытия, в качестве промежуточного покрытия, в качестве верхнего покрытия или любой их комбинации.

Составы покрытий в соответствии с настоящим изобретением могут быть полезны

15 в различных применениях покрытий. Составы покрытий особенно полезны как адгезивные покрытия на внутренней или внешней поверхностях металлических упаковочных контейнеров. Неограничивающие примеры таких изделий включают торцы (включая, например, внутренние поверхности «твист-офф» торцов для контейнеров для пищевых продуктов и напитков); внутренние коронки; металлические

20 контейнеры из двух и трех элементов (в том числе, например, контейнеры для пищевых продуктов и напитков); неглубокие вытянутые контейнеры; глубокие вытянутые контейнеры (в том числе, например, вытянутые в несколько стадий и повторно вытянутые контейнеры для пищевых продуктов; торцы контейнеров (в том числе, например, клепанные торцы контейнеров для напитков и которые могут быть легко

25 открыты на торцах); моноблочные аэрозольные баллоны и общепромышленные тара и упаковка, и торцы контейнеров.

Вышеупомянутый состав покрытия особенно хорошо подходит для использования в качестве покрытия для контейнера из двух элементов, в том числе контейнера из двух элементов, имеющего клепанный торец. Контейнеры из двух элементов изготавливают 30 путем соединения корпуса контейнера (типично вытянутого металлического корпуса) с торцом контейнера (типично вытянутым металлическим торцом). Покрытия в соответствии с настоящим изобретением являются приемлемыми для применения при контакте с пищевыми продуктами и могут быть использованы на внутренней стороне таких контейнеров. Покрытия также приемлемы для использования на внешней стороне 35 контейнеров. Следует отметить, что данные покрытия хорошо адаптированы для использования в операции койлкоутинга. В этой операции катушку приемлемой подложки (например, алюминиевого или стального листа металла) сначала покрывают составом покрытия в соответствии с настоящим изобретением (с одной или с обеих сторон), отверждают (например, с помощью процесса спекания), а затем отверженную

40 подложка формируют (например, методом штамповки или вытягивания) в торец контейнера или корпус контейнера, или оба из них. Торец контейнера или корпус контейнера затем герметично скрепляют вместе с пищевым продуктом или напитком, содержащимся в нем.

В предпочтительном осуществлении состав покрытия в соответствии с настоящим изобретением особенно хорошо подходит для использования в качестве внутреннего или внешнего покрытия для клепанного торца контейнера для напитков (например, для торца банок для пива или содовой). Предпочтительные осуществления состава покрытия демонстрируют превосходный баланс устойчивости к коррозии и свойств

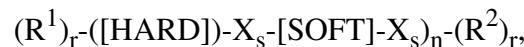
изготовления (в том числе на жесткий контур внутренней поверхности заклепки, к которой присоединен язычок) при нанесении на металлическую катушку, из которой затем изготавливают торец контейнера для напитков.

Некоторые неограниченные осуществления обеспечены ниже для дополнительной

⁵ иллюстрации настоящего изобретения.

A. Состав покрытия, содержащий:

смолу на основе сложного сополиэфира, предпочтительно имеющую температуру стеклования от 10°C до 50°C и имеющую следующую структуру:



¹⁰ где:

[HARD] независимо обозначает жесткий сегмент, предпочтительно имеющий Tg от 10 до 100°C,

[SOFT] независимо обозначает мягкий сегмент,

¹⁵ каждый X, если присутствует, независимо представляет собой двухвалентную органическую группу, s означает 1, n означает 2 или более,

²⁰ R¹, если присутствует, представляет собой реакционноспособную функциональную группу, органическую группу или мягкий сегмент, который необязательно включает концевую реакционноспособную функциональную группу или двухвалентную связующую группу, присоединяющую мягкий сегмент к жесткому сегменту,

R², если присутствует, представляет собой реакционноспособную функциональную группу, органическую группу или жесткий сегмент, который необязательно включает концевую реакционноспособную функциональную группу, и

²⁵ каждый r независимо представляет собой 0 или 1; и

агент поперечной сшивки;

при этом состав покрытия является подходящим для применения в качестве упаковочного покрытия для контактирования с пищевыми продуктами при подходящем отверждении; и

B. Состав покрытия, содержащий:

смолу на основе сложного сополиэфира, предпочтительно имеющую Tg от 10°C до 50°C и содержащую чередующиеся жесткие и мягкие сегменты, при этом смола на основе сложного сополиэфира является продуктом реакции ингредиентов, содержащих:

(i) олигомер или полимер сложного полиэфира, предпочтительно имеющие Tg от 10°C до 100°C, и

³⁵ (ii) кислотное или дикислотное соединение или эквивалент (например, моно-карбоново-функциональное соединение, ди-карбоново-функциональное соединение, его сложноэфирный или ангидридный эквивалент, или их смесь),

при этом мягкие сегменты обеспечены кислотным или дикислотным эквивалентом; и

⁴⁰ агент поперечной сшивки.

C. Изделие, содержащее:

контейнер для пищевых продуктов или напитков, или его часть, содержащий металлическую подложку; и

⁴⁵ состав покрытия, нанесенный на, по меньшей мере, часть металлической подложки, при этом

состав покрытия содержит:

смолу на основе сложного сополиэфира, имеющую температуру стеклования от 10°C до 50°C и имеющую следующую структуру:

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

где:

[HARD] независимо обозначает жесткий сегмент,

[SOFT] независимо обозначает мягкий сегмент,

каждый X, если присутствует, независимо представляет собой двухвалентную органическую группу,

каждый s независимо означает 0 или 1,

n означает, по меньшей мере, 2,

R^1 , если присутствует, представляет собой реакционноспособную функциональную группу, органическую группу или мягкий сегмент, который необязательно содержит концевую реакционноспособную функциональную группу или двухвалентную связующую группу, соединяющую мягкий сегмент и жесткий сегмент,

R^2 , если присутствует, представляет собой реакционноспособную функциональную

группу, органическую группу или жесткий сегмент, который необязательно включает концевую реакционноспособную функциональную группу, и

каждый r независимо означает 0 или 1; и

агент поперечной сшивки.

D. Способ, включающий стадии, на которых:

обеспечивают состав покрытия, который является подходящим для применения в качестве упаковочного покрытия для контактирования с пищевыми продуктами, при соответствующем отверждении, при этом состав покрытия содержит:

смолу на основе сложного сополиэфира, предпочтительно имеющую T_g от 10°C до 50°C и имеющую следующую структуру:

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

где:

[HARD] независимо обозначает жесткий сегмент,

[SOFT] независимо обозначает мягкий сегмент,

каждый X, если присутствует, независимо представляет собой двухвалентную

органическую группу,

каждый s независимо означает 0 или 1,

n означает, по меньшей мере, 1,

R^1 , если присутствует, представляет собой реакционноспособную функциональную группу, органическую группу или мягкий сегмент, который необязательно включает концевую реакционноспособную функциональную группу или двухвалентную связующую группу, соединяющую мягкий сегмент и жесткий сегмент,

R^2 , если присутствует, представляет собой реакционноспособную функциональную группу, органическую группу или жесткий сегмент, который необязательно включает концевую реакционноспособную функциональную группу,

каждый r независимо означает 0 или 1, и

смола на основе сложного сополиэфира содержит два или более жестких сегмента;

и

агент поперечной сшивки; и

наносят состав покрытия на, по меньшей мере, часть плоской металлической подложки, подходящей для применения при формировании контейнера для пищевых продуктов или напитков или их части.

E. Контейнер для пищевых продуктов или напитков или его часть, сформированный

способом в соответствии с осуществлением D или имеющий состав покрытия в соответствии с осуществлениями A или B, нанесенный на, по меньшей мере, часть основной поверхности металлической подложки.

F. Любое из осуществлений A-E, где жесткие сегменты представляют собой

⁵ олигомерные сегменты, полимерные сегменты или их комбинацию.

G. Любое из осуществлений A-F, где смола на основе сложного сополиэфира имеет Tg от 15 до 35°C (перед отверждением).

H. Любое из осуществлений A-G, где жесткие сегменты получают из олигомера или полимера сложного полиэфира, имеющего среднечисленную молекулярную массу, по ¹⁰ меньшей мере, приблизительно 500.

I. Любое из осуществлений A-H, где жесткие сегменты имеют Tg от 10°C до 100°C.

J. Любое из осуществлений A-I, где мягкий сегмент содержит насыщенный или ненасыщенный углеводородный сегмент, содержащий, по меньшей мере, четыре каркасных атома углерода.

¹⁵ K. Любое из осуществлений A-J, где мягкий сегмент содержит линейный или разветвленный углеводородный фрагмент, содержащий от 6 до 36 атомов углерода.

L. Любое из осуществлений A-K, где мягкий сегмент получают из соединения, имеющего структуру $R^3 - (CR_2^4)_t - R^3$, где: каждый R^3 независимо представляет собой ²⁰ реакционноспособную функциональную группу, способную участвовать в ступенчатой реакции (более предпочтительно карбоновую группу); t означает, по меньшей мере, 2, более предпочтительно от 4 до 60, даже более предпочтительно от 6 до 36, и оптимально от 8 до 36; и каждый R^4 независимо представляет собой водород, галоген или органическую группу.

M. Любое из осуществлений A-L, где мягкий сегмент получают из адипиновой кислоты, азелаиновой кислоты, дикислоты на основе жирной кислоты, себациновой кислоты, янтарной кислоты, глутаровой кислоты или их производных или смеси.

N. Любое из осуществлений A и C-M, где s означает 1 и X включает сложноэфирную связь.

³⁰ O. Любое из осуществлений A и C-N, где r означает 1 и R^1 , и R^2 каждый представляет собой реакционноспособную функциональную группу.

P. Любое из осуществлений A-O, где смола на основе сложного сополиэфира представляет собой продукт реакции реагентов, включающих: гидроксил-функциональный олигомер или полимер сложного полиэфира, и дикислоту или ³⁵ дикислотный эквивалент, где массовое соотношение олигомера или полимера сложного полиэфира и дикислоты или дикислотного эквивалента составляет от 8:1 до 20:1.

Q. Любое из осуществлений A-P, где состав покрытия содержит, исходя из общего содержания смолистых твердых веществ, по меньшей мере, 60 мас. % смолы на основе сложного сополиэфира.

⁴⁰ R. Любое из осуществлений A-Q, где состав покрытия дополнительно содержит от 2 до 20 мас. % акрилатного сополимера, который может необязательно включать одну или более глицидильных групп.

S. Любое из осуществлений A-R, где смола на основе сложного сополиэфира имеет одно или оба кислотных числа менее чем 10 или гидроксильное число от 10 до 50.

⁴⁵ T. Любое из осуществлений A-S, где смола на основе сложного сополиэфира составляет более чем 90 мас.% от общего количества сложного полиэфира, присутствующего в составе покрытия, исходя из общего содержания твердых веществ на основе сложного полиэфира.

У. Любое из осуществлений А-Т, где состав покрытия по существу свободен от связанного бисфенола А и предпочтительно по существу свободен от как связанного бисфенола А, так и ароматических глицидилэфирных соединений.

В. Любое из осуществлений С-У, где изделие содержит клепаный торец контейнера

- 5 для напитков, содержащее состав покрытия, нанесенный на, по меньшей мере, часть торца контейнера.

W. Любое из осуществлений А-В, где состав покрытия, если он присутствует на клепаном торце контейнера для напитков при толщине сухой пленки msi , пропускает менее чем 1 mA тока после того, как его подвергают 4-секундному воздействию 10 электролитического раствора, содержащего 1% по массе NaCl, растворенного в воде при комнатной температуре.

ТЕСТОВЫЕ МЕТОДЫ

Если не указано иное, следующие тестовые методы используют в Примерах, которые приведены ниже.

15 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Пробы для тестирования дифференциальной сканирующей калориметрией («DSC») были получены первоначальным нанесением жидкого смолистого состава или состава покрытия на алюминиевые листовые панели. Для проб смолы (например, олигомеры или полимеры сложного полиэфира используют для формирования жестких сегментов 20 или самого конечного полимера сложного полиэфира) панели затем нагревают в изотемпературной электропечи Фишера в течение 20 минут при 300°F (149°C) для удаления летучих материалов. Для проб состава покрытия панели спекали в течение 12 секунд (общее время в печи) до пиковой температуры металла 250°C. После 25 охлаждения до комнатной температуры, пробы пленки сокрашивали с панелей, взвешивали в стандартной кювете для проб и анализировали с использованием стандартных методов DSC нагрев-охлаждение-нагрев. (Если удаление покрытия с алюминиевых панелей является чрезмерно сложным, стеклянные панели могут быть также использованы.) Пробы были выдержаны при -60°C, затем нагреты при 1°C в минуту до 200°C, охлаждены до -60°C и затем снова нагреты при 1°C в минуту до 200°C. Температуры стеклования 30 были рассчитаны из термограммы последнего цикла нагревания. Стеклование измеряли в точке перегиба перехода.

Автоклавирование и пастеризация с водой

Эти тесты являются мерой целостности покрытия подложки с покрытием после воздействия тепла (и давления в случае автоклавирования с водой) и жидкости, такой 35 как вода. Характеристики автоклавирования не являются обязательными для всех покрытий для пищевых продуктов и напитков, но желательны для некоторых типов продуктов, которые упакованы в условиях автоклавирования. Данный тест представляет указание на способность покрытия противостоять условиям, которые часто связаны с консервированием или стерилизацией пищевых продуктов или напитков. Для данной 40 оценки пробы подложек с покрытием (в виде плоских панелей) помещали в сосуд и частично погружали в воду.

Способ автоклавирования с водой был следующим: будучи частично погруженными в воду, пробы подложки с покрытием помещали в автоклав и подвергали нагреванию при 121°C и давлении 1 атм выше атмосферного давления в течение периода времени 45 90 минут. Сразу после автоклавирования пробы подложки с покрытием были протестираны на адгезию и устойчивость к помутнению.

Способ пастеризации с водой был следующим: пробы подложек с покрытием (1,5 дюймов па 8 дюймов) частично погружали в 82°C дистиллированную воду в течение

30 минут. Непосредственно после пастеризации с водой пробы подложек с покрытием тестировали на адгезию и устойчивость к помутнению.

Тест моющих средств Dowfax

Тест «Dowfax» разработан для измерения устойчивости покрытия воздействию

5 кипящего раствора моющего средства. Раствор получали смешиванием 1,96 грамма DOWFAX стружки (продукт Dow Chemical) в одном литре деионизированной воды. Типично, ленты подложки с покрытием погружали в кипящий раствор Dowfax в течение 15 минут. Ленты затем промывали и охлаждали в деионизированной воде, высушивали и затем тестировали на устойчивость к помутнению и адгезию.

10 Тест на устойчивость к растворителям

Степень «отверждения» или попечной сшивки покрытия измеряют как устойчивость к растворителям, таким как метилэтилкетон (МЕК) или изопропиловый спирт (IPA). Этот тест проводили, как описано в ASTM D5402-93, за исключением того, что марля была нанесена на шаровой боек молотка на 32 унции, чтобы применить постоянное давление. Регистрировали количество двойных истираний (т.е. одного возвратно-поступательного движения) перед неуспешным нанесением покрытия, где истирание прекратилось при 100 двойных истираниях, если недостаточности покрытия не наблюдается. Предпочтительно, устойчивость к МЕК растворителю составляет, по меньшей мере, 30 двойных истираний.

20 Тестирование на адгезию

Тестирование на адгезию было проведено с целью оценить, имеют ли составы покрытий адгезию к нижележащей подложке. Тестирование на адгезию проводили в соответствии с ASTM D 3359 - Метод испытания В, используя ленту SCOTCH 610, доступную от компании 3M, Saint Paul, Minnesota. Адгезию, как правило, оценивают по шкале 0-10, где рейтинг «10» означает отсутствие недостаточной адгезии, рейтинг «9» означает 90% покрытия остается прилипшим, рейтинг «8» означает 80% покрытия остается прилипшим, и так далее. Покрытие считается в данной заявке удовлетворяющим тестированию на адгезию, если оно проявляет рейтинг адгезии, по меньшей мере, 8.

30 Тест на устойчивость к помутнению

Устойчивость к помутнению измеряет способность покрытия противостоять атаке различных растворов. Типично, помутнение измеряют по количеству воды, абсорбированной в пленке с покрытием. Когда пленка поглощает воду, она обычно становится мутной или выглядит белой. Помутнение обычно измеряют визуально по шкале от 0-10, где рейтинг «10» означает отсутствие помутнения, рейтинг «8» указывает на небольшое отбеливание пленки, и рейтинг «5» означает отбеливание пленки, и так далее. Рейтинги помутнения 7 или более являются типично желаемыми для коммерческих упаковочных покрытий и оптимально составляют 9 или выше.

Тестирование клиновидного изгиба

40 Данный тест обеспечивает указание на уровень гибкости покрытия и степени отверждения. Для настоящего оценивания тестовые клинья были сформированы из металлических прямоугольных тестовых листов с покрытием (по измерениям 12 см в длину на 10 см в ширину). Тестовые клинья были сформированы из листов с покрытием путем складывания (т.е. изгиба) листов вокруг оправки. Чтобы достичь этого, оправка 45 была помещена на листы с покрытием таким образом, чтобы она была ориентирована параллельно и на равном расстоянии 12 см от края листов. Полученные тестовые клинья имели диаметр клина 6 мм и длину 12 см. Для оценки свойств тестового клиновидного изгиба покрытий тестовые клинья были расположены продольно в металлическом

блоке тестового клиновидного изгиба, и 2,4 кг массы сбрасывали на тестовые клинья с высоты 60 см.

Деформированные тестовые клинья затем погружали в тестовый раствор сульфата меди (получали смешиванием 20 частей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 70 частей деионизированной воды и 10 частей соляной кислоты (36%)) в течение приблизительно 2 минут. Очищенный металл исследовали под микроскопом и измеряли миллиметры покрытия при деформации вдоль оси тестовых клиньев.

Результаты данного теста для покрытий, полученных в соответствии с настоящим изобретением, выражают как процент клиновидного изгиба при помощи следующего расчета:

$$100\% \times [(120 \text{ мм}) - (\text{мм недостатка})] / 120 \text{ мм}.$$

Покрытие в данной заявке рассматривают как удовлетворяющее тестированию клиновидного изгиба, если оно проявляло процент клиновидного изгиба 70% или более.

Тест изготовления

Этот тест измеряет способность подложки с покрытием сохранять свою целостность, пока она проходит процесс формирования, который необходимо производить для изготовления изделия, такого как клепаный торец контейнера для напитков. Это является мерой наличия или отсутствия трещин или разломов в сформированном торце. Торец типично помещали на чашку с раствором электролита. Чашку переворачивали, чтобы подвергать поверхность торца воздействию раствора электролита. Интенсивность тока, который проходит через торец, затем измеряли. Если покрытие оставалось неизменным (без трещин и разломов) после изготовления, минимальный ток будет проходить через торец.

Для данной оценки, полностью перевернутые 202 стандартные открытые торцы контейнеров для напитков подвергали воздействию, в течение 4-секундного периода, при комнатной температуре, электролитического раствора, состоящего из 1% NaCl по массе в деионизированной воде. Покрытие для оценки присутствовало на внутренней поверхности торца контейнера для напитков при толщине сухой пленки от 6 до 7,5 миллиграмм на квадратный дюйм («msi») (или от 9,3 до 11,6 грамм на квадратный метр), где 7 msi является целевой толщиной. Воздействие на металл измеряли при помощи WACO Enamel Rater II (доступен от Wilkens-Anderson Company, Chicago, IL) при выходном напряжении 6,3 вольт. Измеренную интенсивность электрического тока, в миллиамперах, регистрировали. Электропроводимость торцов типично тестировали первоначально и затем после того, как торцы подвергали пастеризации, Dowfax, или автоклавированию.

Предпочтительные покрытия в соответствии с настоящим изобретением изначально проводят менее чем 10 миллиампер (mA) при тестировании, как описано выше, более предпочтительно менее чем 5 mA , наиболее предпочтительно менее чем 2 mA , и оптимально менее чем 1 mA . После пастеризации, теста моющего средства Dowfax или автоклавирования, предпочтительные покрытия дают электропроводность менее чем 20 mA , более предпочтительно менее чем 10 mA , даже более предпочтительно менее чем 5 mA , и даже более предпочтительно менее чем 1 mA .

ПРИМЕРЫ

Настоящее изобретение проиллюстрировано следующими примерами. Следует иметь в виду, что конкретные примеры, материалы, количества и процедуры должны быть истолкованы в широком смысле в соответствии с объемом и сущностью настоящего изобретения, как изложено в данной заявке. Если не указано иное, все части и проценты приведены по массе и все молекулярные массы представляют собой средневзвешенную

молекулярную массу. Если не указано иное, все используемые химические вещества коммерчески доступны от, например, Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri.

Пример 1: Полимеры сложного полиэфира, содержащие жесткие и мягкие сегменты

Ингредиенты, и массовые части каждого ингредиента, используемые для получения 5 сополимеров сложного полиэфира примера 1, испытаний 1 и 2 приведены ниже в таблице 1.

Таблица 1			
	Компонент	Испытание 1 (количество в граммах)	Испытание 2 (количество в граммах)
10	1 Моноэтиленгликоль	12	12
	2 Неопентилгликоль	101,9	101,9
	3 Триметилолпропан	13	13
	4 Пропиленгликоль	30,7	30,7
	5 Терефталевая кислота	89,9	89,9
	6 Изофталевая кислота	156,9	156,9
15	7 Оловянный катализатор	0,7	--
	8 Катализатор, свободный от олова	--	0,8
	9 Димерная жирная кислота	54,1	54,1
	10 SOLVESSO 100 растворитель	36,2	36,2
	11 Метоксипропилацетат	292,3	292,3

20 Полимеры сложного полиэфира испытаний 1 и 2 получали так, как описано ниже, при помощи того же самого способа.

Промежуточное вещество на основе сложного полиэфира (соответствующее жесткому 25 сегменту) сначала получали из компонентов 1-7 следующим образом. Для каждого сложного полиэфира, компоненты 1-4 в Таблице 1 добавляли в круглодонную колбу, оснащенную мешалкой, частично упакованным холодильником с декантатором сверху и общим холодильником, термометром и подачей азота. Температуру повышали до приблизительно 70°C и поддерживали, пока средняя часть не стала жидкой. Компоненты 5 и 6 затем медленно добавляли и среднюю часть частичного холодильника нагревали до 30 110°C перед добавлением катализатора (компонент 7). Среднюю часть частичного холодильника затем постепенно нагревали до 245°C, в то время как температуру сверху частичного холодильника поддерживали между 98°C и 102°C. Температуру средней части частичного холодильника поддерживали при 245°C-250°C, пока разрезная вязкость 35 при 55% нелетучего содержимого («NVC») в растворителе ESTASOL (смесь диметил глутарата, адипата и сукцината доступная от Dow) не достигала 21-23 пуаз (способ Ноури) и кислотное число не составляло менее чем 12. Воду, образованную в течение процесса (приблизительно 55 г) удаляли из оборудования.

После охлаждения промежуточного продукта на основе сложного полиэфира и замены частичного холодильника на декантатор сверху с общим холодильником, 40 компоненты 9 и 10 были добавлены при 180°C. Смесь выдерживали в течение 30 минут при температуре 175°C. Затем температуру медленно повышали, чтобы сохранить осторожную и непрерывную отгонку. Реакционная вода была удалена из оборудования через декантатор, в то время как растворитель был возвращен в реакционный сосуд.

Смесь охлаждали, когда разрезная вязкость при 20°C и 55% NVC в Dowanol PM 45 (метоксипропанол)/Dowanol DPM (моноэтиловый эфирдипропиленгликоля) смеси растворителей (3:1 смесь) достигала 21-23 пуаз (способ Ноури) и кислотное число составляло менее чем 8. Температура продукта составляла приблизительно 215°C, и масса собранной реакционной воды составляла приблизительно 57 грамм. При 160°C, компонент 11 добавляли с получением раствора сложного полиэфира, имеющего

следующие характеристики: NVC (30 минут при 180°C для 1 грамма пробы) составлял приблизительно 55%, кислотное число (в пересчете на сухую смолу) составляло менее чем 8, и вязкость при 20°C составляла 33-37 пуаз (способ Ноури).

Пример 2: Полимер сложного полиэфира, содержащий жесткие и мягкие сегменты

Полимеры сложного полиэфира примера 2, испытаний 3 и 4, получали с использованием ингредиентов в указанных массовых частях, приведенных ниже в таблице 2. Условия процесса и параметры конечного состава были аналогичны приведенным в Примере 1.

Таблица 2

	Компоненты	Испытание 3 (количество в граммах)	Испытание 4 (количество в граммах)
1	Метилпропандиол	243,37	243,4
2	Моноэтиленгликоль	39,4	39,4
3	Циклогексан диметанол (90% в воде)	59	59
4	Триметилолпропан	7,9	7,9
5	Изофталевая кислота	129,8	129,8
6	Терефталевая кислота	380,4	380,4
7	Оловянный катализатор	1	0
8	Катализатор, свободный от олова	0	0,96
9	Себациновая кислота	129,8	129,8
10	SOLVESSO 100 растворитель	67,9	67,9
11	SOLVESSO 100 растворитель	159	159
12	Ксиол	415	415

Как описано в методике Примера 1, полимер сложного полиэфира с гидроксил-концевой группой, содержащий компоненты 1-6, сначала был сформирован. Реакцию продолжали, пока промежуточный полимерный продукт сложного полиэфира был прозрачным, и разрезная вязкость при 70% NVC в метоксипропилацетатном растворителе не достигла 40-45 пуаз, и кислотное число было менее чем 7.

Промежуточный полимер сложного полиэфира с гидроксил-концевой группой затем реагировал с себациновой кислотой (компонент 9) с образованием полимера сложного полиэфира, имеющего как жесткие, так и мягкие сегменты. Реакцию продолжали, пока кислотное число не составляло менее чем 20. При 200°C, компонент 10 добавляли и отгонку продолжали, пока разрезная вязкость при 50% NVC в растворе ксиола не достигала 30-35 пуаз при 25°C. Раствор сложного полиэфира получали после добавления

компонентов 11 и 12, имеющих следующие характеристики: вязкость при 25°C 140-160 пуз, кислотное число (для твердых веществ) менее чем 7, и NVC (1 грамм пробы, 30 минут при 150°C) 56-58%.

Полимер сложного полиэфира Примера 2, Испытание 4 определяли как имеющее

5 Tg 23°C.

Пример 3: Состав покрытия

Состав покрытия Примера 3 получали из ингредиентов с использованием указанных массовых частей, приведенных в Таблице 3. Компоненты, приведенные ниже, добавляли по очереди и смешивали вместе до получения гомогенного раствора покрытия.

10 Полученный в результате состав покрытия, при отверждении, имел Tg 31°C.

Таблица 3

	Пример 1, Испытание 2 Сложный полиэфир	42,3
	DONAWOL PMA метоксипропилапетат (DOW)	3,5
15	Ксиол	8,8
	Бутилгликоль	5,4
	Амино поперечно-сшитая смола	7
20	Акриловая смола*	3,9
	Резол фенольная поперечно-сшитая смола	0,7
	83X822 катализатор**	0,3
	Смазывающая восковая дисперсия	1,9
25	SOLVESSO 100 ароматический углеводородный растворитель (Exxon)	13
	DOWANOL PMA растворитель	13
		100

30

*Акриловая смола представляла собой оксирано-функциональную акриловую смолу, образованную из ингредиентов, содержащих глицидил метакрилат, и имела Mn 2500-3000 и средневзвешенную молекулярную массу 10000-12000.

**Катализатор 83X822 представлял собой 10% раствор додецилбензолсульфоновой кислоты в бутаноле, доступный от Сутес.

Пример 4: Изделие с покрытием

Состав покрытия Примера 3 был нанесен при помощи ручного стержневого устройства для нанесения покрытия на алюминиевую панель (0,22 мм толщиной и имеющую традиционную хромовую предварительную обработку) с получением массы сухой пленки приблизительно 10 грамм на квадратный метр. Панель с покрытием отверждали в течение 12 секунд (общее время в печи) в приемлемо нагретой печи таким образом, что достигалась пиковая температура металла 240°C. Отверженное покрытие затем подвергали множеству оценок покрытия для оценки свойств покрытия отверженной пленки в отношении использования в качестве покрытия торцов контейнеров для напитков. Данные тестовые результаты подытожены в приведенной ниже Таблице 4.

45

Таблица 4

Оценка	Помутнение мас./об.*	Адгезия мас./об.*
Пастеризация с водой	10/10	10/10
Тест моющего средства Dowfax	8/10	10/10
Автоклавирование с водой	10/10	10/10

Соединение в продольном направлении (в миллиметрах) через 45 минут в воде при 85°C	0,1
МЕК двойные истирания	100
*«мас.» означает данные для частей покрытия, которые подвергали воздействию жидкой фазы, и «об.» означает данные для частей покрытия, которые подвергали воздействию паровой фазы.	

5 Данные, приведенные в Таблице 4 выше, согласуются с данными для состава покрытия, подходящего для использования в качестве внутреннего покрытия клепаных торцов контейнеров для напитков.

10 Дополнительно, отверждённый состав покрытия, идентичный составу Примера 3, за исключением того, что он включал другую восковую упаковку, был оценен при помощи теста изготовления (после отверждения при помощи условий отверждения аналогичных условиям Примера 4). Отверждённое покрытие торцов контейнеров для напитков пропускало, в среднем, 0,11 мА тока.

Пример 5: Состав покрытия

15 Состав покрытия был получен с использованием ингредиентов в указанных количествах, как приведено в Таблице 5 ниже. Компоненты добавляли по очереди при перемешивании и смешивали до гомогенности раствора.

Таблица 5	
Ингредиент	Количество (массовых частей)
Пример 2, Испытание 2 Сложный полиэфир	92
Блокированный изоцианат	17
Растворитель гликоль-эфирного типа	24
Добавки (воск, агент смачивания и т.д.)	2

20 Вязкость полученного в результате лака составляла приблизительно 80 секунд (номер 4 воронка Форда при 20°C) и NVC (30 минут при 180°C) составлял приблизительно 25 40%.

Пример 6: Изделие с покрытием

25 Лак Примера 5 наносили на покрытый лак панели листового типа жестянной плиты (0,20 миллиметра толщина, 2,8 грамма массы олова на квадратный метр, обработана 314 хромом), предварительно покрытый белым основным покрытием (покрытие типа модифицированного сложного полиэфира). Масса сухой пленки покрытого лака составляла приблизительно 6 грамм на квадратный метр, и пленку отверждали в течение 10 минут (общее время в печи) при 200°C.

30 Полученная в результате панель с покрытием была подвергнута множеству тестов для оценки свойств покрытия отверженной покрывающей системы со многими слоями. 35 Свойства покрытия приведены в Таблице 6 ниже.

Таблица 6	
Адгезия на ЕТР	10
Клиновидный изгиб	100%
МЕК устойчивость	>25 двойных истираний

40 Данные о свойствах покрытия сообщены в Таблице 6 выше и согласуются с данными для состава покрытия, приемлемого для применения в качестве послойного покрытия контейнера для пищевых продуктов. Дополнительно, состав покрытия проявлял превосходную устойчивость к царапанию/твердость (в соответствии тестом Шина), 45 что является важным свойством для получения контейнеров. Гибкость и устойчивость к автоклавированию в воде были превосходными, и состав покрытия проявлял очень низкую термическую пластичность состава покрытия (как указано устойчивостью к слипанию).

Полное описание всех патентов, патентных заявок и публикаций и доступных в электронной форме материалов, процитированных в данной заявке, включено путем ссылки. Приведенное выше подробное описание и примеры были приведены только в целях ясности понимания. Они не должны быть истолкованы как ненадлежащие ограничения. Настоящее изобретение не ограничено точным приведенным и раскрытым подробным описанием, а вариации, очевидные специалисту в данной области техники, будут включены в настоящее изобретение, определенное формулой изобретения.

Формула изобретения

1. Изделие, содержащее:

контейнер для пищевых продуктов или напитков, или его часть, имеющий металлическую подложку; и

упаковочное покрытие, пригодное для контактирования с пищевыми продуктами или напитками, полученное посредством:

нанесения термоотверждаемого состава покрытия, по меньшей мере, на часть металлической подложки, при этом состав покрытия содержит:

смолу на основе сложного сополиэфира, характеризующуюся температурой стеклования от 10°C до 50°C и каркасом, включающим неслучайное распределение чередующихся жестких и мягких сегментов, причем жесткие сегменты обеспечены олигомером или полимером сложного полиэфира, образованным из ингредиентов, включающих один или более полиолов и одну или более ароматических дикарбоновых кислот, а мягкие сегменты обеспечены алифатической дикарбоновой кислотой или эквивалентом дикислоты; агент поперечной сшивки; и жидкий носитель; и

термоотверждения композиции покрытия.

2. Изделие по п. 1, в котором жесткие сегменты представляют собой олигомерные сегменты, полимерные сегменты или их комбинацию.

3. Изделие по п. 1, в котором смола на основе сложного сополиэфира имеет температуру стеклования от 15°C до 35°C.

4. Изделие по п. 1, в котором жесткие сегменты получены из олигомера или полимера сложного полиэфира, имеющего средневзвешенную молекулярную массу, по меньшей мере, приблизительно 500.

5. Изделие по п. 4, в котором жесткие сегменты имеют температуру стеклования от 10°C до 100°C.

6. Изделие по п. 1, в котором мягкий сегмент содержит замещенный или незамещенный углеводородный сегмент, имеющий, по меньшей мере, четыре каркасных атома углерода.

7. Изделие по п. 1, в котором мягкий сегмент содержит линейный или разветвленный углеводородный фрагмент, содержащий от 6 до 36 атомов углерода.

8. Изделие по п. 1, в котором мягкий сегмент получен из адипиновой кислоты, азелайновой кислоты, дикислоты на основе жирной кислоты, себациновой кислоты, янтарной кислоты, глутаровой кислоты или их производных или смеси.

9. Изделие по п. 1, в котором смола на основе сложного сополиэфира представляет собой продукт реакции реагентов, включающих: гидроксил-функциональный олигомер или полимер сложного полиэфира и алифатическую дикарбоновую кислоту или эквивалент дикислоты, при этом массовое соотношение олигомера или полимера сложного полиэфира и дикислоты или эквивалента дикислоты составляет от 8:1 до 20:1.

10. Изделие по п. 1, в котором состав покрытия содержит, исходя из общего

содержания смолистых твердых веществ, по меньшей мере, 60 массовых процентов смолы на основе сложного сополиэфира.

11. Изделие по п. 1, в котором состав покрытия дополнительно содержит, исходя из общего содержания смолистых твердых веществ, от 2 до 20 массовых процентов акрилатного сополимера.

12. Изделие по п. 11, в котором акрилатный сополимер содержит одну или более глицидильных групп.

13. Изделие по п. 1, в котором смола на основе сложного сополиэфира характеризуется кислотным числом менее чем 10.

14. Изделие по п. 1, в котором смола на основе сложного сополиэфира характеризуется гидроксильным числом от 10 до 50.

15. Изделие по п. 1, в котором смола на основе сложного сополиэфира составляет более чем 90 массовых процентов от общего количества сложного полиэфира, присутствующего в составе покрытия, исходя из общего содержания твердых веществ на основе сложного полиэфира.

16. Изделие по п. 1, в котором состав покрытия, по существу, свободен от связанного бисфенола А и ароматических глицидилэфирных соединений.

17. Изделие по п. 1, при этом изделие содержит клепаный торец контейнера для напитков, включающий упаковочное покрытие, нанесенное, по меньшей мере, на часть торца контейнера.

18. Способ получения упаковочного покрытия, пригодного для контактирования с пищевыми продуктами или напитками, включающий стадии, на которых:

обеспечивают термоотверждаемый состав покрытия, содержащий:

смолу на основе сложного сополиэфира, характеризующуюся температурой

стеклования от 10°C до 50°C и каркасом, включающим неслучайное распределение чередующихся жестких и мягких сегментов, причем жесткие сегменты обеспечены олигомером или полимером сложного полиэфира, образованным из ингредиентов, включающих один или более полиолов и одну или более ароматических дикарбоновых кислот, а мягкие сегменты обеспечены алифатической дикарбоновой кислотой или

эквивалентом дикислоты;

агент поперечной сшивки; и

жидкий носитель; и

nanoсят состав покрытия, по меньшей мере, на часть плоской металлической подложки, пригодной для использования при формировании контейнера для пищевых продуктов или напитков или его части; и

термоотвержают состав покрытия.

19. Термоотверждаемый состав покрытия, содержащий:

по меньшей мере, 60 массовых процентов, исходя из общего содержания смолистых твердых веществ, смолы на основе сложного сополиэфира, имеющей температуру

стеклования от 10°C до 50°C и включающей неслучайное распределение чередующихся жестких и мягких сегментов, причем смола на основе сложного сополиэфира является продуктом реакции ингредиентов, включающих:

олигомер или полимер сложного полиэфира, образованный из ингредиентов, включающих один или более полиолов и одну или более ароматических дикарбоновых кислот, и

алифатическую дикарбоновую кислоту или эквивалент дикислоты, причем мягкие сегменты обеспечены алифатической дикарбоновой кислотой или эквивалентом дикислоты,

агент поперечной сшивки; и

жидкий носитель;

при этом состав покрытия является пригодным для применения в качестве

упаковочного покрытия для контактирования с пищевыми продуктами или напитками

⁵ после термоотверждения.

20. Термоотверждаемый состав покрытия по п. 19, при этом состав покрытия выполнен таким образом, что, когда состав покрытия присутствует на клепаном торце контейнера для напитков и характеризуется толщиной сухой пленки 1,1 миллиграмм на квадратный сантиметр, то указанный состав покрытия пропускает менее чем 1

¹⁰ миллиампер тока после того, как его подвергают воздействию электролитического раствора, содержащего 1% по массе NaCl, растворенного в воде, в течение 4 секунд при комнатной температуре.

21. Изделие, содержащее:

контейнер для пищевых продуктов или напитков, или его часть, имеющий

¹⁵ металлическую подложку; и

упаковочное покрытие, пригодное для контактирования с пищевыми продуктами или напитками, полученное посредством:

нанесения термоотверждаемого состава покрытия, по меньшей мере, на часть основной поверхности металлической подложки, при этом состав покрытия содержит:

²⁰ смолу на основе сложного сополиэфира, имеющую температуру стеклования от 10°C до 50°C и включающую неслучайное распределение чередующихся жестких и мягких сегментов, причем смола на основе сложного сополиэфира является продуктом реакции ингредиентов, включающих:

олигомер или полимер сложного полиэфира, образованный из ингредиентов,

²⁵ включающих один или более полиолов и одну или более ароматических дикарбоновых кислот, и

алифатическую дикарбоновую кислоту или эквивалент дикислоты, при этом мягкие сегменты обеспечены алифатической дикарбоновой кислотой или эквивалентом дикислоты;

³⁰ агент поперечной сшивки; и

жидкий носитель; и

термоотверждения состава покрытия.

35

40

45