



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

B65D 25/14 (2006.01)*C09D 201/00* (2006.01)*C09D 167/00* (2006.01)*B05D 7/14* (2006.01)*C08L 101/00* (2006.01)*C08L 67/00* (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014131130/05, 15.02.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.02.2013

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
17.02.2012 US 61/600,430

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2016 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 10.11.2016 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2011-009040 A1, 20.01.2011. US
2012-0027974 A1, 02.02.2012. US 2004-0167252
A1, 26.08.2004. US 4692491 A, 08.09.1987. US
5252682 A, 12.10.1993. BY 12775 C1, 28.02.2010.
RU 2188837 C2, 10.09.2002.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 17.09.2014(86) Заявка РСТ:
US 2013/026322 (15.02.2013)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/123314 (22.08.2013)Адрес для переписки:
105215, Москва, а/я 26, Н.А. Рыбиной

(72) Автор(ы):

КАВАЛЛИН Карл (US),
СКИЛЛМЭН Чарлз (US),
ЭВАНС Ричард Х. (US),
БРАНДЕРВУРГЕР ЛАРРИ Б. (US),
КИЛЛИЛЕА Т. Ховард (US),
О ДЕЛЛ Джордж Уильям (US)

(73) Патентообладатель(и):

ВАЛСПАР СОРСИНГ, ИНК. (US)

(54) СПОСОБЫ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ И ПОКРЫТИЯ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЙ ПОЛИМЕР

(57) Реферат:

Изобретение относится к области полимеров, предназначенных для применения в составах для покрытий, например в водных составах, используемых для покрытия упаковочных банок и контейнеров. Изделие представляет собой банку для пищевых продуктов или напитков или его часть, которое содержит: металлический субстрат; и покрытие, нанесенное по меньшей мере на часть металлического субстрата, которое сформировано из состава для покрытия, содержащего водную дисперсию вододиспергируемого сложного полиэфирного полимера, который содержит основную цепь,

содержащую по меньшей мере один гетероатом; и боковую группу, которая содержит по меньшей мере одну солевую группу, при этом боковая группа содержит продукт реакции ненасыщенного соединения, имеющего по крайней мере одну солевую или солеобразующую группу, которое присоединено к другой части полимера посредством реакции ненасыщенного соединения с одной или более двойными или тройными связями при условии, что реакция ненасыщенного соединения с указанными одной или более двойными или тройными связями не требует участия инициатора радикальной

полимеризации. Изобретение также относится к способу получения полимера, включающему обеспечение ненасыщенного сложного полиэфирного полимера-предшественника, имеющего среднечисленный молекулярный вес по меньшей мере 2000 и одну или более двойных или тройных углерод-углеродных связей; введение в реакцию по механизму реакции Дильса-Альдера, еновой реакции или комбинации этих реакций: i)

ненасыщенного соединения, имеющего по крайней мере одну солевую или солеобразующую группу, с ii) ненасыщенным полимером-предшественником таким образом, что между ненасыщенным соединением и ненасыщенным полимером-предшественником образуется ковалентная связь. 3 н. и 16 з.п. ф-лы, 1 табл., 5 пр.

RU 2 6 0 1 7 6 7 C 2

RU 2 6 0 1 7 6 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B65D 25/14 (2006.01)*C09D 201/00* (2006.01)*C09D 167/00* (2006.01)*B05D 7/14* (2006.01)*C08L 101/00* (2006.01)*C08L 67/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014131130/05, 15.02.2013**(24) Effective date for property rights:
15.02.2013

Priority:

(30) Convention priority:
17.02.2012 US 61/600,430(43) Application published: **10.04.2016** Bull. № 10(45) Date of publication: **10.11.2016** Bull. № 31(85) Commencement of national phase: **17.09.2014**(86) PCT application:
US 2013/026322 (15.02.2013)(87) PCT publication:
WO 2013/123314 (22.08.2013)

Mail address:

105215, Moskva, a/ja 26, N.A. Rybinoj

(72) Inventor(s):

**KAVALLIN Karl (US),
SKILLMEN CHarlz (US),
EVANS Richard KH. (US),
BRANDERVURGER LARRI B. (US),
KILLILEA T. KHovard (US),
O DELL Dzhordzh Uiljam (US)**

(73) Proprietor(s):

VALSPAR SORSING, INK. (US)(54) **METHODS AND MATERIALS FOR FUNCTIONALISATION OF POLYMERS AND COATINGS INCLUDING FUNCTIONALISED POLYMER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry; packaging industry.

SUBSTANCE: article is a jar for food products or beverages or part thereof, which comprises: a metal substrate; and a coating disposed on at least a portion of metal substrate, which is formed from a coating composition comprising an aqueous dispersion of a water-dispersible polyester polymer, which comprises a backbone chain having at least one heteroatom; and a side group that includes at least one salt group, wherein side group comprises a reaction product of an unsaturated compound having at least one salt or salt-forming group, that is attached to another portion of polymer via reaction of unsaturated compound with one or more double or triple bonds, with proviso that reaction of unsaturated compound with one or more double or triple bonds does not require participation of

a free-radical initiator. Invention also relates to a method of producing a polymer, which includes providing unsaturated polyester precursor polymer, having number-average molecular weight of at least 2,000 and one or more double or triple carbon-carbon bonds; reacting in a Diels-Alder reaction, an Ene reaction, or a combination thereof: i) unsaturated compound, having at least one salt or salt-forming group, with ii) unsaturated polymer precursor so that a covalent bond is formed between unsaturated compound and unsaturated polymer precursor.

EFFECT: invention relates to polymers, intended for use in coating compositions, for example in aqueous compositions, used for coating packaging jars and containers.

19 cl, 1 tbl, 5 ex

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

Настоящая заявка испрашивает приоритет согласно предварительной заявке на патент США №61/600430, поданной 17.02.2012, содержание которой полностью включено в настоящую заявку посредством ссылки.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение в целом относится к области полимеров. Более конкретно настоящее изобретение относится к области полимеров, предназначенных для применения в составах для покрытия, например в составах, используемых для покрытия упаковочных банок и контейнеров.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Для покрытия поверхностей банок, предназначенных для упаковки пищевых продуктов и напитков, используется большое количество различных составов. Для покрытия банок часто используют способ рулонного покрытия, который заключается в том, что на плоский лист подходящего металлического субстрата (например, из стали или алюминия) наносят подходящий состав и отверждают, а затем из покрытого составом субстрата формуют крышку или корпус банки. Покрытие предпочтительно должно быть пригодным для высокоскоростного нанесения на субстрат и обеспечивать необходимые свойства после отверждения, соответствующие высоким требованиям этой области применения. Например, покрытие должно быть безопасным при продолжительном контакте с пищевыми продуктами; обладать отличной адгезией к субстрату; легко подвергаться процессу вытяжки на стадии формования корпуса банки; при использовании в качестве покрытия для крышки банки обеспечивать ровные края при вскрытии банки для доступа к упакованному продукту; обеспечивать защиту от коррозии и других дефектов покрытия, таких как растрескивание, помутнение и/или образование пузырей; обеспечивать стойкость к деградации на протяжении длительных периодов времени даже в суровых условиях окружающей среды. Предшествующие покрытия, как правило, обладают одним или несколькими из этих недостатков.

Для защиты внутренних поверхностей банок использовали разнообразные покрытия, включая покрытия на основе эпоксидной смолы и поливинилхлорида (ПВХ). Однако каждый из этих типов покрытий имеет потенциальные недостатки. Например, повторная переработка материалов, содержащих ПВХ или родственные галоген-содержащие виниловые полимеры, может создавать определенные трудности. Желательно также снизить содержание или исключить присутствие определенных эпоксидных соединений, обычно используемых для получения эпоксидных покрытий, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами.

Обращаясь к вышеуказанной проблеме, разработчики лакокрасочной продукции для упаковочных изделий пытались создать покрытия на основе альтернативных связующих систем, таких как полиэфирные смолы. Однако разработка рецептуры покрытий на основе сложных полиэфиров, обладающих требуемым соотношением свойств (например, эластичностью, адгезией, коррозионной стойкостью, стабильностью, стойкостью к растрескиванию и т.п.) представляла собой труднорешаемую задачу. Например, обычно приходилось выбирать между коррозионной стойкостью и технологическими свойствами таких покрытий. Покрытия на основе сложных полиэфиров, подходящие для контакта с пищевыми продуктами, которые демонстрировали хорошие технологические свойства и стойкость к растрескиванию, как правило, были слишком мягкими и отличались недостаточной коррозионной стойкостью. Напротив, покрытия на основе сложных полиэфиров, подходящие для контакта с пищевыми продуктами, которые демонстрировали хорошую коррозионную

стойкость, обычно обладали слабой эластичностью и стойкостью к растрескиванию при формовании.

Потребности рынка определили создание улучшенной связующей системы для использования в покрытиях, таких как, например, покрытия для упаковочных изделий.

5 Такие упаковочные изделия, составы для покрытий, а также способы их получения раскрыты и заявлены в настоящем документе.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном аспекте настоящего изобретения предлагается функционализированный полимер, содержащий одну или более функциональных групп, предпочтительно
10 расположенных на одном или более «промежуточных» участках полимера (например, на участках, за исключением концевого отрезка основной цепи полимера).

Функционализированный полимер предпочтительно включает одну или более боковых групп, содержащих одну или более функциональных групп. Боковая группа может присоединяться к любому подходящему участку, например непосредственно к основной
15 цепи полимера или к другой части полимера (например, к дополнительной боковой группе, которая, в свою очередь, присоединяется к основной цепи полимера). В предпочтительных вариантах осуществления изобретения боковая группа, содержащая функциональную группу, является производной ненасыщенного соединения, содержащего одну или более функциональных групп. Боковая группа, содержащая
20 функциональную группу, предпочтительно включается в полимер и/или в полимер-предшественник посредством реакции, не требующей применения инициатора радикальной полимеризации.

Основная цепь функционализированного полимера обычно включает один или более гетероатомов. В отдельных предпочтительных вариантах осуществления изобретения
25 основная цепь представляет собой цепь сложного полиэфирного полимера.

В некоторых вариантах осуществления изобретения функционализированный полимер представляет собой вододиспергируемый полимер, такой как, например, вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер. Вододиспергируемый полимер предпочтительно включает одну или более боковых групп, содержащих одну или более
30 функциональных групп в виде солевой группы, такой как, например, нейтрализованная кислотная или основная группа.

В другом аспекте настоящего изобретения предлагается полимер, имеющий одно или более структурных звеньев, содержащих функциональные группы (например, боковые группы), которые являются продуктом перициклической реакции (например, перициклической еновой реакции или реакции циклоприсоединения, такой как реакция
35 Дильса-Альдера) или неперициклической еновой реакции. Структурное звено может быть расположено на любом подходящем участке, включая, например, дополнительные боковые группы или концевые отрезки основной цепи. В некоторых вариантах осуществления изобретения структурное звено, содержащее функциональную группу, является продуктом перициклической реакции, более предпочтительно продуктом
40 реакции Дильса-Альдера или еновой реакции ненасыщенного соединения, содержащего одну или более функциональных групп, более предпочтительно, одну или более описанных здесь функциональных групп (например, солевую или солеобразующую группу). В одном из вариантов осуществления изобретения ненасыщенное соединение, образующееся структурное звено полимера, содержащее функциональную группу, или
45 более предпочтительно оба из вышеуказанных соединений, имеют атомный вес менее чем приблизительно 200.

Еще в одном аспекте настоящего изобретения предлагается способ получения

функционализированного полимера. Способ включает создание ненасыщенного полимера или преполимера, имеющего одну или более двойных или тройных связей, как правило, одну или более двойных или тройных связей углерод-углерод. В некоторых вариантах осуществления изобретения предлагается ненасыщенный полимер, который

5 представляет собой линейный или в основном линейный конденсационный и/или поликонденсационный полимер, предпочтительно имеющий среднечисленный молекулярный вес более чем 2000 и более предпочтительно более чем 4000.

Ненасыщенное соединение, имеющее одну или более необходимых функциональных групп, затем взаимодействует с ненасыщенным полимером или преполимером с целью

10 присоединения одной или более боковых групп, содержащих функциональные группы. Боковая группа предпочтительно присоединяется путем реакции, использующей одну или более двойных или тройных связей полимера или преполимера и одну или более двойных или тройных связей ненасыщенного соединения. В некоторых вариантах осуществления изобретения боковая группа присоединяется к основной цепи или другой

15 части полимера с помощью одной или более связей углерод-углерод. В предпочтительных вариантах осуществления изобретения одна или более ковалентных связей между ненасыщенным соединением и ненасыщенным полимером или преполимером образуются с помощью реакции Дильса-Альдера, еⁿ-реакции или обеих этих реакций.

Еще в одном аспекте настоящего изобретения предлагается состав для покрытия, включающий функционализированный полимер, раскрываемый в настоящем документе. Состав для покрытия предпочтительно включает по меньшей мере пленкообразующий полимер. В некоторых вариантах осуществления изобретения состав для покрытия

20 представляет собой состав на водной основе, который может применяться, например, в качестве адгезионного покрытия для изделий, таких как, например, упаковочные изделия (например, легкие металлические упаковочные изделия, такие как контейнеры для пищевых продуктов или напитков, контейнеры для косметических и фармацевтических продуктов, их отдельные элементы и т.п.).

25

В настоящем изобретении также предлагаются упаковочные изделия, поверхность которых (как правило, металлическая) покрыта составом, раскрываемым в настоящем документе. В одном из вариантов осуществления изобретения упаковочное изделие представляет собой контейнер, такой как контейнер для пищевых продуктов или напитков, или его часть (например, винтовая крышка «твист-офф», крышки банок для пищевых продуктов и напитков и т.п.), в котором по меньшей мере часть внутренней

30 поверхности контейнера (например, сторона контейнера, контактирующая с пищевыми продуктами или напитками), покрыта описанным здесь составом, пригодным для продолжительного контакта с пищевыми продуктами, напитками или другим упакованным продуктом.

35

В одном варианте осуществления изобретения предлагается способ изготовления контейнера, который включает внутреннее, контактирующее с пищевыми продуктами покрытие, раскрываемое в настоящем документе. Способ включает: получение описанного в настоящем документе состава для покрытия и нанесение этого состава на по меньшей мере часть поверхности субстрата до или после процесса формования субстрата в контейнер или его часть, таким образом, чтобы состав покрывал

40 внутреннюю и/или наружную поверхность контейнера. Как правило, субстрат является металлическим, хотя, при необходимости, состав можно использовать для покрытия субстратов, изготовленных из других материалов.

45

В другом варианте осуществления изобретения предлагается способ формования

крышки банки для пищевых продуктов или напитков (например, крышки банки с открывающим ушком, как у банок для пива, газированной воды или сока), который включает: нанесение состава для покрытия на водной основе, включающего вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер, раскрываемый в настоящем документе, на металлический субстрат (например, изготовленный из алюминия или стали), который имеет форму развернутого рулона или листа, отверждение состава и формование из развернутого рулона или листа крышки банки для пищевых продуктов или напитков.

Изложенная выше сущность настоящего изобретения не предполагает описание каждого раскрываемого варианта осуществления изобретения или каждой области его возможного применения. Последующее описание более подробно иллюстрирует варианты осуществления настоящего изобретения. В тексте заявки предусмотрен перечень примеров, которые могут быть использованы в различных комбинациях. В каждом случае приведенный перечень представляет собой только типичную группу и не может рассматриваться как исключительный.

Более подробная информация, касающаяся одного или более вариантов осуществления изобретения, представлена в прилагаемых ниже чертежах и описании. Другие отличительные признаки, объекты и преимущества изобретения станут очевидными из описания и патентной формулы изобретения.

ВЫБРАННЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Если не оговорено иначе, то следующие термины, используемые в данном описании, имеют указанные ниже значения.

В данном контексте термин «органическая группа» означает углеводородную группу (с необязательными элементами, такими как кислород, азот, сера и кремний, за исключением углерода и водорода), которая классифицируется как алифатическая группа, циклическая группа или комбинация алифатической и циклической групп (например, алкарильная и аралкильная группы). Термин «алифатическая группа» означает группу насыщенного или ненасыщенного углеводорода линейной или разветвленной структуры. Этот термин используется также для обозначения, например, алкильных, алкенильных и алкинильных групп. Термин «алкильная группа» означает группу насыщенного углеводорода линейной или разветвленной структуры, включающую, например, метил, этил, изопропил, t-бутил, гептил, додецил, октадецил, амил, 2-этилгексил и т.п. Термин «алкенильная группа» означает группу ненасыщенного углеводорода линейной или разветвленной структуры с одной или несколькими двойными связями углерод-углерод, такую как винильная группа. Термин «алкинильная группа» означает группу ненасыщенного углеводорода линейной или разветвленной структуры с одной или несколькими тройными связями углерод-углерод. Термин «циклическая группа» означает группу углеводорода циклической структуры, которая классифицируется как алициклическая группа или ароматическая группа, обе из которых могут содержать гетероатомы. Термин «циклоалифатическая группа» означает органическую группу, содержащую кольцо, которое не является ароматической группой.

Группа, которая может быть идентичной или может отличаться, рассматривается как нечто «независимое». На органических группах соединений настоящего изобретения предполагается замещение. Для упрощения обсуждения и изложения конкретной терминологии, используемой в настоящем документе, термины «группа» и «функциональная группа» используются для установления различия между теми химическими соединениями, которые предусматривают замещение или могут быть замещены, и теми, которые не предусматривают замещения или не могут быть замещены.

Таким образом, использование термина «группа» при описании химического заместителя подразумевает, что описанный химический материал содержит в цепи незамещенную группу и, например, группу с атомами кислорода, азота, кремния или серы (как в алкоксильной группе), а также карбонильные группы или другие традиционные заместители. Если для описания химического соединения или заместителя используется термин «функциональная группа», подразумевается только незамещенный химический материал. Например, фраза «алкильная группа» подразумевает не только чистые алкильные заместители открытой цепи насыщенного углеводорода, такие как метил, этил, пропил, t-бутил и т.п., но также алкильные заместители, содержащие дополнительные заместители, известные в данной области техники, такие как гидроксильные, алкоксильные, алкилсульфонильные группы, атомы галогена, циано-, нитро-, amino-, карбоксильные группы и т.п. Таким образом, «алкильная группа» включает простые эфирные, галогеноалкильные, нитроалкильные, карбоксиалкильные, гидроксиалкильные, сульфоалкильные группы и т.п. С другой стороны, фраза «алкильная функциональная группа» ограничивается присутствием только чистых алкильных заместителей в открытой цепи насыщенного углеводорода, таких как метил, этил, пропил, t-бутил и т.п. Используемый здесь термин «группа» подразумевает присутствие как конкретной функциональной группы, так и более широкого класса замещенных или незамещенных структур, которые охватывают эту функциональную группу.

Термин «двойная связь» относится к любому типу двойной связи между любыми подходящими атомами (например, атомами углерода, кислорода, азота и т.п.), за исключением ароматических двойных связей.

Термин «тройная связь» является неограничивающим и относится к любому типу тройной связи между любыми подходящими атомами.

Термины «ненасыщенный» или «ненасыщенность», используемые применительно к материалу или группе, относятся к материалу или группе, которые включают по меньшей мере одну неароматическую двойную или тройную связь, обычно неароматическую двойную связь углерод-углерод.

Термин «в основном не содержит», используемый применительно к конкретному подвижному соединению, означает, что составы настоящего изобретения содержат менее чем 100 частей на миллион (м.д.) упомянутого подвижного соединения. Термин «по существу не содержит», используемый применительно к конкретному подвижному соединению, означает, что составы настоящего изобретения содержат менее чем 10 м.д. упомянутого подвижного соединения. Термин «по существу совершенно не содержит», используемый применительно к конкретному подвижному соединению, означает, что составы настоящего изобретения содержат менее чем 1 м.д. упомянутого подвижного соединения. Термин «совершенно не содержит», используемый применительно к конкретному подвижному соединению, означает, что составы настоящего изобретения содержат менее чем 20 частей на миллиард (млрд⁻¹) упомянутого подвижного соединения.

Термин «подвижный» означает, что соединение может быть извлечено из отвержденного покрытия, когда покрытие (обычно толщиной 1 мг/см² (6,5 мг/дюйм²)) подвергают воздействию контрольной среды с определенным набором условий, в зависимости от конечного применения. Примером таких условий испытания является воздействие на отвержденное покрытие ацетонитрила, применяемого для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), в течение 24 часов при температуре 25°C. Если вышеупомянутые фразы используют без термина «подвижный»

(например, «в основном не содержащий соединения XYZ»), это означает, что составы настоящего изобретения содержат это соединение в количестве, меньшем, чем было упомянуто выше, независимо от того, является соединение подвижным в покрытии или связано с компонентом покрытия.

5 Термин «сшивающий агент» относится к молекуле, способной образовывать ковалентную связь между полимерами или между двумя различными участками одного и того же полимера.

Термин «вододиспергируемый» применительно к диспергируемым в воде полимерам означает, что полимер может смешиваться с водой (или с водным носителем), образуя
10 стабильную смесь. Например, жидкость, которая расслаивается после хранения в течение 12 часов при температуре 21°C при нормальных условиях хранения, не является стабильной. Термин «вододиспергируемый» подразумевает включение термина «водорастворимый». Другими словами, под определением водорастворимый полимер следует также понимать вододиспергируемый полимер.

15 Термин «дисперсия» применительно к диспергируемому полимеру относится к смеси диспергируемого полимера и носителя. Термин «дисперсия» подразумевает включение термина «раствор».

Если не оговорено иначе, термин «(мет)акрилат» (где частица «мет» взята в скобки) подразумевает как акрилатные, так и метакрилатные соединения.

20 Термин «на» применительно к покрытию, наносимому на поверхность или субстрат, означает покрытия, наносимые на поверхность или субстрат как непосредственно, так и опосредованно. Так, например, покрытие, наносимое на грунтовочный слой, покрывающий субстрат, представляет собой покрытие, нанесенное на субстрат.

Если не оговорено иначе, термин «полимер» включает понятие как гомополимеров, так и сополимеров (т.е. полимеров, состоящих из двух или более мономеров). Так,
25 например, термин «сложный полиэфирный полимер» означает сложные сополиэфиры.

Термин «включает» и его варианты не имеют ограничивающего значения, если эти термины появляются в описании и формуле изобретения.

Термины «предпочтительный» или «предпочтительно» относятся к вариантам
30 осуществления изобретения, которые в определенных условиях могут обеспечить определенные преимущества. Однако другие варианты осуществления изобретения в аналогичных или других условиях также могут оказаться преимущественными. Кроме того, изложение одного или более предпочтительных вариантов осуществления изобретения не означает, что другие варианты осуществления изобретения неприемлемы,
35 и не подразумевает их исключения из объема изобретения.

Используемые здесь определенные и неопределенные артикли «a», «an», «the» и фразы «по меньшей мере один» и «один или более» являются взаимозаменяемыми. Так, например, фраза «состав для покрытия, который включает добавку» может означать, что состав включает «одну или более» добавок.

40 Указанный здесь диапазон числовых значений, вплоть до предельных значений, включает все числа, входящие в этот диапазон (например, числовой диапазон от 1 до 5 включает числа 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5 и т.п.). Кроме того, указанный диапазон подразумевает включение всех поддиапазонов, входящих в этот более широкий диапазон (например, числовой диапазон от 1 до 5 включает поддиапазоны от 1 до 4, от 1,5 до
45 4,5, от 1 до 2 и т.п.).

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном аспекте настоящего изобретения предлагаются материалы и способы функционализирования полимера, предусматривающие включение в полимер одной

или более функциональных групп. В предпочтительных вариантах осуществления изобретения проводят функционализирование предварительно полученного ненасыщенного полимера. В процессе функционализирования, как правило, используется по меньшей мере одна двойная или тройная связь ненасыщенного полимера. После функционализирования молекулярный вес функционализированного полимера может быть, необязательно, увеличен, если необходимо. В альтернативном варианте можно функционализировать ненасыщенный преполимер (например, олигомер или низкомолекулярный полимер) и после функционализации увеличить его молекулярный вес до необходимого конечного значения. Готовый функционализированный полимер, как правило, является ненасыщенным, но может быть необязательно модифицирован (например, путем гидрогенизации) для получения насыщенного полимера.

Добавляемая функциональная группа может придать полимеру одно или более полезных свойств, таких как, например, обеспечение мест для сшивания, повышение диспергируемости полимера в водной среде, улучшение совместимости полимера с одним или более другими материалами, повышение адгезии отвержденного покрытия к субстрату и т.п. Одна или более добавляемых функциональных групп могут располагаться в любом подходящем месте, включая, например, концевой отрезок основной цепи, дополнительные боковые группы (например, функциональные группы могут присутствовать в боковой группе, непосредственно присоединяемой к основной цепи полимера, или в боковой группе, которая отделена от основной цепи полимера с помощью одного или более узлов разветвления) и их комбинации.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения функционализированный полимер включает основную цепь, содержащую один или более гетероатомов.

Предпочтительными основными цепями являются основные цепи, образующиеся при конденсации и/или ступенчатой поликонденсации. Такие основные цепи могут включать любую комбинацию образующихся при конденсации и/или ступенчатой поликонденсации связей, таких как амидные, карбонатные, простые и сложноэфирные, имидные, мочевиные, уретановые связи или их комбинации. В отдельных предпочтительных вариантах осуществления изобретения полимер имеет сложную полиэфирную цепь, которая необязательно может включать любые другие подходящие связи. Так, например, в некоторых вариантах осуществления изобретения сложный полиэфирный полимер может представлять собой сложный полиэфир-уретановый полимер.

Функционализированный полимер предпочтительно включает по меньшей мере одну функциональную группу, присутствующую в боковой группе, которая присоединяется к основной цепи или к другой части полимера (например, к другой части, присоединяемой к основной цепи полимера). В некоторых вариантах осуществления изобретения боковая группа представляет собой самостоятельную дополнительную боковую группу, присоединяемую непосредственно с основной цепи, тогда как в других вариантах осуществления изобретения боковая группа представляет собой часть дополнительной боковой группы и самостоятельно не присоединяется к основной цепи полимера. В предпочтительных вариантах осуществления изобретения боковая группа, содержащая функциональную группу, присоединяется к другой части полимера с помощью одной или более связей углерод-углерод, как правило, с помощью одной или более одинарных связей углерод-углерод.

В некоторых вариантах осуществления изобретения боковая группа располагается на одном или обоих концевых отрезках цепи. Например, один или оба концевых отрезка цепи предварительно полученного полимера могут быть модифицированы с целью включения двойной связи углерод-углерод, которая впоследствии взаимодействует

путем раскрываемой здесь реакции с ненасыщенным соединением для присоединения боковой группы, содержащей функциональную группу, к одному или обоим концевым отрезкам основной цепи полимера.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения боковые группы, содержащие одну или более функциональных групп, являются производными ненасыщенного соединения, которое, как правило, включает одну или более двойных или тройных связей углерод-углерод, чаще всего, одну или более двойных связей углерод-углерод. Включение ненасыщенного соединения в полимер или его предшественник предпочтительно осуществляется с помощью перициклической реакции. Подходящие перициклические реакции включают еновые реакции и реакции циклоприсоединения. Предпочтительной реакцией циклоприсоединения является реакция Дильса-Альдера. Образующаяся боковая группа, как правило, является ненасыщенной, хотя может быть необязательно насыщенной.

Несмотря на предположение о том, что полимеры настоящего изобретения могут включать боковые группы, которые представляют собой виниловые и/или акриловые группы, полимеризуемые по механизму радикальной полимеризации, предпочтительными в настоящее время являются боковые группы, представляющие собой производные ненасыщенного соединения, которые не подвержены радикальной полимеризации. Это означает, что предпочтительные боковые группы, содержащие функциональные группы, включаются в полимер путем реакции, в которой не используется инициатор радикальной полимеризации. Примерами групп, полимеризуемых по механизму радикальной полимеризации, являются виниловые группы (также иногда именуемые «акриловыми» группами, когда используются (мет)акрилаты и/или (мет)акриловые кислоты), полученные путем инициирования реакции радикальной полимеризации этиленненасыщенных мономеров, таких как алкилакрилаты (например, этилакрилат, пропилакрилат, бутилакрилат, гидроксипропилакрилат, гидроксибутилакрилат, глицидилакрилат и т.п.), алкилметакрилаты (например, этилметакрилат, метилметакрилат, пропиламетакрилат, бутилметакрилат, гидроксипропилметакрилат, гидроксибутилметакрилат, глицидилметакрилат и т.п.), акриловая кислота, метакриловая кислота, виниловые ароматические соединения (например, стирол, винилтолуол и т.п.), винилхлорид, акриламида, метакриламида, акрилонитрил, винилацетат и т.п. и их комбинации. Примерами инициаторов радикальной полимеризации являются термические, фотохимические инициаторы радикальной полимеризации и т.п. Примеры термических инициаторов радикальной полимеризации включают перекисные инициаторы, иницирующие редокс-системы, персульфатные инициаторы, азоалкановые инициаторы и т.п.

Например, акриловые группы, содержащие кислотные функциональные группы, иногда вводят в полимеры, такие как сложные полиэфирные полимеры, для того, чтобы обеспечить способность полимера диспергироваться в воде (например, см. заявку США №2005/0196629, в которой рассматриваются такие вододиспергируемые сложные полиэфир-акриловые привитые сополимеры). Акриловые группы, содержащие кислотные функциональные группы, как правило, включаются в полимер путем взаимодействия с двойной связью углерод-углерод полимера с помощью реакции радикальной полимеризации с использованием инициатора.

Поскольку отдельные еновые реакции могут включать радикальные реакции, следует отметить, что такие реакции не используют инициаторы радикальной полимеризации, применяемые для виниловых групп, полимеризуемых по механизму радикальной полимеризации.

В некоторых вариантах осуществления изобретения боковая группа включает функциональную группу, расположенную на концевом отрезке боковой группы, вдали от той части боковой группы, которая присоединяется к основной цепи или другой части полимера. Функциональная группа боковой группы может присоединяться к основной цепи или другой части полимера с помощью разветвленной или неразветвленной, насыщенной или ненасыщенной углеродной цепи, которая не содержит гетероатомов.

Примером такой углеродной цепи является структура $-(C(R^1)_m)_n-$, где каждый R^1 , независимо друг от друга, представляет собой любой подходящий атом или группу (например, атом водорода, галогена, органическую группу и т.п.); каждый m , независимо друг от друга, представляет собой число 0, 1 или 2; n представляет собой целое число, предпочтительно от 1 до 20, более предпочтительно от 1 до 10; и один или более R^1 могут необязательно соединяться с одним или более другими R^1 и/или с другой частью или частями полимера.

В некоторых вариантах осуществления изобретения боковая группа не включает повторяющиеся звенья. В предпочтительных вариантах осуществления изобретения боковая группа присоединяется непосредственно к основной цепи или к дополнительной боковой группе, которая присоединяется к основной цепи, и является производной одиночной молекулы ненасыщенного соединения (например, одиночной молекулы сорбиновой кислоты или т.п.). Такой подход может привести к образованию боковой группы, содержащей функциональную группу (например, когда сорбиновую кислоту или подобное соединение используют как ненасыщенное соединение), которая не образует сшивку с двойными или тройными связями, присутствующими в других звеньях полимера или в свободном мономере. Это отчетливо видно на примере акрилатных групп сложных полиэфир-акрилатных сополимеров.

Функционализированный полимер может находить широкое применение в различных областях, включая его применение в качестве компонента состава для покрытия. Функционализированный полимер особенно пригоден в качестве связующего полимера адгезивного состава для покрытия. Составы для покрытия согласно настоящему изобретению могут необязательно включать один или более дополнительных компонентов, таких как, например, жидкость-носитель, сшивающий агент, пигмент, смазку, катализатор и т.п. В отдельных вариантах осуществления изобретения состав для покрытия может представлять собой состав для порошкового покрытия или состав для экструзионного покрытия. Однако, как правило, состав наносят на подложку при помощи жидкости-носителя.

Преимущество способа, раскрываемого в настоящем документе, заключается в том, что он создает возможность для присоединения одной или более функциональных групп к одному или более «промежуточным» участкам цепи полимера (например, к таким, как дополнительные боковые группы, за исключением концевых отрезков основной цепи полимера) после того, как полимер образован или, в основном, образован, что устраняет необходимость использования определенных трехфункциональных или высших реагентов для получения таких функциональных групп. Использование определенных трехфункциональных или высших реагентов, таких как, например, реагенты, содержащие три из нескольких групп активного водорода одного типа (например, триолы или трикарбоновые кислоты), может привести к нежелательно высоким уровням разветвления и даже желатинизации до того, как будет достигнут необходимый молекулярный вес и/или степень функционализирования.

Несмотря на то, что такие трехфункциональные и высшие реагенты можно использовать при относительно низких концентрациях, чтобы не допустить желатинирования образца, при таких концентрациях можно не достигнуть необходимого молекулярного веса и/или степени функционализации. Так, например, в некоторых вариантах осуществления изобретения способ, раскрываемый в настоящем документе, дает возможность получать в основном линейный полимер, имеющий молекулярный вес и/или степень функционализации, которые, как правило, не могут быть достигнуты при использовании традиционного метода конденсационной полимеризации, в частности, когда необходимые функциональные группы способны реагировать с другими функциональными группами, присутствующими в полимеризационной смеси. Примеры в основном линейных полимеров включают полимеры, в которых в основном все мономеры (например, >95 вес. %, >98 вес. %, >99 вес. %, >99,5 вес. % и т.п.), используемые для получения полимера, являются бифункциональными или монофункциональными. Соответственно, в основном линейные полимеры, как правило, включают менее чем 5 весовых процентов (вес. %), менее чем 2 вес. %, менее чем 1 вес. % или менее чем 0,5 вес. % трехфункциональных или высших мономеров.

Например, в некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения предлагаемый способ может использоваться для получения в основном линейного функционализированного конденсационного и/или поликонденсационного полимера, такого как, например, в основном линейный функционализированный сложный полиэфирный полимер, имеющий функциональные группы (например, группы активного водорода) на одном или более промежуточных участках цепи и обладающий среднечисленным молекулярным весом более 4000 («Mn»).

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения предлагаемый способ включает получение ненасыщенного полимера-предшественника или преполимера, имеющего одну или более двойных или тройных связей. Несмотря на то, что могут использоваться разветвленные соединения, ненасыщенный полимер или преполимер, как правило, является линейным или в основном линейным (Для удобства пользования незамещенный полимер или его преполимер в дальнейшем будут совместно именоваться «незамещенный полимер-предшественник», а при использовании в контексте со сложным полиэфирным полимером - «незамещенный сложный полиэфирный полимер-предшественник»). Несмотря на то, что одна или более двойных или тройных связей ненасыщенного полимера-предшественника, как правило, расположены в основной цепи полимера, двойные и тройные связи могут также располагаться в одной или более дополнительных боковых группах.

Ненасыщенный полимер-предшественник предпочтительно взаимодействует с ненасыщенным соединением, имеющим необходимую функциональную группу. Как правило, реакция происходит по механизму термического присоединения ненасыщенного соединения к ненасыщенному полимеру-предшественнику, но предполагается, что могут использоваться и другие подходящие механизмы реакции. В предпочтительных вариантах осуществления изобретения реакция осуществляется при повышенной температуре, такой как, например, от приблизительно 140°C до приблизительно 220°C, более предпочтительно от приблизительно 160°C до приблизительно 200°C и еще более предпочтительно от приблизительно 170°C до приблизительно 190°C.

Ненасыщенное соединение предпочтительно включает как а) одну или более двойных связей, как правило, одну или более двойных связей углерод-углерод, так и б) одну или более необходимых функциональных групп (как правило, групп, отличающихся от двойных или тройных связей). Примерами подходящих функциональных групп являются

группы активного водорода, содержащие атом водорода, присоединяемый, например, к атому кислорода (O), серы (S) и/или азота (N), такие как, например, аминные (например, =NH или -NH₂), альдегидные, ангидридные, карбоксильные (-COOH), гидроксильные (-OH), и тиоловые группы (-SH); изоцианатные (-NCO) или

5 блокированные изоцианатные группы; кетонные группы; любые из других функциональных групп, упомянутых в настоящем документе; или их варианты (например, нейтрализованные группы). В некоторых вариантах осуществления изобретения функциональная группа может представлять собой двойные связи углерод-углерод.

10 Примерами подходящих незамещенных соединений могут служить кротоновая кислота, фуриловый спирт, фурфурол, гидроксипропилсорбат, сорбиновая кислота, винилуксусная кислота и их смеси или их производные. Дополнительные примеры подходящих ненасыщенных соединений могут включать: 2,4-гексадиеновую кислоту, (E)-1-триметилсилилокси-1,3-бутадиен, (E)-2,4-пентадиеновую кислоту, (E)-1-амино-1,3-бутадиен, (E)-1-амидо-1,3-бутадиен, 2-триметилсилилокси-1,3-бутадиен, (E)-1-метокси-3-триметилсилилокси-1,3-бутадиен, винилнафталин, винилдигидронафталин, винилфенантрен, винилиндол, винилбензофуран, винилбензотиофен, циклогекса-2,4-диенон, о-бензохинон и их смеси.

20 В некоторых примерах осуществления изобретения солевые или солеобразующие группы являются группами, предпочтительными для включения в ненасыщенное соединение. В некоторых вариантах осуществления изобретения особенно предпочтительными являются кислотные или ангидридные группы.

В некоторых вариантах осуществления изобретения ненасыщенное соединение включает по меньшей мере один аллильный атом водорода, более предпочтительно

25 два аллильных атома водорода, присоединяемых к одному и тому же атому углерода. В одном из вариантов осуществления изобретения ненасыщенное соединение имеет структуру (H)(W¹)C-C(W²)=C(W³)(W⁴), где каждое из значений от W¹ до W⁴, независимо друг от друга, представляет собой любой подходящий атом или группу при условии,

30 что по меньшей мере одно из значений от W¹ до W⁴ включает функциональную группу, более предпочтительно группу, раскрываемую в настоящем документе. В

предпочтительных вариантах осуществления изобретения значение W¹ представляет собой атом водорода, а по меньшей мере одно из значений W², W³ или W⁴ включает функциональную группу, более предпочтительно солевую или солеобразующую группу.

35

Между ненасыщенным соединением и ненасыщенным полимером-предшественником происходит реакция, использующая, как правило, одну или более двойных связей, в результате которой между ненасыщенным соединением и ненасыщенным полимером-предшественником образуются одна или более ковалентных связей. В некоторых вариантах осуществления изобретения каждая из одной или более ковалентных связей является одиночной связью углерод-углерод.

40

В отдельных предпочтительных вариантах осуществления изобретения ненасыщенное соединение включает две или более сопряженных двойных связей углерод-углерод. Например, соединение имеющее в цепи сегмент -C(R)=C(R)-C(R)=C(R)-, представляет собой сопряженный диен, где каждый R, независимо друг от друга, представляет собой любой подходящий атом (например, атом водорода, галогена и т.п.) или группу.

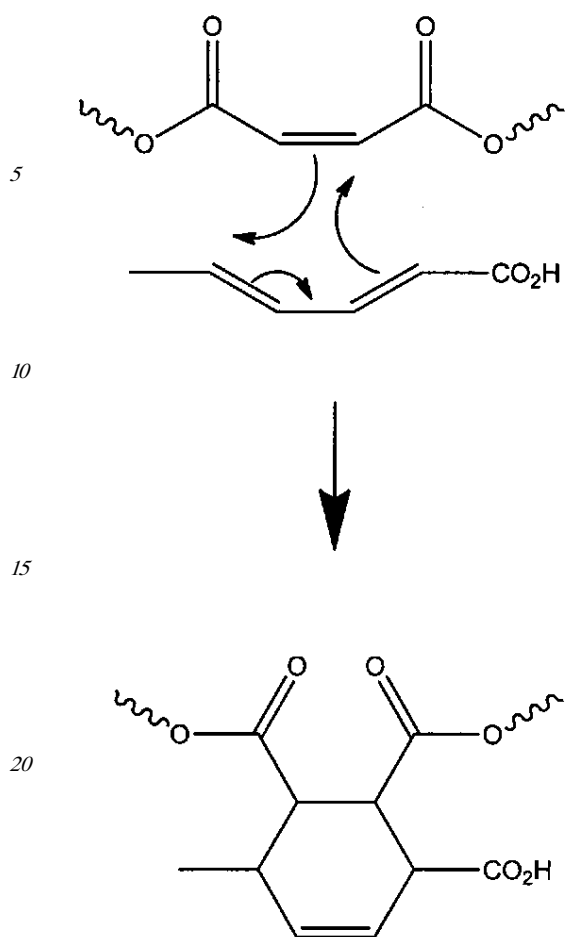
45

Примерами сопряженных ненасыщенных соединений могут служить фуриловый спирт, фурфурол, гидроксипропилсорбат, сорбиновая кислота и т.п. Предпочтительным сопряженным ненасыщенным соединением является сорбиновая кислота. Примеры

других подходящих функционализированных сопряженных ненасыщенных соединений могут включать функционализированные варианты любых из следующих соединений, а именно антрацена, бутадиена (включая, например, диметилбутадиен), циклогексадиена, циклопентадиена (включая, например, 1-алкилциклопентадиены или 2-алкилциклопентадиены), фурана, изопрена, метилвинилкетона, тиофена и их смесей.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения ненасыщенное соединение взаимодействует с ненасыщенным полимером-предшественником с образованием ковалентно присоединяемой боковой группы, которая является производным ненасыщенного соединения и содержит одну или более функциональных групп. Не желая быть связанными теорией, полагают, что ненасыщенное соединение ковалентно присоединяется к ненасыщенному полимеру-предшественнику путем реакции, использующей одну или более двойных или тройных связей полимера, для включения в него одной или более боковых групп, содержащих необходимые функциональные группы. В частности, подразумевают, что в предпочтительных вариантах осуществления изобретения реакция осуществляется по механизму реакции Дильса-Альдера и/или еновой реакции. В зависимости от используемых материалов и условий реакции полагают, что могут происходить как реакция Дильса-Альдера, так и еновая реакция, в результате которых происходит присоединение боковых групп, имеющих различное строение. Реакция Дильса-Альдера и еновая реакция относятся к «перициклическому» классу химических реакций, хотя отдельные еновые реакции могут являться неперициклическими реакциями (например, отдельные еновые реакции, в которых в качестве катализатора используется кислота Льюиса). Возможно также, что могут происходить одна или более других перициклических реакций.

Реакции Дильса-Альдера (часто именуемые реакциями циклоприсоединения [4+2]), как правило, включают присоединение ненасыщенного компонента (часто именуемого «диенофилом» применительно к реакции Дильса-Альдера) в положение 1,4 сопряженного диенового компонента с образованием продукта реакции циклоприсоединения, который, как правило, является по природе циклическим или бициклическим. В некоторых ситуациях по меньшей мере один из сопряженных диеновых и ненасыщенных компонентов содержит один или более заместителей, которые «активируют» компонент для осуществления реакции, хотя в некоторых случаях один или оба компонента могут содержать «дезактивирующий» заместитель или заместители. Реакция Дильса-Альдера обычно считается совмещенной реакцией и, в связи с этим, каждый из компонентов может быть либо «донором электронов», либо «акцептором электронов», в зависимости от присоединяемых к ним заместителей. В качестве примера ниже представлено схематическое изображение механизма реакции Дильса-Альдера, происходящей между сорбиновой кислотой и ненасыщенным структурным звеном, являющимся производным малеинового ангидрида, в результате которой образуется функционализированная боковая группа.



Таким образом, в некоторых вариантах осуществления изобретения боковая группа присоединяется к другой части функционализованного полимера (например, к основной цепи полимера или к другой группе, присоединяемой к основной цепи полимера) с помощью циклической группы, которая необязательно может быть полициклической группой (например, мостиковой бициклической группой, такой как норборненовая группа). Если боковая группа присоединяется по механизму реакции Дильса-Альдера, предполагается, что на месте ковалентной связи образуется ненасыщенная циклическая группа. Образующуюся ненасыщенную циклическую группу, при необходимости, можно необязательно гидрогенизировать с образованием насыщенной циклической группы.

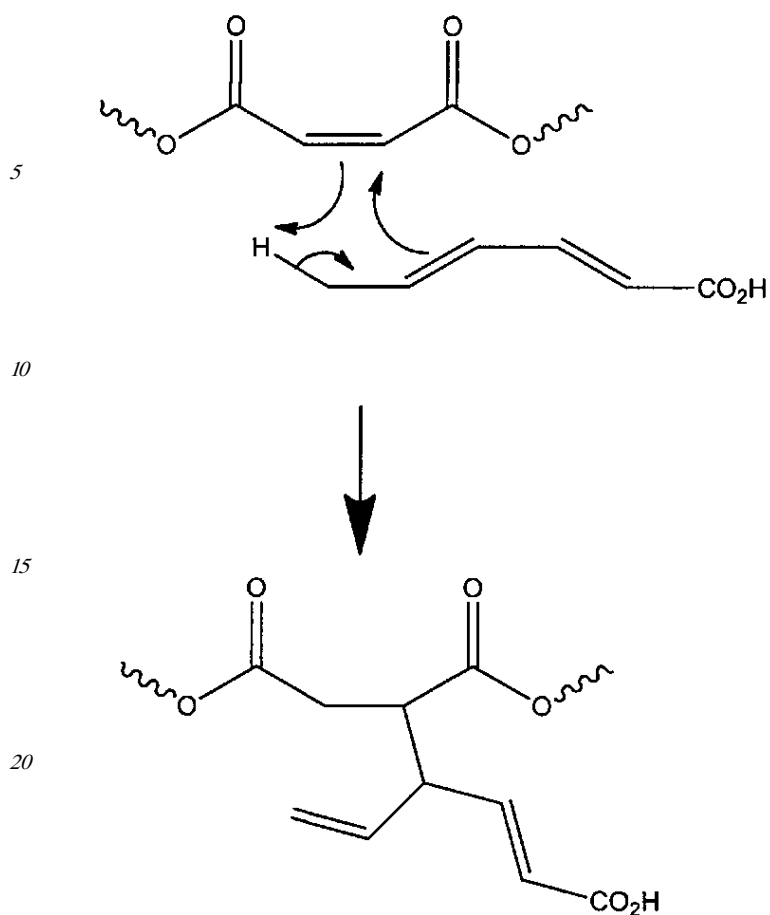
30

35

Для сравнения ниже представлено схематическое изображение механизма еновой реакции, происходящей между сорбиновой кислотой и ненасыщенным структурным звеном, являющимся производным малеинового ангидрида, в результате которой образуется функционализованная боковая группа.

40

45



В отличие от механизма реакции Дильса-Альдера механизм еновой реакции не требует участия ненасыщенного сопряженного диенового компонента. По этой причине, если используется механизм еновой реакции, для включения боковой группы, раскрываемой в настоящем документе, может применяться мононенасыщенное соединение (например, винилуксусная кислота). Как правило, механизм еновой реакции требует присутствия по меньшей мере одного аллильного атома водорода, более предпочтительно двух аллильных атомов водорода, присоединяемых к одному и тому же атому углерода. Как следует из вышеуказанной схемы реакции, ковалентно присоединяемая боковая группа, образующаяся в результате еновой реакции, предполагает двойную связь, которая включает атом углерода, к которому до реакции присоединялся аллильный атом водорода.

В некоторых вариантах осуществления изобретения механизмы реакции Дильса-Альдера и еновой реакции могут использоваться для ковалентного присоединения ненасыщенного соединения к ненасыщенной дополнительной боковой группе ненасыщенного полимера-предшественника. В таких вариантах осуществления изобретения образующийся полимер включает по меньшей мере одну боковую группу, содержащую функциональную группу, которая не присоединяется непосредственно к основной цепи полимера.

Реакция Дильса-Альдера и еновая реакции также могут использоваться для присоединения к концевым отрезкам основной цепи ненасыщенного полимера-предшественника структурного звена, являющегося производным ненасыщенного соединения, для получения одной или более функциональных групп.

Несмотря на то что ненасыщенный полимер-предшественник может включать любые подходящие двойные или тройные связи, предпочтительными являются двойные и

тройные связи углерод-углерод, причем в настоящее время предпочтительны двойные связи углерод-углерод. Если необходимо, двойные связи могут быть сопряженными двойными связями, более предпочтительно сопряженными двойными связями углерод-углерод. Ненасыщенный полимер-предшественник может иметь любую подходящую основную цепь, включая любой тип основной цепи, ранее упомянутый в настоящем документе. В отдельных предпочтительных вариантах осуществления изобретения ненасыщенный полимер-предшественник имеет основную цепь сложного полиэфира, которая может необязательно включать любые другие подходящие связи, как было упомянуто выше.

Как отмечалось выше, двойные связи углерод-углерод являются предпочтительными как для ненасыщенного соединения, так и для ненасыщенного полимера-предшественника. Примерами других подходящих двойных связей могут служить двойные связи углерод-кислород, двойные связи углерод-азот, двойные связи азот-азот или двойные связи азот-кислород. Предпочтительные двойные связи способны участвовать в одной или в обеих реакциях - реакции Дильса-Альдера и еновой реакции.

В другом аспекте настоящего изобретения предлагается вододиспергируемый полимер, содержащий одну или более вододиспергирующих групп, по меньшей мере одна из которых предпочтительно включена в полимер с помощью способа функционализации, раскрываемого в настоящем документе. Вододиспергируемый полимер предпочтительно используется в качестве связующего полимера в составах для покрытия на водной основе, включая, например, составы для покрытия упаковочных изделий на водной основе, и предпочтительно включается в такие составы по меньшей мере в количестве, необходимом для пленкообразования.

Вообще говоря, связующий полимер, используемый в составах для покрытия, содержащих органический растворитель, с трудом диспергируется в водной среде с целью получения состава для покрытия на водной основе, обладающего необходимыми кроющими свойствами в отвержденном состоянии. Эта проблема является особенно актуальной в области применения составов в качестве покрытий для упаковочных изделий (например, банок для пищевых продуктов или напитков), где для достижения необходимых кроющих свойств состава приходится преодолевать целый ряд трудностей. Традиционные способы диспергирования в воде, применяемые, например, для сложных полиэфирных полимеров, которые используются в составах на основе органического растворителя, предназначенных для покрытия упаковочных изделий, часто приводят к получению составов на водной основе, обладающих худшими кроющими свойствами. Однако было неожиданно обнаружено, что материалы и способы, раскрываемые в настоящем документе, могут быть использованы для модификации сложного полиэфирного связующего полимера, применяемого в составах на основе органического растворителя, предназначенных для покрытия упаковочных изделий, с целью создания вододиспергируемого варианта этого полимера, который может использоваться для получения состава для покрытия упаковочных изделий на водной основе, обладающего в отвержденном состоянии кроющими свойствами, сопоставимыми с кроющими свойствами состава для покрытия, содержащего органический растворитель.

Вододиспергируемый полимер может включать любые подходящие вододиспергирующие группы. В предпочтительных вариантах осуществления изобретения вододиспергируемый полимер включает вододиспергирующие группы в виде одной или более солевых групп, таких как, например, анионные или катионные солевые группы (например, нейтрализованные кислотные или основные группы) или их комбинации.

Примерами подходящих солевых групп являются анионные группы, катионные группы и их комбинации. Примеры анионных солевых групп включают нейтрализованные кислотные или ангидридные группы, сульфатные группы ($-\text{OSO}_3^-$),
 5 фосфатные группы ($-\text{OPO}_3^-$), сульфонатные группы ($-\text{SO}_2\text{O}^-$), фосфинатные группы ($-\text{POO}^-$), фосфонатные группы ($-\text{PO}_3^-$) и их комбинации. Примеры подходящих катионных солевых групп включают следующие группы:



(именуемые соответственно четвертичные аммониевые группы, четвертичные фосфониевые группы и третичные сульфатные группы) и их комбинации.

Предпочтительными в настоящее время являются нейтрализованные кислотные или ангидридные группы и нейтрализованные основные группы, причем в отдельных
 15 вариантах осуществления изобретения предпочтительными являются нейтрализованные карбоксильные группы.

Неограничивающие примеры нейтрализующих агентов, используемых для образования анионных солевых групп, включают неорганические и органические основания, такие как амины, гидроокись натрия, гидроокись калия, гидроокись лития, аммиак и их смеси. В отдельных вариантах осуществления изобретения
 20 предпочтительными нейтрализующими агентами являются третичные амины.

Неограничивающие примеры подходящих третичных аминов включают триметиламин, диметилэтаноламин (известный также как диметиламиноэтанол), метилдиэтаноламин, триэтаноламин, этилметилэтаноламин, диметилэтиламин, диметилпропиламин, диметил
 25 3-гидрокси-1-пропиламин, диметилбензиламин, диметил 2-гидрокси-1-пропиламин, диэтилметиламин, диметил 1-гидрокси-2-пропиламин, триэтиламин, трибутиламин, N-метилморфолин и их смеси.

Примеры подходящих нейтрализующих агентов, используемых для образования катионных солевых групп, включают неорганические и органические кислоты, такие
 30 как муравьиная кислота, уксусная кислота, хлористоводородная кислота, серная кислота и их комбинации.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения некоторые или все солевые группы вододиспергируемого полимера получают с помощью способа функционализации, раскрываемого в настоящем документе, и незамещенного
 35 соединения, имеющего: а) одну или более двойных связей, более предпочтительно, одну или более двойных связей углерод-углерод и б) одну или более солевых или солеобразующих групп.

Включение в полимер одной или более вододиспергирующих групп посредством реакции с ненасыщенным соединением может осуществляться в любое подходящее
 40 время во время синтеза полимера. Например, предварительно полученный ненасыщенный полимер с нужным молекулярным весом может подвергаться последующей реакции с ненасыщенным соединением для получения необходимого количества вододиспергирующих групп.

В других вариантах осуществления изобретения ненасыщенный преполимер может взаимодействовать с ненасыщенным соединением, и образующийся функционализированный преполимер может быть в дальнейшем модифицирован с
 45 целью получения функционализированного полимера с нужным молекулярным весом.

В некоторых таких ситуациях, однако, следует следить за тем, чтобы не происходило

желатинизации. Например, если ненасыщенное соединение представляет собой соединение, содержащее кислотную функциональную группу, такое как, например, сорбиновая кислота, а преполимер имеет кислотные и/или гидроксильные группы на каждом концевом отрезке цепи, то образующийся преполимер будет иметь одну или более кислотных и/или гидроксильных групп, что может привести к проблеме желатинизации, в том случае, если преполимер будет взаимодействовать с дополнительными полифункциональными соединениями (например, двухосновными кислотами и/или диолами) для дальнейшего повышения молекулярного веса. Такие проблемы возможной желатинизации отсутствуют, если предварительно полученный ненасыщенный полимер с нужным молекулярным весом взаимодействует с ненасыщенным соединением.

Для получения вододиспергируемого полимера может использоваться любое ненасыщенное соединение, содержащее подходящую солевую или солеобразующую группу. Ненасыщенное соединение может включать любые подходящие группы из указанных в настоящем документе. Предпочтительными солеобразующими группами являются нейтрализуемые кислотные или основные группы.

Ненасыщенное соединение, содержащее одну или более солевых или солеобразующих групп, предпочтительно включает по меньшей мере одну двойную связь, способную участвовать в реакции Дильса-Альдера или еновой реакции, причем предпочтительными связями являются двойные связи углерод-углерод. В отдельных вариантах осуществления изобретения (например, там, где необходима реакция Дильса-Альдера) предпочтительными являются сопряженные двойные связи, в особенности, сопряженные двойные связи углерод-углерод.

В тех вариантах осуществления изобретения, в которых используется ненасыщенное соединение, содержащее сопряженные двойные связи, ненасыщенный полимер может включать любое подходящее соотношение указанных в настоящем документе боковых групп, присоединяемых посредством еновой реакции или реакции Дильса-Альдера. В некоторых вариантах осуществления изобретения присутствуют боковые группы, присоединяемые как посредством реакции Дильса-Альдера, так и посредством еновой реакции, при значительной доле боковых групп, содержащих функциональные группы, присоединяемых посредством еновой реакции (например, >10%, >25%, >50%, >60%, >70% и т.п.). Если присутствуют оба типа боковых групп, присоединяемых посредством реакции Дильса-Альдера и еновой реакции, то они могут располагаться как на одних и тех же звеньях полимерной цепи, так и на разных звеньях полимерной цепи, включая их комбинации.

Несмотря на то, что ненасыщенное соединение, содержащее солевые или солеобразующие группы, может обладать любым подходящим атомным весом, в предпочтительных в настоящее время вариантах осуществления изобретения его атомный вес составляет менее чем приблизительно 200 (например, менее чем 200, менее чем 175, менее чем 150, менее чем 125, менее чем 100 и т.п.). Несмотря на то, что могут использоваться ненасыщенные жирные кислоты с длинной цепью (например, >C12) и очень длинной цепью (например, >C22), в настоящее время такие ненасыщенные соединения не являются предпочтительными, особенно, если полимер предусмотрен для использования в составах для покрытия упаковочных изделий, контактирующих с пищевыми продуктами.

Примерами подходящих ненасыщенных соединений, содержащих солевые или солеобразующие группы, могут служить сорбиновая кислота (также именуемая как 2,4-гексадиеновая кислота), 2,4-пентадиеновая кислота, пироглизиновая кислота, 1-амино-

1,3-бутадиен, 1-нафталинуксусная кислота, антраценкарбоновая кислота, 1,8-нафтоыйный ангидрид, 1-нафталинметиламин, винилуксусная кислота, ее нейтрализованные варианты и их комбинации. Предпочтительным ненасыщенным соединением, используемым для получения вододиспергируемого полимера, является сорбиновая кислота.

5 Вододиспергируемый полимер может включать любое необходимое количество боковых групп, которые являются производными ненасыщенного соединения, содержащего одну или более солевых или соледержащих групп. В некоторых вариантах осуществления изобретения вододиспергируемый полимер включает по меньшей мере приблизительно 0,5 вес. %, более предпочтительно по меньшей мере 1
10 вес. % и еще более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 2 вес. % таких боковых групп. Хотя максимальное количество таких боковых групп не ограничено, вододиспергируемый полимер, как правило, содержит боковые группы в количестве менее чем приблизительно 50 вес. %, более предпочтительно менее чем приблизительно 30 вес. % и еще более предпочтительно менее чем приблизительно 7 вес. %.

15 Вышеуказанные концентрации боковых групп основаны на количестве ненасыщенного соединения, включаемого в реакционную смесь относительно общего веса нелетучего вещества реагентов, используемых для получения вододиспергируемого полимера.

Далее рассматриваются типичные материалы и способы получения вододиспергируемых сложных полиэфирных полимеров, раскрываемых в настоящем
20 документе, а также составы для покрытия, полученные на их основе. Идеи, раскрываемые в нижеприведенном описании изобретения, могут также применяться в других вариантах осуществления изобретения.

Вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер может включать полимерные сегменты, отличающиеся от сложных полиэфирных сегментов. Однако, как правило,
25 по меньшей мере 50 вес. % сложного полиэфира содержит сложные полиэфирные сегменты. В некоторых вариантах осуществления изобретения значительная часть сложного полиэфира (например, >80 вес. %, >90 вес. %, >95 вес. % и т.п.) или весь сложный полиэфир в весовом отношении содержит сложные полиэфирные сегменты.

Ненасыщенный сложный полиэфирный полимер-предшественник можно получить,
30 используя стандартные реакции конденсации. Сложный полиэфирный полимер-предшественник, как правило, является производным смеси по меньшей мере одного полифункционального спирта («полиола»), этерифицированного по меньшей мере одной поликарбоновой кислотой (или ее производным). Реакционная смесь предпочтительно включает по меньшей мере один ненасыщенный реагент. В некоторых
35 вариантах осуществления изобретения может использоваться реакция поликонденсации, сопровождающаяся переэтерификацией. При необходимости, ненасыщенный сложный полиэфирный полимер-предшественник может включать полимерные связи (например, амидные, карбаматные, карбонатные, сложные и простые эфирные, мочевиные, уретановые связи и т.п.), боковые цепи и концевые группы, не относящиеся к простым
40 полиольным и поликислотным компонентам.

Для включения двойных и/или тройных связей в ненасыщенный сложный полиэфирный полимер-предшественник могут использоваться любые подходящие ненасыщенные реагенты. Такие ненасыщенные реагенты, как правило, включают по меньшей мере одну реакционноспособную функциональную группу, способную
45 участвовать в реакции конденсации и/или ступенчатой поликонденсации, более предпочтительно две или более таких реакционноспособных функциональных групп, а в некоторых вариантах осуществления изобретения предпочтительно две такие функциональные группы. Примерами таких реакционноспособных функциональных

групп могут служить любые из групп активного водорода, указанных в настоящем документе, а также любые другие подходящие реакционноспособные функциональные группы, такие как, например, изоцианатные группы (-NCO). Примерами таких предпочтительных реакционноспособных функциональных групп являются функциональные группы, способные участвовать в реакциях образования сложных эфиров (например, гидроксильные, карбоксильные, ангидридные группы и т.п.). Примерами предпочтительных ненасыщенных реагентов являются ненасыщенные поликислоты, (поли)ангидриды или их этерифицированные варианты, причем, в настоящее время предпочтительными являются ненасыщенные дикарбоновые кислоты и ненасыщенные моноангидриды. Некоторыми специфическими примерами подходящих ненасыщенных реагентов могут служить ненасыщенные карбоновые кислоты, такие как малеиновая кислота, 2-метилмалеиновая кислота, фумаровая кислота, итаконовая кислота, 2-метилитаконовая кислота, надиковая кислота, метилнадиковая кислота, тетрагидрофталева кислота, метилтетрагидрофталева кислота, их производные или ангидриды (например, малеиновый ангидрид, надиковый ангидрид и т.п.) и их смеси. Некоторые специфические примеры подходящих ненасыщенных полиолов могут включать бутандиол, бутиндиол, 3-гексин-2,5-диол, 2-бутиндиовую кислоту и их смеси.

Примером предпочтительного соединения, используемого для включения ненасыщенной связи в ненасыщенный сложный полиэфирный полимер-предшественник, является малеиновый ангидрид. Малеиновый ангидрид является особенно предпочтительным по ряду причин, включая его низкую себестоимость и его коммерческую доступность. Более того, не желая быть связанными теорией, полагают, что малеиновый ангидрид является особенно сильным диенофилом, проявляющим отличную реакционную способность в реакции Дильса-Альдера. Малеиновый ангидрид также является предпочтительным реагентом для еновых реакций. Было обнаружено, что с ненасыщенными сложными полиэфирными полимерами, содержащими звенья, являющиеся производными малеинового ангидрида, реакции Дильса-Альдера могут происходить при более низкой температуре (например, от приблизительно 150°C до приблизительно 200°C, по сравнению с температурой реакции от 260°C до 280°C, необходимой для полимеров, содержащих звенья, являющиеся производными ненасыщенных жирных кислот или масел), что может являться преимуществом для тех вариантов осуществления изобретения, в которых требуется более низкая температура реакции.

В некоторых вариантах осуществления изобретения (например, там, где использование состава для покрытия предполагает контакт с пищевыми продуктами) предпочтительно, чтобы обеспечивался контроль отношения ненасыщенного соединения к ненасыщенным связям в сложном полиэфирном полимере-предшественнике для того, чтобы избежать присутствия в составе для покрытия нежелательных количеств остаточного непрореагировавшего ненасыщенного соединения. Например, если ненасыщенные связи сложного полиэфирного полимера-предшественника образуются с помощью малеинового ангидрида (или некоторых других подобных реагентов), то в этом случае сложный полиэфирный полимер-предшественник предпочтительно содержит молярный избыток звеньев, являющихся производными малеинового ангидрида (или других ненасыщенных реагентов), относительно количества ненасыщенного соединения, содержащего функциональную группу (например, сорбиновой кислоты) и включаемого в реакционную смесь. Молярное отношение ненасыщенного соединения, содержащего функциональную группу, к ненасыщенным мономерным звеньям, присутствующим в сложном полиэфирном полимере-

предшественнике, более предпочтительно составляет менее чем 0,8:1 и еще более предпочтительно менее чем 0,6:1. В некоторых вариантах осуществления изобретения молярное отношение ненасыщенного соединения, содержащего функциональную группу, к ненасыщенным мономерным звеньям, присутствующим в сложном полиэфирном полимере-предшественнике, составляет более чем приблизительно 0,1:1, более предпочтительно более чем приблизительно 0,2:1 и еще более предпочтительно более чем 0,3:1. В некоторых вариантах осуществления изобретения молярное отношение ненасыщенного соединения, содержащего функциональную группу, к ненасыщенным мономерным звеньям, содержащим двойные связи углерод-углерод и присутствующим в сложном полиэфирном полимере-предшественнике, равняется вышеуказанным значениям.

Примеры подходящих поликарбоновых кислот, используемых для получения вододиспергируемого сложного полиэфирного полимера, включают дикарбоновые и поликарбоновые кислоты, содержащие функциональные группы высших кислот (например, трикарбоновые кислоты, тетракарбоновые кислоты и т.п.), или их ангидриды, их предшественники или производные (например, этерифицируемое производное поликарбоновой кислоты, такое как сложный диметиловый эфир или ангидрид) или их смеси. Подходящие поликарбоновые кислоты могут включать, например, малеиновую кислоту, фумаровую кислоту, янтарную кислоту, адипиновую кислоту, фталевую кислоту, тетрагидрофталевую кислоту, метилтетрагидрофталевую кислоту, гексагидрофталевую кислоту, метилгексагидрофталевую кислоту, эндометилентетрагидрофталевую кислоту, азелаиновую кислоту, себадиновую кислоту, изофталевую кислоту, тримеллитовую кислоту, терефталевую кислоту, нафталиндикарбоновую кислоту, циклогександикарбоновую кислоту, глутаровую кислоту, димерные жирные кислоты, их ангидриды или производные и их смеси. При необходимости могут использоваться аддукты поликислотных соединений (например, трикислоты, тетракислоты и т.п.) и монофункциональные соединения. Следует понимать, что при синтезе сложного полиэфира указанные кислоты могут быть представлены в виде ангидридов, сложных эфиров (например, алкилового эфира) или в подобном равноценном виде. Для краткости изложения такие соединения именуется здесь «карбоновыми кислотами» или «поликарбоновыми кислотами».

Примеры подходящих полиолов включают диолы, полиолы, содержащие три или более гидроксильных групп (например, триолы, тетраолы и т.п.), и их комбинации. Подходящими полиолами могут служить, например, этиленгликоль, пропиленгликоль, 1,3-пропандиол, глицерин, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль, триэтиленгликоль, триметилолпропан, триметилолэтан, трипропиленгликоль, неопентилгликоль, пентаэритритол, 1,4-бутандиол, гексилгликоль, циклогександиметанол, полиэтилен- или полипропиленгликоль, изопропилиден бис(п-фенилен-оксипропанол-2) и их смеси. При необходимости могут использоваться аддукты полиольных соединений (например, триолы, тетраолы и т.п.) и монофункциональные соединения.

Реакционная смесь, используемая для получения вододиспергируемого сложного полиэфирного полимера, может включать любые подходящие необязательные сомомеры.

Если в реакционную смесь, используемую для получения ненасыщенного сложного полиэфирного полимера-предшественника, включаются трехфункциональные или высшие полиолы или поликарбоновые кислоты, предпочтительно обеспечить контроль общего стехиометрического количества таких реагентов, чтобы избежать желатинизации. В отдельных предпочтительных вариантах осуществления изобретения

трехфункциональные или высшие полиолы и поликарбоновые кислоты не включаются в реакционную смесь, используемую для получения ненасыщенного сложного полиэфирного полимера-предшественника. В случае их использования количество трехфункционального мономера предпочтительно составляет менее чем 5 вес. % в пересчете на общий вес нелетучих веществ реагентов, используемых для получения ненасыщенного сложного полиэфирного полимера-предшественника.

В некоторых вариантах осуществления изобретения предпочтительно, чтобы вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер включал одну или более ароматических групп, более предпочтительно одну или более ароматических групп в основной цепи полимера. Предпочтительные ароматические полимеры включают по меньшей мере приблизительно 5 вес. %, более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 10 вес. %, еще более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 15 вес. % и еще более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 20 вес. % ароматических групп. В некоторых вариантах осуществления изобретения полимер может включать до 75 вес. % и более ароматических групп. Вышеуказанные весовые проценты соответствуют общему весу ароматических мономеров, используемых для получения полимера, относительно общего веса реагентов, используемых для получения полимера. Так, например, если в полимер включается олигомер, содержащий ароматическую группу, весовой процент ароматической группы в полимере рассчитывают, используя вес ароматического мономера, применяемого для получения олигомера (в отличие от веса олигомера). Подходящие ароматические мономеры включают, например, ароматические мономеры, содержащие кислотные, сложные эфирные или ангидридные функциональные группы (например, ароматические монокислоты и/или поликислоты, более предпочтительно ароматические поликислоты); ароматические мономеры, содержащие гидроксильные функциональные группы (например, ароматические моно- и/или полифункциональные мономеры); или ароматические мономеры, содержащие одну или более (как правило, по меньшей мере две) реакционноспособных групп, способных взаимодействовать в реакции конденсации и/или ступенчатой поликонденсации с дополнительной реакционноспособной группой (более предпочтительно гидроксильными, карбоксильными, сложными эфирными или ангидридными группами) с образованием ковалентной связи. Примерами подходящих ароматических мономеров являются терефталевая кислота, изофталевая кислота, фталевая кислота, фталевый ангидрид, тримеллитовый ангидрид, тримеллитовая кислота, диметилтерефталат, диметилизофталат, диметилфталат, 5-натрий-сульфоизофталевая кислота, нафтольная кислота, 1,8-нафтольный ангидрид, диметилнафталат, пиромеллитовый диангидрид, их производные или их комбинации.

Вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер может содержать любые подходящие концевые группы. В некоторых вариантах осуществления изобретения основная цепь вододиспергируемого сложного полиэфирного полимера имеет на концах гидроксильные и/или карбоксильные группы, более предпочтительно гидроксильные группы.

В том случае, если кислотные или ангидридные группы используются для того, чтобы придать сложному полиэфирному полимеру вододиспергирующие свойства, полимер, содержащий кислотные или ангидридные функциональные группы, предпочтительно должен иметь кислотное число по меньшей мере 5, более предпочтительно по меньшей мере 40 миллиграмм (мг) КОН на грамм смолы. Сложный полиэфирный полимер, содержащий кислотные или ангидридные функциональные группы, предпочтительно имеет кислотное число не более чем 400 и более предпочтительно не более чем 100 мг

КОН на грамм смолы.

В отдельных предпочтительных вариантах осуществления изобретения вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер способен смешиваться с водой с образованием стабильной водной дисперсии, которая не расслаивается при хранении в нормальных условиях (например, при температуре окружающей среды без перемешивания) в течение одной недели, предпочтительно в течение одного месяца и еще более предпочтительно в течение трех месяцев.

Вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер может иметь любую подходящую температуру стеклования («Tg»). В некоторых вариантах осуществления изобретения полимер имеет Tg по меньшей мере приблизительно 0°C, более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 10°C и еще более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 25°C. Хотя максимальная Tg особо не ограничивается, предпочтительно, чтобы она составляла менее чем приблизительно 150°C, более предпочтительно менее чем приблизительно 100°C и еще более предпочтительно менее чем приблизительно 50°C.

Вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер может иметь любой подходящий молекулярный вес. В предпочтительных вариантах осуществления изобретения вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер имеет среднечисленный молекулярный вес (Mn) по меньшей мере приблизительно 2000, более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 4000 и еще более предпочтительно по меньшей мере 5000. Несмотря на то что верхний предел молекулярного веса не ограничен, вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер, как правило, имеет Mn менее чем приблизительно 50000, чаще менее чем приблизительно 20000 и еще чаще менее чем приблизительно 10000.

В некоторых вариантах осуществления изобретения вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер предпочтительно не содержит или в значительной степени не содержит жирных кислот (например, жирных кислот с длинной или очень длинной цепью), масел и/или других углеводов с длинной цепью. Предполагается, что использование неподходящих количеств таких материалов может придать посторонний привкус или запах упакованным пищевым продуктам, длительное время контактирующим с составом для покрытия, раскрываемым в настоящем документе. При использовании состава для покрытия внутренней поверхности банок для пива присутствие неподходящих количеств таких материалов в полимере может привести к снижению объема «пенной шапки» напитка. Кроме того, присутствие неподходящих количеств таких материалов в полимере может привести к тому, что коррозионная стойкость состава для покрытия, раскрываемого в настоящем документе, будет не соответствовать некоторым целям его применения, в особенности, если оно используется для покрытия упаковочных изделий, предусмотренных для хранения, так называемых, «трудноудерживаемых» пищевых продуктов. В отдельных предпочтительных вариантах осуществления изобретения вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер включает не более чем 10 вес. %, более предпочтительно не более чем 3 вес. % и еще более предпочтительно не более чем 1 вес. % жирных кислот, масел или других углеводов с длинной цепью (например, углеводов, содержащих 8 или более атомов углерода, таких как $\geq C_{10}$, $\geq C_{12}$, $\geq C_{15}$, $\geq C_{20}$, $\geq C_{30}$) в пересчете на общий вес нелетучих веществ реагентов, используемых для получения вододиспергируемого сложного полиэфирного полимера.

Предполагается, что в отдельных вариантах осуществления изобретения вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер может включать некоторые

углеводороды с длинной цепью, имеющие 12 или менее атомов углерода, такие как, например, себациновая кислота.

В отдельных предпочтительных вариантах осуществления изобретения вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер не является алкидной смолой.

5 Аналогичным образом, предпочтительные в настоящее время составы для покрытия не содержат или в значительной степени не содержат жирных кислот (например, жирных кислот с длинной или очень длинной цепью) и масел. Предпочтительные составы для покрытия включают не более чем 20 вес. %, более предпочтительно не более чем 10
10 вес. % и еще более предпочтительно не более чем 5 вес. % масел и жирных кислот в пересчете на общий вес нелетучих веществ реагентов, используемых в составе для покрытия.

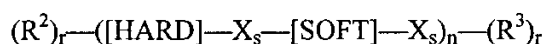
В некоторых вариантах осуществления изобретения вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер имеет основную цепь, которая включает один или более «мягких» сегментов и один или более «твердых сегментов», предпочтительно по меньшей мере
15 два твердых сегмента. В некоторых таких вариантах осуществления изобретения сложный полиэфирный полимер включает множество твердых сегментов и предпочтительно имеет Tg от приблизительно 10°C до приблизительно 50°C, более предпочтительно от приблизительно 15°C до приблизительно 35°C. Один или более твердых сегментов предпочтительно имеют Tg от приблизительно 10°C до
20 приблизительно 100°C, более предпочтительно от приблизительно 15°C до приблизительно 80°C, еще более предпочтительно от приблизительно 20°C до приблизительно 70°C. В одном варианте осуществления изобретения твердый сегмент имеет Tg от 20°C до 40°C. Как правило, один или более твердых сегментов образуются из олигомера или полимера, имеющего молекулярный вес по меньшей мере 500, более
25 предпочтительно по меньшей мере 750 и еще более предпочтительно по меньшей мере 1000.

Материал или материалы, используемые для образования одного или более мягких сегментов, предпочтительно выбираются таким образом, чтобы один или более мягких сегментов способствовали а) достижению более низкой общей Tg для сложного
30 полиэфирного полимера (например, по сравнению со сложным полиэфирным полимером с аналогичным молекулярным весом, не содержащим одного или более мягких сегментов) и/или б) улучшению технологических свойств (например, эластичности) состава для покрытия, получаемого с помощью сложного полиэфирного полимера. Примеры материалов, используемых для образования мягкого сегмента (в чистом виде
35 или в сочетании с одним или более сомономерами), включают адапиновую кислоту; азелаиновую кислоту; материалы на основе жирных кислот, такие как димеры жирных кислот или диолы димерных жирных кислот; себациновую кислоту; янтарную кислоту; глутаровую кислоту; их производные или варианты; или их смеси. В некоторых вариантах осуществления изобретения мягкий сегмент образуется из одного из
40 вышеуказанных мономеров без участия каких-либо дополнительных сомономеров. Если мягкий сегмент представляет собой сложный полиэфирный олигомер или полимер, то в этом случае для образования мягкого сегмента вышеупомянутые мономеры могут использоваться в сочетании с одним или более подходящими сомономерами.

Типичные материалы и способы получения сложного полиэфирного полимера, содержащего твердые и мягкие сегменты, описаны в международной публикации №
45 WO/2012/051540. Согласно настоящему изобретению, целью которого является получение вододиспергируемых вариантов сложных полиэфирных полимеров на основе органического растворителя, описанных в международной заявке № WO/2012/051540,

реагенты, используемые для получения полимера, предпочтительно включают один или более описанных здесь ненасыщенных реагентов (например, малеиновый ангидрид), позволяющих функционализировать полимер с помощью вододиспергирующих групп, используя способ, раскрываемый в настоящем документе. Было обнаружено, что такие вододиспергируемые сложные полиэфирные полимеры обладают превосходными свойствами, если они используются в качестве связующего полимера в соответствующих составах для покрытия упаковочных изделий на водной основе, контактирующих с пищевыми продуктами, включая, например, составы для покрытия крышек банок для напитков.

Твердые и мягкие сегменты могут образовывать цепь любой подходящей конфигурации. В некоторых вариантах осуществления изобретения основная цепь вододиспергируемого сложного полиэфирного полимера представляет собой чередующуюся последовательность твердых и мягких сегментов. В некоторых вариантах осуществления изобретения чередующиеся твердые и мягкие сегменты, как правило, связываются друг с другом посредством образующихся при ступенчатой поликонденсации связей, чаще всего посредством образующихся при конденсации связей, таких как сложные эфирные связи. Типичный пример такого полимера с чередующимися твердыми и мягкими сегментами представлен ниже в формуле 1:



где:

[HARD] независимо друг от друга представляет собой твердый сегмент;

[SOFT] независимо друг от друга представляет собой мягкий сегмент;

каждый X, если имеется, независимо друг от друга представляет собой дивалентную органическую группу и более предпочтительно образующуюся при ступенчатой поликонденсации связь, такую как, например, образующаяся при конденсации связь; каждый s независимо друг от друга представляет собой число 0 или 1, более предпочтительно 1;

n представляет собой число 1 или больше, более предпочтительно от 1 до 15;

R², если имеется, представляет собой реакционноспособную функциональную группу (например, -ОН, -COOH и т.п.), органическую группу или мягкий сегмент, который может необязательно включать концевую реакционноспособную функциональную группу и может необязательно соединяться со смежным твердым сегментом посредством образующейся при ступенчатой поликонденсации связи;

R³, если имеется, представляет собой реакционноспособную функциональную группу (например, -ОН, -COOH и т.п.), органическую группу или твердый сегмент, который может необязательно включать концевую реакционноспособную функциональную группу; и

каждый r независимо друг от друга представляет собой число 0 или 1.

В одном варианте осуществления изобретения n представляет собой по меньшей мере число 2; каждый s представляет собой число 1; каждый X представляет собой сложную эфирную связь; каждый r представляет собой число 1; R² представляет собой реакционноспособную функциональную группу, более предпочтительно гидроксильную группу; и R³ представляет собой твердый сегмент, содержащий концевую реакционноспособную функциональную группу, более предпочтительно твердый сегмент, содержащий концевую гидроксильную группу.

В некоторых вариантах осуществления изобретения каждый концевой отрезок цепи вододиспергируемого сложного полиэфирного полимера включает твердый сегмент,

более предпочтительно твердый сегмент, содержащий концевую реакционноспособную функциональную группу и еще более предпочтительно твердый сегмент, содержащий концевую гидроксильную группу.

В некоторых вариантах осуществления изобретения весовое отношение твердых сегментов к мягким сегментам в вододиспергируемом сложном полиэфирном полимере в среднем составляет от 1:1 до 50:1, более предпочтительно от 8:1 до 20:1 и еще более предпочтительно от 10:1 до 15:1 (твердые сегменты: мягкие сегменты).

Вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер может включать любое количество твердых и мягких сегментов. В предпочтительных вариантах осуществления изобретения сложный полиэфирный полимер включает в среднем от 1 до 35, более предпочтительно от 2 до 20 и еще более предпочтительно от 4 до 10 сегментов каждого типа. В предпочтительных вариантах осуществления изобретения сложный полиэфирный полимер включает в среднем мягкие сегменты w (где w - среднее количество мягких сегментов) и твердые сегменты $w+1$ (например, если w означает 3, $w+1$ означает 4).

В некоторых вариантах осуществления изобретения твердые и мягкие сегменты составляют в весовом отношении по меньшей мере большую часть сложного полиэфирного полимера. В некоторых таких вариантах осуществления изобретения твердые и мягкие сегменты составляют по меньшей мере 70 вес. %, по меньшей мере 85 вес. % или по меньшей мере 90 вес. % сложного полиэфирного полимера, раскрываемого в настоящем документе. Вышеуказанные весовые проценты включают любые связующие группы (например, сложные эфирные связи), соединяющие твердые и мягкие сегменты, которые образуются в результате реакции дополнительных реакционноспособных функциональных групп (например, гидроксильных и карбоксильных групп), присутствующих в твердых и мягких сегментах исходных реагентов.

Вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер может применяться в различных составах для покрытия, имеющих разнообразное целевое назначение. Было обнаружено, что вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер особенно пригоден для использования в составах для покрытия упаковочных изделий, включая контейнеры для пищевых продуктов или напитков. Приводимое ниже обсуждение относится к составам, полученным с использованием вододиспергируемого сложного полиэфирного полимера и применяемым для покрытия упаковочных изделий. Несмотря на то, что приводимое ниже обсуждение концентрирует внимание на составах для покрытия упаковочных изделий, объем изобретения не ограничивает возможности применения идей раскрываемого изобретения к составам для покрытий, имеющих другое целевое назначение.

Составы для покрытия согласно настоящему изобретению могут включать любое подходящее количество вододиспергируемого сложного полиэфирного полимера для получения необходимого результата. Предпочтительные составы для покрытия включают по меньшей мере приблизительно 50 вес. %, более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 60 вес. % и еще более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 70 вес. % вододиспергируемого сложного полиэфирного полимера. Предпочтительные составы для покрытия включают до приблизительно 100 вес. %, более предпочтительно до приблизительно 95 вес. % и еще более предпочтительно до приблизительно 80 вес. % вододиспергируемого полимера. Эти весовые проценты указаны в пересчете на общий вес сухого остатка смолы, содержащейся в составе для покрытия. Несмотря на то что общее количество сухого остатка смолы в составе для покрытия может значительно изменяться в зависимости от конкретного варианта

осуществления изобретения и может быть любым подходящим количеством, сухой остаток смолы, как правило, составляет по меньшей мере большую часть от общего веса нелетучих веществ, присутствующих в составе для покрытия.

Кроме того, состав для покрытия предпочтительно содержит сшивающую смолу.

5 Например, может использоваться любая из известных отверждающих смол, содержащих реакционноспособные гидроксильные группы. Выбор конкретного сшивающего агента, как правило, зависит от конкретно получаемого продукта. Примеры подходящих сшивающих агентов включают аминопласты, фенопласты, блокированные изоцианаты и их комбинации.

10 Фенопластовые смолы включают продукты конденсации альдегидов с фенолами. Предпочтительными альдегидами являются формальдегид и ацетальдегид. Могут использоваться различные фенолы, такие как, например, фенол, крезол, п-фенилфенол, п-трет-бутилфенол, п-трет-амилфенол и циклопентилфенол.

Аминопластовые смолы включают продукты конденсации альдегидов, таких как
15 формальдегид, ацетальдегид, кротональдегид и бензальдегид, с веществами, содержащими amino- или амидо-группы, такими как мочевины, меламин и бензогуанамины. Примеры подходящих аминопластовых смол включают бензогуанамино-формальдегидные смолы, меламина-формальдегидные смолы, этерифицированные меламина-формальдегидные смолы, мочевино-формальдегидные
20 смолы и их комбинации.

Могут также использоваться продукты конденсации других аминов и амидов, таких как, например, продукты конденсации альдегидов с триазидами, диазидами, триазидами, гуанадинами, гуанаминами и алкил- и арил-замещенными меламинами. Отдельными примерами таких соединений являются N,N'-диметилмочевина, бензомочевина,
25 дициандиамида, формагуанамина, ацетогуанамина, гликолурил, аммелин 2-хлор-4,6-диамино-1,3,5-триазин, 6-метил-2,4-диамино-1,3,5-триазин, 3,5-диаминотриазол, триаминопиримидин, 2-меркапто-4,6-диаминопиримидин, 3,4,6-трис(этиламино)-1,3,5-триазин и т.п. Несмотря на то что в качестве альдегида, как правило, используется формальдегид, аналогичные продукты конденсации могут быть получены с помощью
30 других альдегидов, таких как ацетальдегид, кротональдегид, акролеин, бензальдегид, фурфурол, глиоксаль и т.п. и их смесей.

Примерами подходящих изоцианатных сшивающих агентов являются блокированные или неблокированные алифатические, циклоалифатические или ароматические ди-, три- или поливалентные изоцианаты, такие как гексаметилендиизоцианат (HMDI),
35 циклогексил-1,4-диизоцианат и т.п. и их смеси. Примерами подходящих изоцианатов, обычно используемых в таких сшивающих агентах, являются изомеры изофторондиизоцианата, дициклогексилметандиизоцианата, толуолдиизоцианата, дифенилметандиизоцианата, фенилендиизоцианата, тетраметилксилдиизоцианата, ксилилендиизоцианата и их смеси.

40 Количество используемого отверждающего агента зависит, например, от типа отверждающего агента, времени и температуры сушки и молекулярного веса полимера. Как правило, сшивающий агент присутствует в количестве от 5 до 40 вес. %. Предпочтительно сшивающий агент присутствует в количестве от 10 до 30 вес. %, более предпочтительно от 15 до 25 вес. %. Весовые проценты указаны в пересчете на общий
45 вес сухого остатка смолы, содержащейся в составе для покрытия.

При необходимости состав для покрытия может необязательно включать один или более виниловых полимеров. Примером предпочтительного винилового полимера является акриловый сополимер, причем в некоторых вариантах осуществления

изобретения предпочтительно используются акриловые сополимеры с дополнительными боковыми глицидильными группами. Такие подходящие акриловые сополимеры описаны в патенте США №6235102. В случае использования необязательного акрилового сополимера его количество, как правило, составляет от 1 до 20 вес. %. Предпочтительно акриловый сополимер присутствует в количестве от 2 до 15 вес. %, более предпочтительно от 3 до 10 вес. % и оптимально от 5 до 10 вес. %. Весовые проценты указаны в пересчете на общий вес сухого остатка смолы, содержащейся в составе для покрытия.

Подходящие акриловые сополимеры, имеющие дополнительные боковые глицидильные группы, предпочтительно содержат от приблизительно 30 до 80 вес. %, предпочтительно от приблизительно 40 до 70 вес. % и еще более предпочтительно от приблизительно 50 до 70 вес. % мономера, содержащего глицидильную группу.

Подходящие мономеры, содержащие глицидильную группу, включают любой мономер, имеющий двойную связь углерод-углерод и глицидильную группу. Как правило, мономер представляет собой сложный глицидиловый эфир альфа, бета-ненасыщенной кислоты или ее ангидрид. Подходящими альфа, бета-ненасыщенными кислотами являются монокарбоновые или дикарбоновые кислоты. Примеры таких карбоновых кислот включают акриловую кислоту, метакриловую кислоту, альфа-хлоракриловую кислоту, альфа-цианакриловую кислоту, бета-метакриловую кислоту (кротоновую 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. Специфические примеры мономеров, содержащих глицидильную группу, включают глицидил(мет)акрилат (т.е. глицидилметакрилат и глицидилакрилат), моно- и диглицидилитаконат, моно- и диглицидилмалеат и моно- и диглицидилформиат. Предполагается, что в качестве мономера могут также использоваться простые аллилглицидиловый и винилглицидиловый эфиры.

Следует также отметить, что изначально акриловый сополимер может представлять собой сополимер альфа, бета-ненасыщенной кислоты и алкил(мет)акрилата, который затем вступает в реакцию с глицидилгалидом или тозилатом, например, глицидилхлоридом, для размещения дополнительных боковых глицидильных групп в акрилатном сополимере. Альфа, бета-ненасыщенной карбоновой кислотой может являться, например, любая кислота из вышеперечисленных.

В альтернативном варианте осуществления изобретения сначала образуется акриловый сополимер, содержащий дополнительные боковые гидроксильные группы. Акриловый сополимер с дополнительными боковыми гидроксильными группами может быть получен путем включения в акрилатный сополимер мономера, такого как 2-гидроксиэтилметакрилат или 3-гидроксипропилметакрилат. Затем сополимер вступает в реакцию для размещения дополнительных боковых глицидильных групп в акриловом сополимере.

Предпочтительным мономером, содержащим глицидильную группу, является глицидил(мет)акрилат.

Акриловый сополимер может быть необязательно образован из реагентов, включающих алкил(мет)акрилат, имеющий структуру: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{CO}-\text{OR}^6$, где R^5 представляет собой водород или метил, а R^6 представляет собой алкильную группу,

содержащую от 1 до 16 атомов углерода. Группа R^6 может быть замещена одной или более, как правило, одной или тремя, функциональными группами, такими как, например, гидроксильные, галогеновые, аминные, фенильные и алкоксильные группы. Исходя из вышеизложенного, подходящими для использования в сополимере являются

гидроксиалкил(мет)акрилаты и аминокалкил(мет)акрилаты. Алкил(мет)акрилат, как правило, представляет собой сложный эфир акриловой или метакриловой кислоты. Предпочтительно R^5 представляет собой метил, а R^6 представляет собой алкильную группу, содержащую от 2 до 8 атомов углерода. Более предпочтительно R^5 представляет собой метил, а R^6 представляет собой алкильную группу, содержащую от 2 до 4 атомов углерода. Примеры алкил(мет)акрилата включают метил-, этил-, пропил-, изопропил-, бутил-, изобутил-, пентил-, изоамил-, гексил-, 2-аминоэтил-, 2-гидроксиэтил-, 2-этилгексил-, циклогексил-, децил-, изодецил-, бензил-, 2-гидроксипропил-, лаурил-, изоборнил-, октил-, нонил(мет)акрилаты и их комбинации.

Акриловый сополимер предпочтительно включает один или более виниловых сомономеров, таких как стирол, галостирол, изопрен, диаллилфталат, дивинилбензол, сопряженный бутадиен, альфа-метилстирол, винилтолуол, винилнафталин и их смеси. Другими подходящими полимеризуемыми виниловыми мономерами являются акрилонитрил, акриламид, метакриламид, метакрилонитрил, винилацетат, винилпропионат, винилбутират, винилстеарат, изобутоксиметилакриламид и т.п. В одном варианте осуществления изобретения акриловый сополимер получают, не используя стирол.

Вышеупомянутые мономеры могут полимеризоваться по стандартному механизму радикальной полимеризации, то есть с использованием инициаторов, таких как перекиси или сложные пероксиэфиры, с образованием акрилового сополимера, предпочтительно имеющего M_n от приблизительно 2000 до 15000, более предпочтительно от приблизительно 2500 до 10000 и еще более предпочтительно от приблизительно 3000 до 8000. Акриловый сополимер может образовываться на месте в присутствии сложного полиэфирного полимера и/или может по меньшей мере частично прививаться к сложному полиэфирному полимеру (например, через ненасыщенную связь, присутствующую в полимере, которая может быть введена с помощью малеинового ангидрида или т.п.).

Состав для покрытия согласно настоящему изобретению может также включать другие необязательные компоненты, использование которых не сказывается негативно на самом составе или отвержденном покрытии на его основе. Такие необязательные компоненты включают в состав для покрытия, как правило, для улучшения его эстетических свойств, для облегчения процессов его изготовления и обработки, для удобства обращения с составом и удобства его нанесения, а также для улучшения функциональных свойств состава или отвержденного покрытия на его основе.

Такие необязательные компоненты включают, например, катализаторы, красители, пигменты, тонеры, разбавители, наполнители, смазки, антикоррозионные добавки, добавки для улучшения текучести, загустители, диспергаторы, антиоксиданты, усилители адгезии, светостабилизаторы, органические растворители и их смеси. Каждый необязательный компонент включается в количестве, достаточном для выполнения своего назначения, но не в таком количестве, которое может негативно отразиться на составе или отвержденном покрытии на его основе.

Одним из необязательных компонентов является катализатор, повышающий скорость отверждения и/или степень сшивания. Неограничивающие примеры катализаторов включают, но не ограничиваются сильными кислотами (например, додецил-

бензолсульфоновой кислотой (DDBSA, коммерчески доступная под торговой маркой CYCAT 600 от фирмы Cytec), метансульфоновой кислотой (MSA), п-толуолсульфоновой кислотой (pTSA), динонилнафталиндисульфоновой кислотой (DNNDSA) и трифлатной кислотой), соединениями четвертичного аммония, фосфорными соединениями, соединениями олова и цинка и их комбинациями. Примеры включают галиды тетраалкиламмония, йодид или ацетат тетраалкил- или тетраарилфосфония, октоат олова, октоат цинка, трифенилфосфин и аналогичные катализаторы, известные специалистам в этой области. В случае использования катализатор предпочтительно присутствует в количестве по меньшей мере 0,01 вес. % и более предпочтительно по меньшей мере 0,1 вес. % в пересчете на вес нелетучего вещества, содержащегося в составе для покрытия. В случае использования катализатор предпочтительно присутствует в количестве не более чем 3 вес. % и более предпочтительно не более чем 1 вес. % в пересчете на вес нелетучего вещества, содержащегося в составе для покрытия.

Другим полезным необязательным компонентом является смазка, такая как воск, который облегчает изготовление покрытых изделий (например, крышек банок для пищевых продуктов или напитков), придавая гладкость покрытию плоского металлического субстрата. Смазка присутствует в составе для покрытия предпочтительно в количестве от приблизительно 0,1 вес. % до приблизительно 5 вес. % и более предпочтительно от приблизительно 0,3 вес. % до 3,5 вес. % в пересчете на вес нелетучего вещества, содержащегося в составе для покрытия. Предпочтительные смазки включают, например, карнаубский воск, полиэтиленовые воски, полиэтиленовые воски, модифицированные политетрафторэтиленом (PTFE) и воски Фишера-Тропша.

Другим полезным необязательным компонентом является пигмент, такой как двуокись титана. Пигмент необязательно присутствует в составе для покрытия в количестве от 0 до приблизительно 50 вес. % в пересчете на вес нелетучего вещества, содержащегося в составе для покрытия.

В отдельных предпочтительных вариантах осуществления изобретения состав для покрытия представляет собой состав на водной основе, который по меньшей мере включает пленкообразующее количество вододиспергируемого сложного полиэфирного полимера согласно настоящему изобретению. Состав для покрытия предпочтительно включает по меньшей мере 30 вес. % жидкости-носителя и более предпочтительно по меньшей мере 50 вес. % жидкости-носителя. В таких вариантах осуществления изобретения состав для покрытия, как правило, включает менее чем 90 вес. % жидкости-носителя, более предпочтительно менее 80 вес. % жидкости-носителя. Жидкость-носитель предпочтительно содержит по меньшей мере приблизительно 50 вес. % воды, более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 60 вес. % воды и еще более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 75 вес. % воды. В некоторых вариантах осуществления изобретения жидкость-носитель не содержит или в основном не содержит органического растворителя.

В отдельных предпочтительных вариантах осуществления изобретения состав для покрытия на водной основе является устойчивым при хранении (например, не расслаивается) в нормальных условиях в течение по меньшей мере одной недели, более предпочтительно в течение по меньшей мере одного месяца и еще более предпочтительно в течение по меньшей мере трех месяцев.

В других вариантах осуществления изобретения предлагаются составы для покрытия, которые могут представлять собой составы на основе растворителя, которые включают, например, не более минимального количества воды (например, от 0 до 2 вес. %).

В некоторых вариантах осуществления изобретения отвержденный состав для

покрытия согласно настоящему изобретению предпочтительно имеет Tg по меньшей мере 20°C, более предпочтительно по меньшей мере 25°C и еще более предпочтительно по меньшей мере 30°C. В некоторых вариантах осуществления изобретения Tg отвержденного состава для покрытия предпочтительно составляет менее чем
5 приблизительно 80°C, более предпочтительно менее чем приблизительно 70°C и еще более предпочтительно менее чем приблизительно 60°C.

В некоторых вариантах осуществления изобретения состав для покрытия согласно настоящему изобретению (например, состав для покрытия упаковочных изделий) до отверждения (например, состав в жидком виде) включает менее чем 1000 частей на
10 миллион (м.д.), предпочтительно менее чем 200 м.д. и еще более предпочтительно менее чем 100 м.д. низкомолекулярных (например, <500 г/моль, <200 г/моль, <100 г/моль и т.п.) этиленненасыщенных соединений.

Предпочтительные составы для покрытия в основном не содержат подвижного бисфенола А («BPA») и простого диглицидилового эфира BPA ("BADGE"), более
15 предпочтительно по существу не содержат этих соединений и еще более предпочтительно совершенно не содержат этих соединений. Состав для покрытия также предпочтительно в основном не содержит связанных BPA и BADGE, более предпочтительно по существу не содержит этих соединений и в оптимальном варианте совершенно не содержит этих соединений. Кроме того, предпочтительные составы также в основном не содержат,
20 более предпочтительно по существу не содержат и еще более предпочтительно совершенно не содержат: бисфенола S, бисфенола F и простого диглицидилового эфира бисфенола F или бисфенола S.

В некоторых вариантах осуществления изобретения полимер согласно настоящему изобретению (и предпочтительно состав для покрытия) по меньшей мере в основном
25 «не содержит эпоксидных компонентов», более предпочтительно «не содержит эпоксидных компонентов». Термин «не содержит эпоксидных компонентов» применительно к полимеру означает, что полимер не содержит «эпоксидных сегментов в основной цепи» (то есть, сегментов, образованных в результате реакции эпоксидной группы и группы, способной взаимодействовать с эпоксидной группой). Так, например,
30 полимер, содержащий сегменты основной цепи, которые представляют собой продукт реакции бисфенола (например, бисфенола А, бисфенола F, бисфенола S, 4,4'-дигидроксидбисфенола и т.п.) и галоидгидрина (например, эпихлоргидрина), не будет считаться полимером, не содержащим эпоксидных компонентов. В то же время, виниловый полимер, полученный из виниловых мономеров и/или олигомеров,
35 содержащих эпоксидную функциональную группу (например, глицидилметакрилат), будет считаться полимером, не содержащим эпоксидных компонентов, так как виниловый полимер не будет содержать эпоксидных сегментов в основной цепи.

В некоторых вариантах осуществления изобретения состав для покрытия «не содержит ПВХ-компонентов». Это означает, что состав для покрытия предпочтительно
40 содержит менее чем 2 вес. %, более предпочтительно менее чем 0,5 вес. % и еще более предпочтительно менее чем 1 м.д. винилхлоридных компонентов или других галоген-содержащих компонентов.

Состав для покрытия согласно настоящему изобретению может быть получен с помощью традиционных способов различными путями. Например, состав для покрытия
45 можно получить путем простого смешивания функционализированного полимера, необязательного сшивающего агента и любых других необязательных компонентов в каком угодно порядке при достаточном перемешивании. Образующуюся смесь можно перемешивать до тех пор, пока все компоненты не образуют однородную массу. В

другом варианте состав для покрытия можно получить в виде жидкого раствора или дисперсии путем смешивания необязательной жидкости-носителя, функционализированного полимера, необязательного сшивающего агента и любых других необязательных компонентов в каком угодно порядке при достаточном перемешивании. Для того чтобы довести количество нелетучего вещества, содержащегося в составе для покрытия, до нужного уровня, к составу может быть добавлено дополнительное количество жидкости-носителя.

В некоторых вариантах осуществления изобретения функционализированный полимер полимеризуется в органическом растворителе и основные или кислотные группы, присутствующие в функционализированном полимере, по меньшей мере частично нейтрализуются с тем, чтобы диспергировать полимер в водной среде для образования стабильной водной дисперсии, необходимой для последующего приготовления состава.

Отвержденные покрытия согласно настоящему изобретению предпочтительно хорошо пристаю к металлам (например, стали, безоловянной жести (TFS), белой жести, электролитической белой жести (ETP), алюминию и т.п.) и обеспечивают высокую степень стойкости к коррозии или разрушению, которые могут быть вызваны продолжительным контактом с продуктами, такими как пищевые продукты или напитки. Покрытия могут наноситься на любую подходящую поверхность, включая внутренние поверхности контейнеров, наружные поверхности контейнеров, торцевые поверхности контейнеров и их комбинации.

Состав для покрытия согласно настоящему изобретению может наноситься на субстрат любыми подходящими способами, включая нанесение покрытия распылением, нанесение покрытия валиком, нанесение покрытия способом рулонного покрытия, нанесение покрытия поливом, нанесение покрытия погружением, нанесение покрытия за счет создания мениска, нанесение покрытия контактным способом, нанесение покрытия ракельным ножом или ножевым устройством, нанесение покрытия окунанием, нанесение покрытия экструзией, нанесение покрытия обливом и т.п., а также другими подходящими способами. В тех вариантах осуществления изобретения, где состав используется для покрытия листового или рулонного металла, может применяться способ рулонного покрытия.

Состав для покрытия может наноситься на субстрат до или после процесса формования субстрата в изделие. В некоторых вариантах осуществления изобретения по меньшей мере часть плоского субстрата покрывают одним или несколькими слоями состава для покрытия согласно настоящему изобретению, который затем отверждают перед тем, как из субстрата будет сформовано изделие (например, с помощью штамповки, вытяжки, многопозиционной вытяжки и т.п.).

После нанесения на субстрат состав может быть отвержден различными способами, включая, например, отверждение в сушильной камере традиционным или конвекционным способом. Процесс отверждения может осуществляться в одну или несколько стадий. Например, покрытие субстрата может подвергаться сушке при температуре окружающей среды, оставаясь при этом в значительной степени несшитым. Затем покрытый субстрат нагревают до полного отверждения покрытия. В отдельных случаях состав для покрытия может быть высушен и отвержден в одну стадию. В предпочтительных вариантах осуществления изобретения состав для покрытия согласно настоящему изобретению представляет собой теплоотверждаемый термореактивный состав.

Состав для покрытия согласно настоящему изобретению может использоваться, например, в качестве монопокрытия, наносимого непосредственно на металлическую

поверхность (или предварительно обработанную металлическую поверхность), грунтовочного покрытия, промежуточного покрытия, отделочного покрытия или их любых комбинаций.

Предпочтительные составы для покрытия согласно настоящему изобретению, полученные с использованием вододиспергируемого сложного полиэфирного полимера, особенно пригодны в качестве адгезивных покрытий для внутренних или наружных поверхностей металлических упаковочных контейнеров. Неограничивающие примеры таких изделий включают крышки (включая, например, внутренние поверхности винтовых крышек твист-офф контейнеров для пищевых продуктов и напитков); внутренние цилиндрические части; двух- или трехсоставные металлические банки (включая, например, банки для пищевых продуктов и напитков); банки неглубокой и глубокой вытяжки (включая, например, банки многоэтапной и многопозиционной вытяжки); крышки банок (включая, например, крышки банок с открывающим ушком для напитков и легкооткрываемые крышки банок); цельнолитые аэрозольные баллончики; контейнеры общепромышленного назначения, металлическая тара и крышки; и фармацевтические контейнеры, такие как дозирующие ингаляторы («MDI»).

Вышеупомянутые составы для покрытия, полученные с использованием вододиспергируемого сложного полиэфирного полимера, особенно пригодны в качестве покрытий для двухсоставных жестяных банок, включая двухсоставные банки, имеющие крышки с открывающим ушком. Двухсоставные банки изготавливают, соединяя корпус банки (обычно цельнотянутый металлический корпус) с крышкой (обычно с цельноштампованной крышкой). В предпочтительных вариантах осуществления изобретения составы для покрытия являются пригодными для контакта с пищевыми продуктами и могут использоваться для покрытия внутренних поверхностей банок. Такие составы также пригодны для покрытия наружных поверхностей таких банок.

В частности, составы хорошо подходят для нанесения рулонного покрытия. Согласно этой технологии на подходящий рулонный материал (например, листовую сталь или алюминий) сначала наносят состав для покрытия (на одну или обе стороны), отверждают (например, используя процесс сушки) и затем отвержденный субстрат формуют (например, с помощью штамповки или вытяжки) в крышку или корпус банки или то и другое вместе. Затем крышку и корпус банки с находящимся в ней пищевым продуктом или напитком герметично закатывают.

Такие составы особенно хорошо подходят для покрытия внутренних или наружных поверхностей крышек банок с открывающим ушком для напитков (например, крышек банок для пива или газированных напитков). В предпочтительных вариантах осуществления изобретения показано отличное соотношение коррозионной стойкости и технологических свойств покрытия при его нанесении на металлический субстрат, из которого затем формируется крышка банки с открывающим ушком (включая его нанесение на грубые края внутренней поверхности заклепки, которая закрепляет открывающее ушко).

Ниже приводятся некоторые методы испытания, используемые для оценки кроющих свойств составов для покрытия, представленных в отдельных вариантах осуществления изобретения. Результаты указанных ниже испытаний А-Г для отдельных покрытий, полученных в соответствии с настоящим изобретением, представлены в приведенной ниже таблице 1.

А. Испытание на адгезионную прочность

Испытания на адгезионную прочность проводят для оценки сцепления покрытия с субстратом. Испытание на адгезионную прочность проводили в соответствии со

стандартом ASTM D 3359 - Метод испытания В с использованием клейкой ленты SCOTCH 610 производства фирмы 3M Company (Сент-Пол, Миннесота). Адгезия обычно оценивается по шкале 0-10, где оценка "10" указывает на отсутствие дефектов адгезии, оценка "9" указывает, что 90% покрытия прочно удерживается на поверхности субстрата, оценка "8" указывает, что 80% покрытия прочно удерживается на поверхности субстрата и т.д. Для промышленно приемлемых покрытий обычно является желательным показателем адгезии, равный 10.

Б. Испытание на стойкость к помутнению

Испытание на стойкость к помутнению определяет способность покрытия противостоять воздействию различных растворов. Как правило, помутнение измеряют по количеству воды, абсорбированной пленкой покрытия. Когда пленка абсорбирует воду, она обычно становится непрозрачной или белеет. Помутнение обычно измеряют визуально с использованием шкалы 0-10, где оценка "10" указывает на отсутствие помутнения, а оценка "0" указывает на полное побеление пленки. Для промышленно приемлемых покрытий обычно желательны показатели помутнения, равные по меньшей мере 7, оптимально 9 или выше.

В. Испытание на пастеризацию.

Это испытание проводят для оценки целостности покрытия субстрата после теплового воздействия, происходящего при контакте с водой. Это испытание определяет способность покрытия выдерживать условия, связанные с процессами консервирования и стерилизации пищевых продуктов и напитков. Для проведения данного испытания образцы субстрата с покрытием (в виде плоских пластин) помещали в сосуд и частично погружали в деионизированную (DI) воду. Погруженный субстрат подвергали воздействию температуры 66°C при атмосферном давлении в течение 90 минут. Образцы субстрата с покрытием затем испытывали на адгезионную прочность и стойкость к помутнению, как было описано выше. Для промышленно приемлемых покрытий, применяемых в тех областях, где упаковка пищевых продуктов и напитков проводится в условиях стерилизации, обычно желательными являются показатель адгезии, равный 10, и показатель помутнения, равный по меньшей мере 7.

Г. Испытание на автоклавирование

Испытание на автоклавирование не является обязательным для всех покрытий, используемых для упаковки пищевых продуктов и напитков, но является желательным для некоторых типов продуктов, подлежащих упаковке в условиях автоклавирования. Для проведения данного испытания образцы субстрата с покрытием (в виде плоских пластин) помещали в сосуд и частично погружали в деионизированную (DI) воду. Образцы субстрата с покрытием, частично погруженные в тестовое вещество, помещали в автоклав и подвергали воздействию температуры 121°C при давлении выше атмосферного (используя давление, подходящее для достижения нужной температуры) в течение 90 минут. После автоклавирования образцы субстрата с покрытием выдерживали в течение по меньшей мере 2 часов, после чего испытывали на адгезионную прочность, стойкость к помутнению или стойкость к образованию пятен. Для промышленно приемлемых покрытий, применяемых в тех областях, где упаковка пищевых продуктов и напитков проводится в условиях автоклавирования, обычно желательными являются показатель адгезии, равный 10, и показатель помутнения, равный по меньшей мере 7.

Д. Технологическое испытание

В данном испытании измеряется степень эластичности покрытия. Кроме того, данное испытание определяет способность покрытия сохранять свою целостность в процессе

формования, необходимую для изготовления крышек банок для пищевых продуктов или напитков. В частности, оно определяет наличие или отсутствие трещин или разрывов в покрытии сформованной крышки. Состав считается пригодным для покрытия крышек банок для пищевых продуктов или напитков, если он предпочтительно обладает

5 достаточной эластичностью для покрытия грубых контуров заклепки на легковскрываемой крышке банки.

Крышку банки обычно помещают на чашку, заполненную раствором электролита. Чашку переворачивают для того, чтобы подвергнуть поверхность крышки действию раствора электролита. Затем измеряют силу электрического тока, проходящего через

10 крышку. Если покрытие остается целым (без трещин или разрывов) после изготовления, то через крышку будет проходить электрический ток минимальной силы.

Для проведения данного испытания крышки банок с открывающим ушком для напитков, полностью модифицированные в соответствии со стандартным форматом 202, подвергали в течение 4 секунд воздействию раствора электролита, содержащего

15 1 вес. % NaCl в деионизированной (DI) воде. Наличие незащищенного металла измеряли с помощью прибора WACO Enamel Rater II, производства фирмы Wilkens-Anderson Company (Чикаго, Иллинойс) с выходным напряжением 6,3 вольт. Измеренный электрический ток регистрировали в миллиамперах. Целостность покрытия крышек проверяли до и после того, как их подвергали пастеризации или автоклавированию.

20 Покрытие считается выдерживающим технологическое испытание, если при проведении вышеуказанного испытания оно пропускает электрический ток (после формования крышки) силой менее чем приблизительно 10 миллиампер (мА). Предпочтительные составы, применяемые для покрытия крышек банок с открывающими ушками, пропускают электрический ток силой менее чем приблизительно 5 мА, более

25 предпочтительно менее чем приблизительно 1 мА. Результаты этого испытания, проводимого для отдельных покрытий как до, так и после проведения испытания с моющим средством Doufax, представлены в таблице 1.

Е. Испытание с моющим средством Doufax

Испытание с моющим средством «Doufax» предназначено для определения стойкости

30 покрытия к кипящему раствору моющего средства. Раствор готовят, смешивая 5 мл моющего средства Doufax 2A1 (продукт компании Dow Chemical) с 3000 мл деионизированной воды. Обычно субстрат с покрытием погружают в кипящий раствор моющего средства Doufax на 15 минут. Затем субстрат с покрытием промывают, охлаждают в деионизированной воде, высушивают и испытывают на адгезионную

35 прочность и стойкость к помутнению, как было описано выше.

Ж. Испытание на стойкость к растворителям

Степень «отверждения» или сшивания покрытия определяют как стойкость к растворителям, таким как метилэтилкетон (МЕК). Это испытание проводят в соответствии со стандартом ASTM D 54-93. Регистрируют количество двойных

40 протираний (т.е. одного возвратно-поступательного движения). Предпочтительно стойкость к метилэтилкетону равна по меньшей мере 30 двойным протираниям.

З. Испытание на стойкость к расплыванию

Для проведения этого испытания на обратной стороне металлической пластины с покрытием, обращенной покрытой стороной вниз, вырезается подходящий по размеру

45 лепесток (например, аналогичный размеру отверстия банки для газированных напитков). Образец для испытания затем погружают в водяную баню с деионизированной водой на 45 минут при температуре 85°C. После пастеризации вырезанный лепесток с помощью плоскозубцев отгибают от покрытой стороны субстрата под углом 90°. Затем образец

для испытания помещают на плоскую поверхность покрытой стороной вниз.

Вырезанный лепесток зажимают плоскогубцами и оттягивают под углом 180° до его полного удаления для того, чтобы образовалось отверстие. После удаления лепестка измеряют наплыв покрытия на отверстие в испытуемой пластине. Наибольшую длину наплыва покрытия на отверстие измеряют и регистрируют в дюймах. Для покрытий, применяемых для легковскрываемых крышек банок для пищевых продуктов или напитков показатель расплывания предпочтительно составляет ниже 0,2 дюйма (0,508 см), более предпочтительно ниже 0,1 дюйма (0,254 см), еще более предпочтительно ниже 0,05 дюйма (0,127 см) и оптимально 0,02 дюйма или ниже (0,051 см).

Предпочтительные покрытия для крышек банок для напитков согласно настоящему изобретению демонстрируют показатели расплывания соответственно вышеуказанным значениям.

ПРИМЕРЫ

Настоящее изобретение иллюстрируется следующими примерами. Следует понимать, что конкретные примеры, материалы, количества и процедуры должны интерпретироваться в общем соответствии с изложенными здесь объемом и сущностью изобретения. Если не оговорено иначе, все части и проценты являются весовыми и все молекулярные веса являются среднемассовыми молекулярными весами. Если не оговорено иначе, все используемые химикаты приобретены на коммерческих условиях, например, у компании Sigma-Aldrich, Сент-Луис, Миссури.

Пример 1: Получение функционализированного полимера

24,3 грамма («г») циклогексан-1,4-диметанола (90 вес. % водного раствора), 101,8 г 2-метилпропан-1,3-диола, 1,64 г 1,1,1-триметилпропана, 45,4 г изофталевой кислоты, 135,3 г терефталевой кислоты, и 0,36 г оловосодержащего катализатора загружали в 4-горлую стеклянную колбу емкостью 2 литра, оснащенную нагревательным кожухом, механической верхнеприводной мешалкой, термopарой, насадочной колонной (с ловушкой Дина-Старка и водяным конденсатором) и пробкой для оставшегося горлышка колбы. Через содержимое колбы пропускали газообразный азот, сопровождая этот процесс перемешиванием со скоростью 100-200 оборотов в минуту («об/мин»).

Содержимое колбы медленно нагревали до 235°C таким образом, что температура в верхней части насадочной колонны сохранялась на уровне 100°C или ниже, а реакционная вода собиралась в ловушку и удалялась. После того как температура в верхней части колонны опускалась ниже 80°C , а кислотное число становилось ниже 10 мг КОН/г смолы, реакционную смесь охлаждали до 180°C . Затем в колбу добавляли 29,8 г себаценовой кислоты и 16,2 г этиленгликоля и температуру снова повышали до 235°C , при этом поддерживали температуру в верхней части колонны ниже 100°C , а реакционную воду собирали. После того как температура в верхней части колонны опускалась ниже 80°C , температуру реакционной смеси снова снижали до 170°C . В колбу добавляли 28,5 г малеинового ангидрида и в течение 1 часа поддерживали температуру на уровне 170°C . После этого к реакционной смеси добавляли 21,3 г ксилола, насадочную колонну удаляли, а ловушку подготавливали для азеотропной дистилляции. Температуру реакционной смеси повышали до $195\text{--}205^\circ\text{C}$ и реакционную воду собирали до тех пор, пока кислотное число не становилось ниже 10 мг КОН/г смолы, а вязкость образца смолы (у которой доля нелетучих веществ («NVM») была снижена в добавленном ксилоле до 50%) не соответствовала отметкам U-W (на шкале шарикового вискозиметра Гарднера-Хольдта). После того как были установлены соответствующие значения кислотного числа и вязкости, реакционную смесь охлаждали до 180°C , в колбу добавляли 13,4 г сорбиновой кислоты и температуру поддерживали

на уровне 180°C в течение 5 часов. После этого по мере того, как температура понижалась, в колбу медленно добавляли 121,1 г моноэтилового эфира диэтиленгликоля и 51,8 г н-бутанола для получения раствора смолы с 65% содержанием NVM.

Пример 2: Получение водной дисперсии, включающей функционализированный полимер

Раствор, полученный, как описано в примере 1, охлаждали до 80°C и добавляли к нему 26,0 г акриловой смолы, содержащей эпоксидные функциональные группы (акриловая смола с эпоксидными функциональными группами, содержащая глицидилметакрилат, стирол и метилметакрилат, имеет молекулярный вес (Mn) приблизительно 5000 и долю нелетучих веществ, пониженную в органическом растворителе до 51,5%). Поддерживая температуру на уровне 80°C, добавляли 7,16 г диметилэтаноламина и перемешивали смолу в течение 5 минут. Спустя 5 минут в колбу в течение 60 минут добавляли 375,9 г деионизированной воды.

Пример 3: Модельная реакция для определения соотношения продуктов еновой реакции и реакции Дильса-Альдера

Поскольку чрезвычайно сложно определить механизмы реакций, происходящих в смешанном малеинизированном сложном полиэфире при его взаимодействии с сорбиновой кислотой (как в примере 1), проводили модельную реакцию. В 4-горлую колбу емкостью 500 мл, оснащенную электрическим верхнеприводным перемешивающим устройством, водяным конденсатором, входным отверстием для азота и термопарой, присоединяемой к терморегулятору с нагревательным кожухом, добавляли 200 частей диэтилмалеата (действующего как модель ненасыщенного сложного полиэфира) и 78,5 частей сорбиновой кислоты. Эти количества моделировали отношение молей сорбиновой кислоты к молям малеинового ангидрида в примере 1 (0,6 к 1). Перемешивание проводили со скоростью 200 об/мин и материал нагревали до 180°C в течение 30 минут. Материал выдерживали при температуре 180°C в течение 5 часов, после чего охлаждали до комнатной температуры и выгружали. С помощью приборов для жидкостной хроматографии/масс-спектрологии были обнаружены несколько продуктов реакции, каждый из которых имел массу 284,126. Путем масс-спектрометрического анализа характера фрагментации каждого продукта реакции можно было определить, какой из продуктов являлся продуктом еновой реакции, а какой - продуктом реакции Дильса-Альдера. Анализ показал, что 75% составляли продукты еновой реакции и 25% - продукты реакции Дильса-Альдера. Когда аналогичная реакция проводилась между диэтилмалеатом и кротоновой кислотой (3-метилакриловой кислотой), при этих условиях испытания реакции не наблюдалось. Когда аналогичная реакция проводилась между диэтилмалеатом и винилуксусной кислотой, наблюдалось образование продукта еновой реакции. Кротоновая кислота и винилуксусная кислота не способны вступать в реакцию Дильса-Альдера с диэтилмалеатом.

Пример 4: Получение состава для покрытия

Готовили прозрачный состав для покрытия внутренней поверхности крышки банки для напитков, содержащий: 92,4% (вес.) дисперсии на основе сложного полиэфира и акриловой смолы, полученной, как описано в примере 2; 2,5% фенолформальдегидной смолы, содержащей метилольные функциональные группы; 5% сшивающей меламиноформальдегидной смолы в смеси с простым эфиром; 0,1% блокированной амином додецилбензолсульфоновой кислоты в качестве катализатора и 1% смазки на основе карнаубского воска в виде эмульсии. Содержание летучих веществ в готовом составе для покрытия доводили до 33,5%, из которых 54% составляла вода и 46% органический растворитель.

Пример 5: Покрытый субстрат

Состав для покрытия, полученный, как описано в примере 4, наносили в виде сухой пленки толщиной от 6,5 до 7,5 мг/дюйм² на предварительно обработанную поверхность алюминиевого рулона способом рулонного покрытия. Рулон с покрытием выдерживали в нагретой сушильной камере в течение 10 секунд при пиковой температуре металла 465°F/241°C. Кроющие свойства отвержденного покрытия оценивали, проводя различные испытания. Результаты этих испытаний представлены в приведенной ниже таблице 1. Из данных, представленных в таблице 1, следует, что отвержденный состав демонстрирует хороший баланс кроющих свойств, позволяющий использовать его в качестве покрытия для крышек банок с открывающим ушком для напитков. Отвержденное покрытие также демонстрирует очень хорошую стойкость к расплыванию.

Таблица 1

Количество двойных протираний растворителем МЕК	49
Пастеризация (45 минут при 66°C)	
Помутнение	10
Адгезия	10
Автоклавирование (90 минут при 121°C)	
Помутнение	9/9
Адгезия	10/10
Технологическое испытание	
Сила тока, проходящего через крышку формата 202 (изначально)	0,2 мА
Сила тока, проходящего через крышку формата 202 (после испытания с моющим средством Doufax)	0,6 мА
Коэффициент трения (устройство компании Thwing Albert.)	0,069

Все противопоставленные здесь патенты, патентные заявки, публикации, а также материалы, полученные из электронных средств информации, включены в данный документ посредством ссылок. Вышеизложенное подробное описание и примеры приведены только для ясности понимания и не предназначены для ограничения объема изобретения. Изобретение не ограничивается конкретными деталями, описанными в этом документе, и специалистам в данной области понятно, что внесение различных изменений возможно только в объеме прилагаемой формулы изобретения. Изобретение, описанное здесь иллюстративно, соответственно можно использовать на практике в некоторых вариантах осуществления изобретения при отсутствии любого элемента, который не был раскрыт здесь конкретно.

Формула изобретения

1. Изделие, представляющее собой банку для пищевых продуктов или напитков, или его часть, которое содержит:
 - металлический субстрат; и
 - покрытие, нанесенное по меньшей мере на часть металлического субстрата, которое

сформировано из состава для покрытия, содержащего водную дисперсию вододиспергируемого сложного полиэфирного полимера, который содержит:

основную цепь, содержащую по меньшей мере один гетероатом; и

боковую группу, которая содержит по меньшей мере одну солевую группу,

5 при этом боковая группа содержит продукт реакции ненасыщенного соединения, имеющего по крайней мере одну солевую или солеобразующую группу, которое присоединено к другой части полимера посредством реакции ненасыщенного соединения с одной или более двойными или тройными связями при условии, что реакция ненасыщенного соединения с указанными одной или более двойными или тройными
10 связями не требует участия инициатора радикальной полимеризации.

2. Изделие по п. 1, где боковая группа присоединена непосредственно к основной цепи.

3. Изделие по п. 1, где боковая группа присоединена к другой части полимера посредством связи углерод-углерод.

15 4. Изделие по п. 1, где боковая группа включает по меньшей мере часть циклической группы, которая связывает боковую группу с основной цепью или другой частью вододиспергируемого полимера, которая присоединена к основной цепи.

5. Изделие по п. 4, где циклическая группа имеет по меньшей мере одну двойную связь углерод-углерод, присутствующую в кольце циклической группы.

20 6. Изделие по п. 1, где реакция ненасыщенного соединения с указанными одной или более двойными или тройными связями включает перициклическую реакцию.

7. Изделие по п. 6, где реакция ненасыщенного соединения с указанными одной или более двойными или тройными связями включает реакцию циклоприсоединения.

8. Изделие по п. 7, где реакция циклоприсоединения представляет собой реакцию
25 Дильса-Альдера.

9. Изделие по п. 1, где реакция ненасыщенного соединения с указанными одной или более двойными или тройными связями включает еновую реакцию.

10. Изделие по п. 1, где указанная по меньшей мере одна солевая группа боковой группы включает нейтрализованную кислотную или ангидридную группу.

30 11. Изделие по п. 1, где ненасыщенное соединение включает по меньшей мере две сопряженные двойные связи углерод-углерод.

12. Изделие по п. 1, где ненасыщенное соединение включает сорбиновую кислоту или нейтрализованную сорбиновую кислоту.

35 13. Изделие по п. 1, где боковая группа образована из одиночной молекулы ненасыщенного соединения, имеющего молекулярный вес менее чем 200.

14. Изделие по п. 1, где боковая группа присоединена посредством связи углерод-углерод к структурному звену, которое является производным малеинового ангидрида.

40 15. Изделие по п. 1, где сложный полиэфирный полимер имеет температуру стеклования по меньшей мере 25°C и среднечисленный молекулярный вес по меньшей мере 2000.

16. Изделие по п. 1, где изделие включает крышку банки для пищевых продуктов или напитков с открывающим ушком.

17. Изделие по п. 1, в котором покрытие нанесено на внутреннюю сторону изделия.

45 18. Способ получения полимера, включающий:
обеспечение ненасыщенного сложного полиэфирного полимера-предшественника, имеющего среднечисленный молекулярный вес по меньшей мере 2000 и одну или более двойных или тройных углерод-углеродных связей;

введение в реакцию по механизму реакции Дильса-Альдера, еновой реакции или

комбинации этих реакций:

i) ненасыщенного соединения, имеющего по крайней мере одну солевую или солеобразующую группу, с

5 ii) ненасыщенным полимером-предшественником таким образом, что между ненасыщенным соединением и ненасыщенным полимером-предшественником образуется ковалентная связь.

19. Водный состав для покрытия, включающий вододиспергируемый сложный полиэфирный полимер, содержащий

10 основную цепь, содержащую по меньшей мере один гетероатом; и боковую группу, которая содержит по меньшей мере одну солевую группу, при этом боковая группа содержит продукт реакции ненасыщенного соединения, имеющего по крайней мере одну солевую или солеобразующую группу, которое присоединено к другой части полимера посредством реакции ненасыщенного соединения с одной или более двойными или тройными связями при условии, что реакция ненасыщенного
15 соединения с указанными одной или более двойными или тройными связями не требует участия инициатора радикальной полимеризации;

причем состав для покрытия пригоден для использования при формировании покрытия для контакта с пищевыми продуктами.

20

25

30

35

40

45