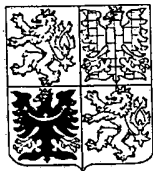


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 16.05.1997

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 17.05.1996

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1996/649480

(33) Země priority: US

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 16.02.2000
(Věstník č. 2/2000)

(86) PCT číslo: PCT/US97/08356

(87) PCT číslo zveřejnění: WO97/44394

(21) Číslo dokumentu:

1998 - 3704

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 67/02

C 09 D 167/02

B 05 D 1/26

(71) Přihlašovatel:
THE DEXTER CORPORATION, Waukegan,
IL, US;

(72) Původce:
Schmid Christian, Jona, CH;
Jung Rolf, Meilen, CH;
Widmer Hans, Wolfhausen-Bubikon, CH;
Lu Martin, Mundelein, IL, US;
Jimenez Artemio, Hanover Park, IL, US;
Sharp Louis, Libertyville, IL, US;
Postle Stephen, Lindenhurst, IL, US;

(74) Zástupce:
Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,
110 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Polyesterová kompozice a její použití pro
povlékání vytlačováním**

(57) Anotace:

Polyesterová vytlačovací povlaková kompozice je termoplastický materiál a sestává z /a/ polyesteru majícího hmotnostně průměrnou molekulovou hmotnost 10 000 až 50 000, a volitelně /b/ modifikující pryskyřice vybrané z epoxidových pryskyřic majících epoxidovou ekvivalentovou hmotnost 500 až 15 000, akrylových pryskyřic, nebo polyolefinových pryskyřic. Vytlačovací povlaková kompozice se aplikuje na kovový substrát vytlačovacím procesem pro získání filmu majícího tloušťku asi 1 až asi 40 mikrometrů.

CZ 1998 - 3704 A3

Polyesterová kompozice a její použití pro povlékání vytlačováním

Oblast techniky

Tato přihláška je pokračovací přihláškou k US patentové přihlášce č. 08/649 840 podané 17. května 1996.

Předložený vynález se týká vytlačovací povlakové kompozice pro kovové substráty, která po nanesení vykazuje vynikající adhezi, schopnost odolávat povětrnosti, bariérové vlastnosti a flexibilitu; způsobu povlékání vytlačováním kovového substrátu; a kovové součásti, jako je kovová plechovka nebo nádoba, nebo konstrukčního materiálu, jako je hliníkové obložení, mající alespoň jeden povrch povlečený lnoucí vrstvou vytlačovací povlakové kompozice. Vytlačovací povlaková kompozice zahrnuje: (a) polyester mající hmotnostně průměrnou molekulovou hmotnost asi 10 000 až asi 50 000, a volitelně (b) modifikující pryskyřici, například epoxidovou nebo fenolátovou pryskyřici mající epoxidovou ekvivalentní hmotnost asi 500 až asi 15 000. Vytlačovací povlaková kompozice se nanáší na kovový substrát jako film mající tloušťku asi 1 až asi 40 mikrometrů.

Dosavadní stav techniky

Jak známo, vodný roztok ve styku s neošetřeným kovovým substrátem může mít za následek korozi neošetřeného kovového substrátu. Kovový výrobek, jako je kovová nádoba pro vodný produkt, například jídlo nebo nápoj, je třeba učinit korozivzdorným pro zpomalení nebo vyloučení interakcí mezi

15.11.93

vodným produktem a kovovým výrobkem. Obecně se korozivzdornost propůjčuje kovovému výrobku, nebo kovovému substrátu obecně, pasivací kovového substrátu nebo povlákáním kovového substrátu povlakem inhibujícím korozi.

Badatelé trvale usilují o zlepšené povlákací kompozice, které redukují nebo eliminují korozi kovového výrobku a nemají nepříznivý účinek na vodný produkt zabalený v kovovém výrobku. Například usilují o zlepšení neprostupnosti povlaku pro zabránění styku a interakci iontů, zapříčiňujících korozi, molekul kyslíku a vody s kovovým substrátem. Neprostupnost může být zlepšena vytvořením tlustších, flexibilnějších a adhezivnějších povlaků, avšak zlepšení jedné výhodné vlastnosti je dosaženo na úkor jiné výhodné vlastnosti.

Kromě toho, praktické ohledy limitují tloušťku, adhezivní vlastnosti a flexibilitu povlaku naneseného na kovový substrát. Například, tlusté povlaky jsou drahé, potřebují delší dobu tvrzení, mohou být esteticky nepříjemné a mohou nepříznivě ovlivňovat proces vyrážení a tvarování povlečeného kovového substrátu na použitelný kovový výrobek. Obdobně, povlak by měl být dostatečně flexibilní, aby nebyla v průběhu vyrážení a tvarování kovového substrátu do požadovaného tvaru kovového výrobku porušena kontinuita povlaku.

Badatelé také usilují o povlaky, které mají navíc vedle inhibice koroze také chemickou odolnost. Použitelný povlak pro vnitřek kovové nádoby musí být schopen odolávat solvatačním vlastnostem produktu zabaleného v kovové nádobě. Jestliže povlak nemá dostatečnou chemickou odolnost, součásti povlaku mohou být extrahovány do

15. 11. 98

zabaleného produktu a nepříznivě ovlivňovat produkt. I malá množství extrahovaných složek povlaku mohou nepříznivě ovlivnit citlivé produkty, například pivo, propůjčením příchuti produktu.

Povlakové kompozice založené na organických rozpouštědlech se obvykle používají pro získání tvrdých povlaků s vynikající chemickou odolností. Takovéto kompozice založené na rozpouštědlech zahrnují přísady, které jsou svou podstatou ve vodě nerozpustné, a tím účinně odolávají solvatačním vlastnostem vodných produktů v kovové nádobě. Nicméně s ohledem na ochranu životního prostředí a toxikologii, a pro dodržení stále přísnějších zákonných úprav, roste počet vodných povlakových kompozicí. Vodné povlakové kompozice zahrnují přísady, které jsou ve vodě rozpustné nebo ve vodě dispergovatelné, a vytvrzené povlaky rezultující z vodných povlakových kompozicí jsou často citlivější na solvatační vlastnosti vody.

Kromě toho vodné povlakové kompozice neřeší zcela problémy ve vztahu k životnímu prostředí a toxikologické problémy spojené s organickými rozpouštědly, protože vodné kompozice zpravidla obsahují dvě nebo více liber organických rozpouštědel na galon povlakové kompozice. Organické rozpouštědlo je nezbytnou přísadou pro rozpuštění a dispergaci přísad kompozice, a pro zlepšení tečení a viskozity kompozice. Pro úplné odstranění problémů ve vztahu k životnímu prostředí a toxikologických problémů spojených s organickými rozpouštědly usilují badatelé o pevnou povlakovou kompozici aplikovatelnou na kovový substrát. Badatelé dosud stáli před problémem poskytnout pevnou povlakovou kompozici dosahující kvalit kapalně povlakové kompozice s ohledem na stejnoměrnost filmu, vzhled

15.11.98

filmu a funkci filmu.

V dřívějších pokusech o nalezení použitelné pevné povlakové kompozice badatelé testovali práškové povlaky, laminované filmové povlaky, a vytlačovací povlaky. Velký objem výzkumu byl prováděn za použití volných filmových laminátů polymerů jako polyetylen tereftalátu (PET), polypropylenu (PP), a polyetylen (PE). Při tomto způsobu se předtvarovaný polymerní film, asi 10 až asi 25 mikrometrů tlustý, nanáší na kovový substrát. Způsob s filmovým laminátem je rychlým způsobem povlékání kovového substrátu, ale tento způsob je drahý a povlečený kovový substrát nemá všechny potřebné nebo výrobci plechovek, den a uzávěrů plechovek požadované vlastnosti.

Pevné práškové povlaky také byly použity pro povlékání kovového substrátu povlakovou kompozicí. Nanesení tenkého stejnoměrného povlaku na kovový substrát, tj. méně než 40 mikrometrů, je za použití způsobu povlékání práškem obtížné až nemožné. Jestliže se nanáší tenký povlak na kovový substrát za použití způsobu nanášení prášku, má povlak často vady způsobující odpadání filmu. Tyto nedostatky jsou nepřípustné v průmyslu nádob na jídlo a nápoje, které dále vyžadují tenké povlaky, které mohou odolat tvarování plochého povlečeného kovového substrátu do plechovky, dna nebo uzávěru plechovky.

Pevné povlakové kompozice také byly vytlačovány na kovový substrát, například jak je uvedeno v patentu EP 067 060, PCT přihlášce WO 94/01224, a patentu US 5 407 702, Smith a j. Povlékání pevné kompozice na kovový substrát vytlačováním je komplikováno faktem, že pevná kompozice musí být ohřáta dostatečně pro roztavení kompozice pro protlačení

16.11.98

extruzním zařízením. Krok ohřevu může zapříčinit předčasné ztvrdnutí povlékací kompozice, zejména kompozice termosetu, což činí vytlačování na kovový substrát obtížným v důsledku zesíťování v extruderu, a může nepříznivě ovlivnit funkci kompozice povlečené na kovovém substrátu.

Pro překonání problému předčasného vytvrzování činili badatelé pokusy vytlačovat termoplastickou povlakovou kompozici na kovový substrát. Badatelé také brali v úvahu ten problém, že složky kompozice mají buď příliš vysokou molekulovou hmotnost, aby byly schopné snadného a ekonomického vytlačování, nebo příliš nízkou molekulovou hmotnost, takže poskytují vytlačovaný film příliš měkký pro četné praktické aplikace, jako například pro vnitřek a vnějšíek nádob na potraviny nebo nápoje. Četné patenty a publikace v oboru jsou však zaměřeny na vytlačovací zařízení a způsoby vytlačování, které umožňují aplikaci takovýchto povlakových kompozicí na kovový povrch.

Badatelé nicméně usilují o pevnou, vytlačovatelnou povlékací kompozici pro použití na vnějšíek a vnitřek nádob na potraviny a nápoje, která vykazuje výhodné adhezní vlastnosti, flexibilitu, chemickou odolnost a inhibici koroze, a která je ekonomická a neovlivňuje nepříznivě chuť nebo jiné estetické vlastnosti citlivých jídel a nápojů naplněných v nádobě. Badatelé zejména usilují o užitečné vytlačovací povlakové kompozice pro omezení problémů spojených s organickými rozpouštědly ve vztahu k životnímu prostředí a toxikologii. Badatelé zejména usilují o pevnou vytlačovací povlakovou kompozici pro nádoby na potraviny a nápoje, která (1) vyhovuje stále přísnějším zákonným úpravám v oblasti životního prostředí, (2) má korozní inhibiční vlastnosti alespoň stejné jako existující

16.11.99

povlakové kompozice na bázi organických rozpouštědel, a (3) snadno se vytlačuje na kovový substrát jako tenký, stejnoměrný film. Taková vytlačovací povlaková kompozice by uspokojila dlouho pociťovanou potřebu v oboru.

Podstata vynálezu

Vytlačovací povlaková kompozice podle vynálezu zahrnuje: (a) polyester nebo směs polyesterů, a volitelně (b) modifikující pryskyřici. Povlaková kompozice podle vynálezu je termoplastická kompozice a je vytlačovatelná na kovový substrát. Není třeba zesíťování jako je dodatečný krok zahřívání po vytlačování kompozice na kovový substrát, nebo použití zesíťujícího činidla. Vytlačovací povlaková kompozice je prostá organických rozpouštědel, a již vytlačený film vykazuje vynikající povlakové vlastnosti, jako adhezi, tvrdost a flexibilitu.

Pevná, vytlačovací povlaková kompozice podle předloženého vynálezu neobsahuje organická rozpouštědla, a tudíž řeší problémy ve vztahu k životnímu prostředí a toxikologické problémy spojené s kapalnými povlakovými kompozicemi. Termoplastická vytlačovací povlaková kompozice také poskytuje dostatečně flexibilní vytlačovaný povlak, takový, že povlečený kovový substrát může být deformován bez porušení souvislosti filmu. Naproti tomu, termosetové kompozice často poskytují tuhý vytvrzený film, čímž činí obtížným až nemožným pohlédnout kovový substrát před deformací, tj. tvarováním, kovového substrátu na kovový výrobek, jako kovový uzávěr, plechovka nebo dno plechovky. Pohlédnutí kovového substrátu před tvarováním kovového substrátu je současná standardní průmyslová praxe.

15.11.93

Další výhoda spočívá v tom, že vytlačovací povlaková kompozice podle vynálezu může být použita na dna plechovek, tělesa plechovek a uzávěry, takže se výrobci nádob vyhnou použití různých povlákacích kompozicí. Dále vytlačovací povlaková kompozice podle vynálezu vykazuje po nanesení dostatečnou čistotu, tvrdost a odolnost proti znehodnocení pro použití jako povlak vnějšku kovové nádoby. V souladu s tím vytlačovací povlaková kompozice podle vynálezu má univerzálnější rozsah použití, jak pro vnitřní povlak kovové nádoby pro potravinové nebo nápojové produkty, tak pro vnější povlak kovové nádoby nebo konstrukčního materiálu, jako jsou hliníkové obklady; řeší problémy ve vztahu k životnímu prostředí a toxikologické problémy spojené s kapalnou povlakovou kompozicí; a odstraňuje nevýhody vyskytující se u jiných způsobů nanášení pevné povlakové kompozice na kovový substrát.

Předložený vynález je zaměřen na vytlačovací povlákací kompozici, která po nanesení na kovový substrát účinně zabraňuje korozi kovového substrátu, nemá nepříznivý účinek na produkty balené v nádobě mající vnitřní povrch povlečený touto kompozicí, a vykazují vynikající flexibilitu, bariérové vlastnosti, odolnost proti povětrnosti, chemickou odolnost a adhezi. Vytlačovací povlaková kompozice podle vynálezu může být použita na uzávěry, dna plechovek a tělesa plechovek, a na vnitřky a vnějšky nádob, jakož i na konstrukční materiály jako jsou hliníkové obklady a žlaby. Vytlačovací povlaková kompozice účinně zabraňuje korozi železných a neželezných kovových substrátů, když se kompozice vytlačuje na povrch kovového substrátu.

Vytlačovací povlaková kompozice podle vynálezu

15.11.93

zahrnuje (a) termoplastický polyester nebo směs polyesterů mající hmotnostně průměrnou molekulovou hmotnost (M_W) asi 10 000 až asi 50 000, a volitelně (b) modifikující pryskyřici, například epoxidovou nebo fenolátovou pryskyřici mající epoxidovou ekvivalentní hmotnost (EEW) asi 500 až asi 15 000. Kompozice je prostá organických rozpouštědel.

Vytlačovací povlaková kompozice podle vynálezu zejména zahrnuje: (a) asi 50 % až asi 100 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, polyesteru majícího M_W asi 10 000 až asi 50 000, s výhodou asi 15 000 až asi 40 000, nebo směsi takovýchto polyesterů, a volitelně (b) 0 % až asi 25 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, modifikující pryskyřice, například epoxidové nebo fenolátové pryskyřice mající EEW asi 500 až asi 15 000, s výhodou asi 1000 až asi 10 000, nebo akrylové pryskyřice mající M_W asi 15 000 až asi 100 000, nebo polyolefinu majícího M_W asi 15 000 až asi 1 000 000, nebo jejich směsi. Povlaková kompozice podle vynálezu může volitelně zahrnovat: (c) 0 % až asi 50 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, anorganického plniva, a (d) 0 % až asi 4 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, činidla pro kontrolu tečení.

Polyester obsažený ve vytlačovací povlakové kompozici je zejména termoplastický polyester připravený z kyseliny, s výhodou kyseliny tereftalové, izoftalové, nebo jejich směsi, a alifatického diolu. Nejvýhodněji je polyester ko-polyester obsahující kyselinu tereftalovou a izoftalovou. Polyester má číslo kyselosti 0 až asi 150 mg KOH/g (miligramy hydroxidu draselného na gram) a hydroxylové číslo 0 až asi 150 mg KOH/g, bod měknutí 140 °C nebo více, a teplotu (T_g) skelného přechodu asi -30 °C až asi 120 °C. Polyester má dále viskozitu taveniny asi 10 až asi 100 Pa.s

15.11.90

(Pascalsekunda) při 200 °C nebo asi 25 až asi 200 Pa.s při 240 °C, a index toku taveniny (MFI, melt flow index) asi 20 až asi 800 g/10 min (gramy za 10 minut) při 200 °C. V kompozici a způsobu podle vynálezu jsou také použitelné směsi polyesterů.

Složky (a), a (b) a (c) a (d) pokud jsou přítomny, a další volitelné složky se zahřejí a dobře promísí pro získání homogenní vytlačovací povlakové kompozice. Po ochlazení se vytlačovací povlaková kompozice rozetře do pelet majících průměr částic asi 1 až asi 10 mm, s výhodou asi 4 až asi 8 mm.

Termín "vytlačovací povlaková kompozice" jak se zde používá je definován jako pevná povlaková kompozice zahrnující polyester, volitelně modifikující pryskyřici, volitelně plnivo, volitelně činidlo pro kontrolu tečení, a další volitelné přísady. Termín "vytlačovaná povlaková kompozice" je definován jako přilnavý polymerní povlak získaný jako výsledek vytlačování vytlačovací povlakové kompozice na kovový substrát.

Důležitým aspektem předloženého vynálezu je poskytnutí vytlačovací povlakové kompozice, která efektivně zabraňuje korozi železných a neželezných kovových substrátů. Vytlačovací povlaková kompozice po vytlačování na kovový substrát poskytuje adhezivní bariérovou vrstvu vytlačované povlakové kompozice, která efektivně inhibuje korozi, vykazuje vynikající flexibilitu a adhezi na kovovém substrátu, a nemá nepříznivý účinek na produkt, jako jsou potraviny nebo nápoje, který přichází do styku s vytlačovanou povlakovou kompozicí. Pro tyto výhodné vlastnosti může být vytlačovaná povlaková kompozice použita

15. 11. 98

pro povlak vnitřků nádob na potraviny a nápoje a odstraňuje nevýhody spojené s konvenčními kapalnými kompozicemi a s pevnými kompozicemi nanášenými způsoby jako je povlékání práškem a laminace. Vytlačovaná povlaková kompozice zahrnuje polyester, a je-li přítomna, modifikující pryskyřici, plnivo, a činidlo pro kontrolu tečení, v podstatě v množstvích, v jakých jsou tyto přísady přítomny ve vytlačovací povlakové kompozici.

Podle dalšího důležitého aspektu předloženého vynálezu vykazuje vytlačovaná povlaková kompozice vynikající flexibilitu a adhezi ke kovovému substrátu. Vynikající adheze vytlačované povlakové kompozice ke kovovému substrátu zlepšuje bariérové a korozně-inhibiční vlastnosti povlakové kompozice. Vynikající flexibilita vytlačované povlakové usnadňuje zpracování povlečeného kovového substrátu na povlečený kovový výrobek, například ve zpracovacích krocích tvarování nebo vyrážení, takže vytvrzená povlaková kompozice zůstává ve spojitém a těsném styku s kovovým substrátem. Vytlačovaná povlaková kompozice vykazuje vynikající chemickou odolnost nemá nepříznivý účinek na potraviny nebo nápoje zabalené v nádobě, majícím vnitřní povrch povlečen vytvrzenou povlakovou kompozicí. Vytlačovaná povlaková kompozice je dostatečně tvrdá, takže odolává poškrábání.

Podle dalšího důležitého aspektu předloženého vynálezu může být vytlačovací povlaková kompozice podle předloženého vynálezu vytlačována na kovový substrát pro získání stejnoměrného filmu vytlačované povlakové kompozice majícího tloušťku filmu asi 1 až asi 40 mikrometrů, s výhodou 2 až asi 30 mikrometrů. Stejnoměrné filmy těchto malých tloušťek nebyly dosažitelné za použití práškových povlakových kompozicí a způsobů. Kromě toho vytlačovací povlaková

16.11.98

kompozice podle vynálezu může být použita jak na vnitřek, tak na vnějšek těles plechovek a den plechovek, čímž se výrobce nádob vyhne nutnosti použití více povlakových kompozicí.

Výše uvedené a další aspekty a výhody předloženého vynálezu jsou zřejmé z následujícího detailního popisu výhodného provedení.

Přehled obrázků na výkrese

Obr. 1 představuje graf závislosti viskozity na čase pro vytlačovací povlakovou kompozici podle předloženého vynálezu, znázorňující přijatelnou změnu viskozity s časem při bodu tání kompozice.

Příklady provedení vynálezu

Vytlačovací povlaková kompozice podle předloženého vynálezu po nanesení na kovový substrát poskytuje vytlačovanou povlakovou kompozici, která efektivně inhibuje korozi kovového substrátu, jako je hliník, železo, ocel a měď, jejíž použití však není na tyto kovy omezeno. Vytlačovaná povlaková kompozice také vykazuje vynikající adhezi ke kovovému substrátu, vynikající chemickou odolnost a odolnost proti poškrábání, a vynikající flexibilitu. vytlačovaná povlaková kompozice nemá vliv na chuť jídel nebo nápojů, které přicházejí do styku s vytlačovanou povlakovou kompozicí.

Vytlačovací povlaková kompozice podle vynálezu obecně zahrnuje: (a) polyester nebo směs polyesterů, mající M_w asi

10 000 až asi 50 000. Vytlačovací povlaková kompozice je pevná látka a je prostá organických rozpouštědel. Vytlačovací povlaková kompozice volitelně může zahrnovat: (b) modifikující pryskyřici, jako je epoxidová nebo fenolátová pryskyřice mající EEW asi 500 až asi 15 000, a/nebo (c) plnivo a/nebo (d) činidlo pro kontrolu tečení. Vytlačovací povlaková kompozice podle vynálezu může dále obsahovat volitelné přísady, které zlepšují estetické vlastnosti kompozice, které usnadňují výrobu a/nebo vytlačování kompozice, nebo které zlepšují funkční vlastnosti kompozice. Jednotlivé přísady kompozice jsou detailněji popsány níže.

(a) Polyester

Podle podstatného znaku předloženého vynálezu obsahuje vytlačovací povlaková kompozice jeden nebo více termoplastických polyesterů v celkovém množství asi 50 % až asi 100 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice. S výhodou vytlačovací kompozice zahrnuje asi 55 % až asi 90 % polyesteru, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice. Pro dosažení plných výhod předloženého vynálezu obsahuje vytlačovací povlaková kompozice asi 60 % až asi 85 % polyesteru vztaženo na celkovou hmotnost kompozice. Termín "polyester" zde znamená jednotlivý polyester nebo směs dvou nebo více polyesterů.

Polyestery se připravují z dikarboxylové kyseliny, s výhodou aromatické dikarboxylové kyseliny, a alifatického diolu. Tyto složky se uvádějí do reakce pro získání polyesteru majícího M_w asi 10 000 až asi 50 000, s výhodou asi 15 000 až asi 40 000, a pro dosažení plných výhod

15.11.98

předloženého vynálezu asi 20 000 až asi 35 000. Alternativně uvedeno, mají tyto polyestery číselný průměr molekulové hmotnosti (M_n) asi 5 000 až asi 30 000. V souladu s tím jsou tyto polyestery pokládány za polyestery s vysokou molekulovou hmotností. Polyestery mají číslo kyselosti 0 až asi 150 mg KOH/g, s výhodou 5 až asi 100 mg KOH/g. Polyestery mají hydroxylové číslo 0 až asi 150 mg KOH/g, s výhodou 5 až asi 100 mg KOH/g.

Užitečné polyestery také mají vlastnosti, které umožňují polyester pro vytlačování na kovový substrát míchat s volitelnými modifikujícími pryskyřicemi a jinými složkami směsi, pro získání vytlačovací povlakové kompozice s nezbytnou adhezí a flexibilitou pro aplikaci na kovový substrát před tvarováním kovového substrátu na kovový výrobek. Polyester je také dostatečně nereaktivní, takže při tavení vytlačovací kompozice před a v průběhu vytlačování nezačíná zesíťovací reakce s volitelnou modifikující pryskyřicí nebo jinými složkami směsi.

Polyester vhodný pro použití ve vytlačovací povlakové kompozici poskytuje vytlačovanou povlakovou kompozici, mající dobrou pevnost filmu v tahu, dobrou neprostupnost, zkroutitelnost a dobré bariérové vlastnosti. Polyester a tedy vytlačovací povlaková kompozice má bod měknutí 140 °C nebo vyšší, měřeno postupem vyloženým v DIN 52011. Polyester a vytlačovací povlaková kompozice s výhodou má bod měknutí 120 °C až asi 200 °C. Nad asi 200 °C ztrácí polyester a vytlačovací povlaková kompozice flexibilitu, a následné tvarování povlečeného kovového substrátu na kovový výrobek může způsobit porušení filmu. Pod 120 °C je polyester a vytlačovací povlaková kompozice příliš měkká aby odolávala pasteurizaci a zpracovacím teplotám použitým při

balení potravin do kovových nádob.

Obdobně, polyester má T_g asi $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ až asi $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, a s výhodou asi $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ až asi $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pro dosažení plných výhod předloženého vynálezu má polyester T_g asi $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ až asi $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. V tomto rozmezí T_g je polyester dostatečně flexibilní pro umožnění deformace vytlačované povlakové kompozice bez vytváření prasklin, a je dostatečně tvrdý, takže vykazuje vynikající chemickou odolnost a odolnost proti znehodnocení. Jestliže T_g polyesteru je nižší než asi $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, je vytlačovaná povlaková kompozice příliš měkká pro zajištění efektivní chemické odolnosti a odolnosti proti znehodnocení. Jestliže má polyester T_g vyšší než asi $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, chybí vytlačované povlakové kompozici dostatečná flexibilita.

Užitečné polyestery také vykazují viskozitu taveniny při $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ asi 10 až asi 100 Pa.s (pascalsekunda), s výhodou asi 20 až asi 100 Pa.s, nebo při $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ asi 25 až asi 200 Pa.s, s výhodou 40 až 175 Pa.s. Index toku taveniny (MFI, melt flow index), měřený podle DIN 53735, užitečného polyesteru je asi 20 až asi 800, s výhodou 25 až asi 600 g/10 min při $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Polyester se zpravidla připravuje kondenzací dikarboxylové kyseliny s alifatickým diolem. Pro získání polyesteru majícího optimální vlastnosti pro vytlačovací povlakovou kompozici pro nádobu pro potraviny nebo nápoje je výhodná aromatická dikarboxylová kyselina. Pro dosažení plných výhod vynálezu zahrnuje dikarboxylová kyselina kyselinu tereftalovou, izoftalovou, naftalendikarboxylovou a jejich směsi. Je zřejmé, že pro přípravu polyesteru je možno použít esterifikovatelný derivát dikarboxylové kyseliny, jako je dimetylester nebo anhydrid dikarboxylové

18.11.99

kyseliny.

Příkladné dikarboxylové kyseliny použité pro přípravu polyesteru zejména zahrnují alifatické a aromatické dikarboxylové kyseliny, jako je kyseliny ftalová, izoftalová, tereftalová, adipová, malonová, 2,6-naftalen-dikarboxylová, cyklohexandikarboxylová, sebaková, azelainová, jantarová, glutarová, jejich směsi a jejich esterifikovatelné deriváty, nejsou však na ně omezeny. Také jsou použitelné substituované alifatické a aromatické dikarboxylové kyseliny. Pro přípravu polyesteru se s výhodou používá alespoň 60 % v molárních procentech aromatických dikarboxylových kyselin.

Příkladné dioly použité pro přípravu polyesteru zahrnují etylenglykol, dietylen glykol, trietylen glykol, propylen glykol, dipropylen glykol, hexylen glykol, butylen glykol, neopentyl glykol, trimetylpropandiol, cyklohexan-dimetanol, polyetylen glykol nebo polypropylen glykol s molekulovou hmotností asi 500 nebo méně, a jejich směsi, nejsou však na ně omezeny. Pro získání částečně rozvětveného polyesteru, na rozdíl od lineárního, je možno použít malé množství triolu nebo polyolu, tj. 0 až 3 molární % dilolu.

Diol a dikarboxylová kyselina se ve správných poměrech nechávají reagovat ve standardním esterifikačním procesu pro získání polyesteru majícího nezbytnou M_w , distribuci molekulové hmotnosti, větvení, krystalinitu, a funkčnost pro použití ve vytlačovací povlakové kompozici podle vynálezu. Příklady použitelných polyesterů mohou být připraveny jak je vyloženo v patentu US 4 012 363, Brünig a j., na který se zde odkazuje, a v kanadském patentu č. 2 091 875.

15.11.98

Použitelné polyestery jsou dále komerčně dostupné pod obchodní známkou DYNAPOL od Hüls AG, Berlín, Německo. Příklady konkrétních polyesterů jsou DYNAPOL P1500, DYNAPOL P1510, a DYNAPOL P1550, dostupné od Hüls AG, založené na kyselině teraftalové a/nebo izoftalové. Jiný použitelný polyester je GRILESTA V 79/20, dostupný od EMS. Další použitelné komerčně dostupné polyestery zahrnují SHELL CARIPAK P76, dostupný od Shell Chemicals (Europe), Švýcarsko, SELAR PT 6129 a SELAR PT 8307, dostupné od DuPont Packaging and Industrial Polymers, Wilmington, DE, nejsou však na ně omezeny. Ve výhodném provedení obsahují vytlačovací povlakové kompozice podle vynálezu směsi polyesterů s různými molekulovými hmotnostmi pro optimalizaci funkce a vzhledu.

Polyester může být také připraven kondenzací dikarboxylové kyseliny nebo derivátu dikarboxylové kyseliny popsaného výše s epoxidovou sloučeninou s nízkou molekulovou hmotností. Epoxidová sloučenina s nízkou molekulovou hmotností obsahuje v průměru 1,5 až 2,5 epoxidových skupin na molekulu a má EEW asi 150 až asi 500. Příkladnou epoxidovou sloučeninou s nízkou molekulovou hmotností je EPON 828, dostupný od Shell Chemical Co., Houston, TX.

Zvláště užitečné polyestery zahrnují polyetylen tereftaláty (PET), polybutylen tereftaláty (PET), polyetylen naftaláty (PEN) a polybutylen naftaláty (PBN), a jejich směsi.

(b) Volitelná modifikující pryskyřice

Vytlačovací povlaková kompozice také zahrnuje 0 % až

asi 25 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, volitelné modifikující pryskyřice. Vytlačovací kompozice s výhodou obsahuje asi 2 % až asi 20 % volitelné modifikující pryskyřice, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice. Pro dosažení plných výhod předloženého vynálezu obsahuje vytlačovací kompozice asi 8 % až asi 15 % volitelné modifikující pryskyřice, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice.

Volitelná modifikující pryskyřice v podstatě nereaguje s polyesterem v průběhu výroby vytlačovací povlakové kompozice nebo v průběhu vytlačovacího procesu. V souladu s tím se po nanesení na kovový substrát vytlačovací povlaková kompozice nepodrobuje vytvrzování. Modifikující pryskyřice nicméně zlepšuje bariérové vlastnosti vytlačovaného povlaku na kovovém substrátu.

Jednou z použitelných modifikujících pryskyřic je epoxidová nebo fenolátová pryskyřice mající EEW asi 500 až asi 15 000, s výhodou asi 1 000 až asi 10 000. Pro dosažení plných výhod předloženého vynálezu má epoxidová nebo fenolátová pryskyřice EEW asi 2 000 až asi 8 000. V rámci výše uvedeného rozmezí EEW pro epoxidovou nebo fenolátovou pryskyřici je vytlačovaná povlaková kompozice dostatečně flexibilní pro umožnění deformace vytlačované povlakové kompozice bez prasklin, a je dostatečně tvrdá, takže vykazuje vynikající chemickou odolnost a odolnost proti znehodnocení.

Epoxidová nebo fenolátová pryskyřice je s výhodou pevný materiál, který může být taven a mísen s roztaveným polyesterem pro získání vytlačovací povlakové kompozice podle předloženého vynálezu. Výhodná epoxidová a fenolátová

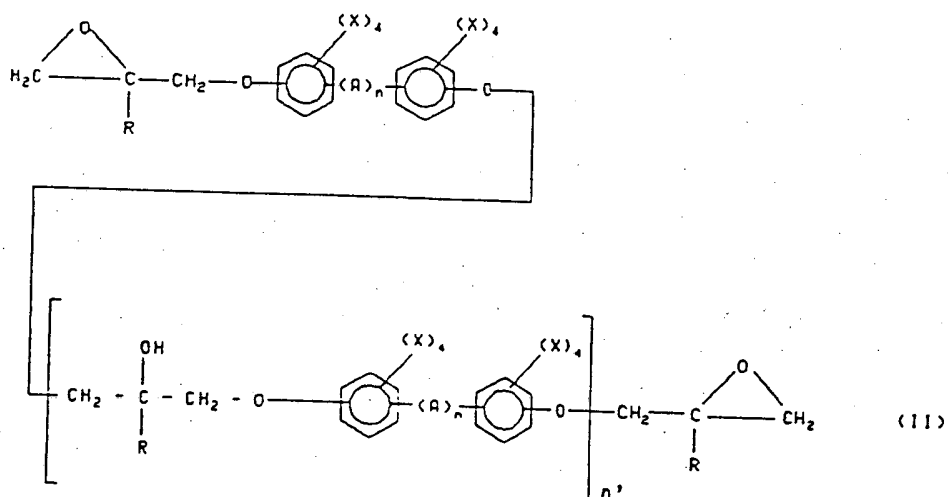
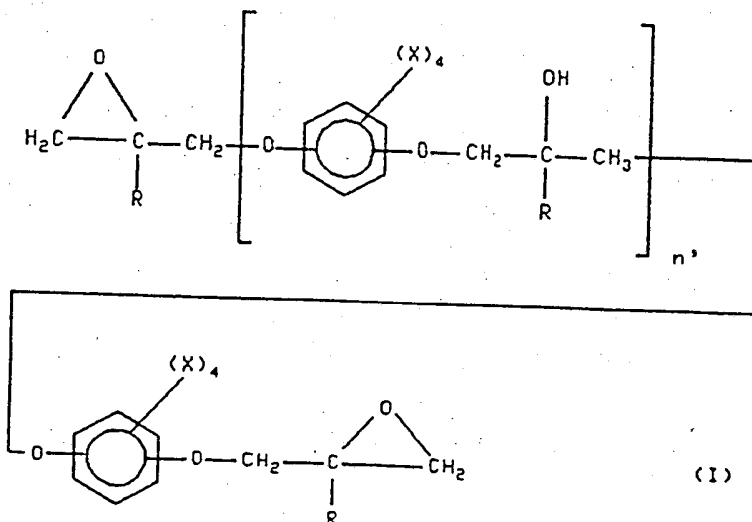
10.11.98

pryskyřice obsahuje v průměru asi 1,5 až asi 2,5 epoxidových skupin na molekulu epoxidové pryskyřice, avšak je možné použít také epoxidové novolakové pryskyřice obsahující více než 2,5 epoxidových skupin na molekulu, tj. obsahující 2,5 epoxidových skupin až 6 epoxidových skupin.

Epoxidová nebo fenolátová pryskyřice může být alifatická pryskyřice nebo aromatická pryskyřice. Výhodné epoxidové a fenolátové pryskyřice jsou aromatické, jako epoxidové a fenolátové pryskyřice na bázi diglycidyl eteru bisfenolu A nebo bisfenolu F. Epoxidová pryskyřice může být použita v komerčně dostupné formě, nebo může být připravena zvýšením molekulové hmotnosti nízkomolekulární epoxidové sloučeniny standardními metodami odborníkovy v oboru známými.

Příkladné epoxidové pryskyřice zahrnují EPON 1004, EPON 1007, a EPON 1009, všechny dostupné od Shell Chemical Co., Houston, Texas, nebo ARALDITE^R 6099, dostupný od CIBA-GEIGY Corp., Ardsley, NY, nejsou však na ně omezeny.

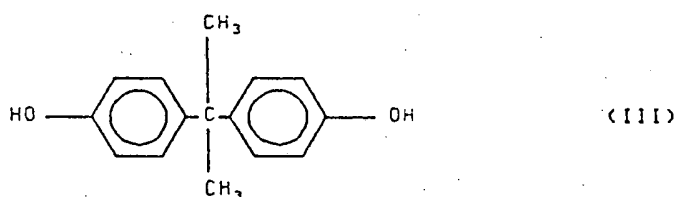
Obecně vhodné epoxidové a fenolátové pryskyřice jsou alifatické, cykloalifatické nebo aromatické epoxidové pryskyřice, jako například epoxidové pryskyřice obecného vzorce I a II:



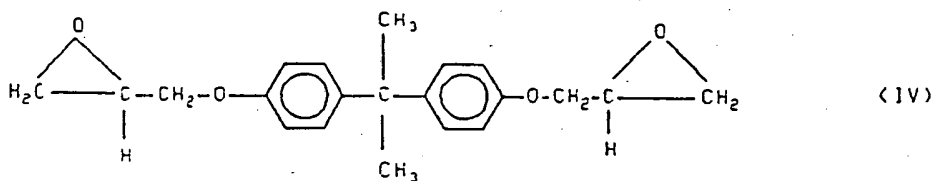
15.11.98

kde A jsou, navzájem nezávisle, dvojvazné hydrokarbylové skupiny mající 1 až asi 12, s výhodou 1 až asi 6, a nejvýhodněji 1 až asi 4 atomy uhlíku, R jsou, navzájem nezávisle, vodík nebo alkyl mající 1 až asi 3 atomy uhlíku; X jsou, navzájem nezávisle, vodík, hydrokarbyl nebo hydrokarbyloxy skupina mající 1 až asi 12, s výhodou 1 až asi 6 a nejvýhodněji 1 až asi 4 atomy uhlíku, nebo atom halogenu, s výhodou chloru nebo bromu; n je 0 nebo 1, a n má průměrnou hodnotu 2 až asi 30, s výhodou 10 až asi 30.

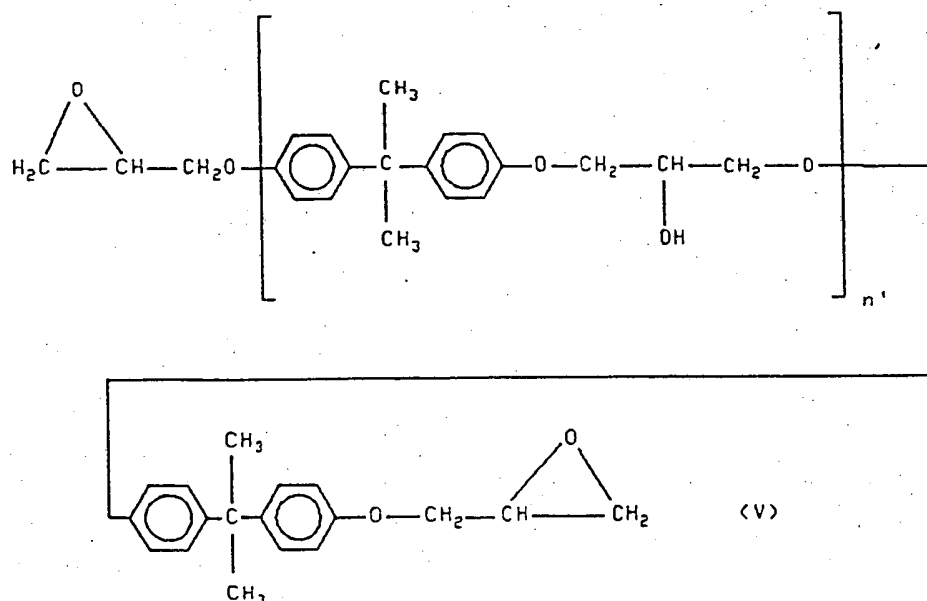
Výhodné epoxydové a fenolátové pryskyřice jsou (diglycidyl eter/bisfenol-A) pryskyřice, tj. polyeterové diepoxidy připravené polymerovou adicí bisfenolu-A (III)



a diglycidyl eteru bisfenolu-A (IV).

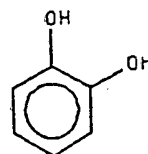
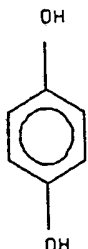


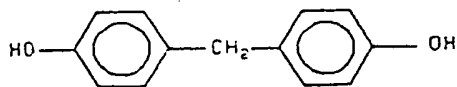
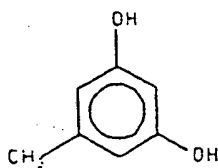
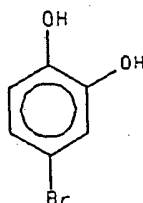
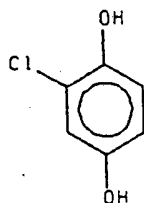
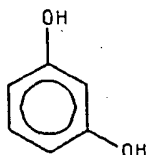
V tomto případě je epoxidová pryskyřice směsí zahrnující polymery odpovídající různým hodnotám n v následujícím idealizovaném vzorci V:

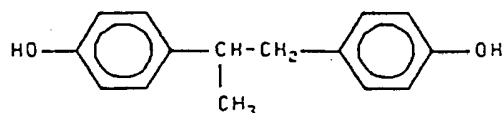
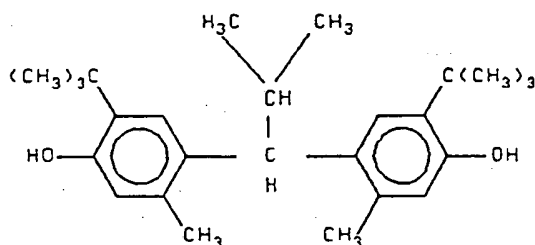
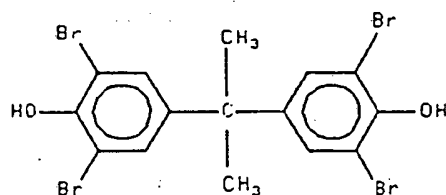
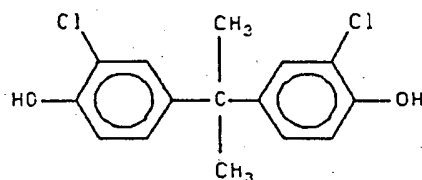


kde n' je číslo od asi 2 do asi 30.

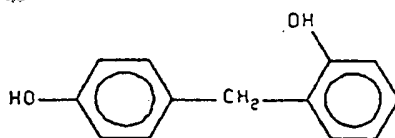
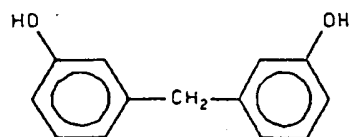
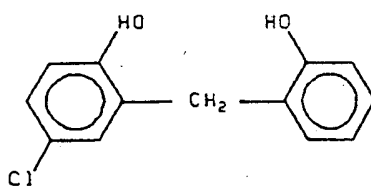
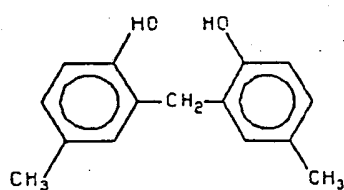
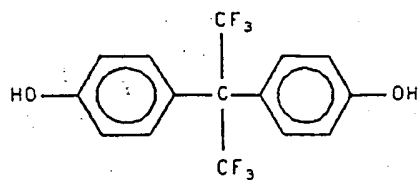
Kromě bisfenolu-A mohou být použitelné epoxidové pryskyřice a fenolátové pryskyřice připraveny rozvinutím diglycidyl eteru některého níže uvedeného bisfenolu s některým, jako neomezující příklad níže uvedeným bisfenolem:



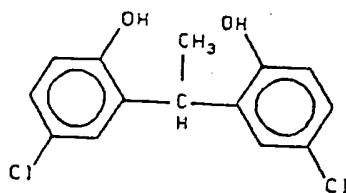
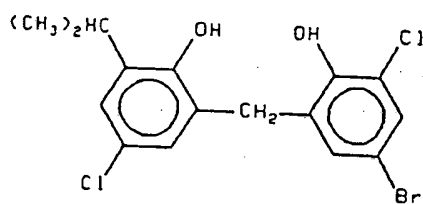
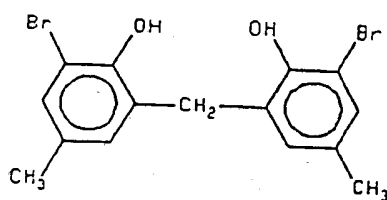
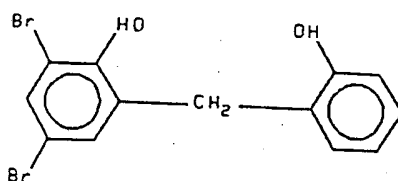
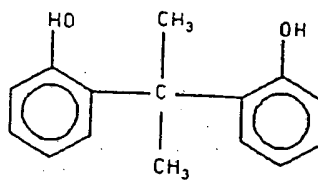




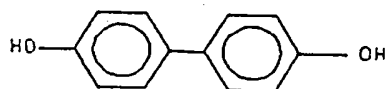
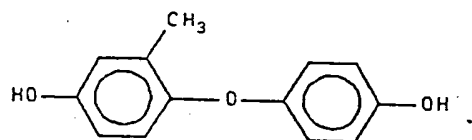
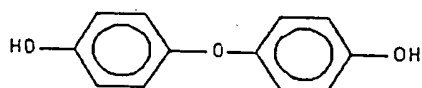
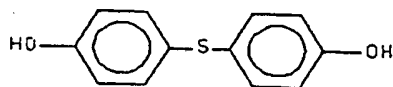
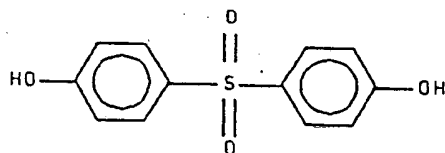
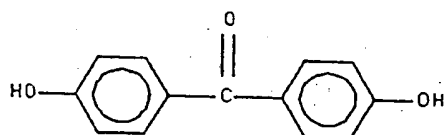
15-11-90

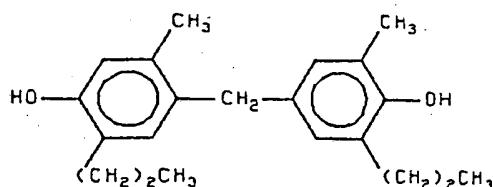


10.11.00



10.11.98





V současné době vydávají vládní úřady předpisy zaměřené na množství volných epoxidových skupin v povlacích na nádobách a uzávěrech pro jídlo a nápoje. Pro některé aplikace tedy není epoxidová pryskyřice vhodnou pryskyřicí. V těchto aplikacích může být použita jako volitelná modifikující pryskyřice akrylová pryskyřice nebo polyolefinová pryskyřice. Může být použita také směs epoxydové pryskyřice, akrylové pryskyřice a polyolefinové pryskyřice. Akrylová pryskyřice má M_W asi 15 000 až asi 100 000, s výhodou asi 20 000 až asi 80 000. Polyolefinová pryskyřice má M_W asi 15 000 až asi 1 000 000, s výhodou asi 25 000 až asi 750 000.

Akrylové pryskyřice zahrnují homopolymery a kopolymery kyseliny akrylové, kyseliny metakrylové, esterů kyseliny akrylové, esterů kyseliny metakrylové, akrylamidů a metakrylamidů, nejsou však na ně omezeny. Polyolefinové pryskyřice zahrnují homopolymery a kopolymery etylenu, propylenu, směsi etylen-propylen, 1-butenu a 1-pentenu, nejsou však na ně omezeny. Polyolefin může obsahovat také olefiny s funkčními skupinami, jako například olefin s hydroxylovou nebo karboxylovou skupinou.

(c) Voliteľné anorganické plnivo

15.11.98

Pro dosažení plných výhod předloženého vynálezu zahrnuje vytlačovací povlaková kompozice 0 % až asi 50 %, s výhodou 0 % až asi 20 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, anorganického plniva. Anorganické plnivo je zahrnuto pro zlepšení fyzikálních vlastností vytlačované povlakové kompozice.

Příkladná anorganická plniva použitá v povlakové kompozici podle předloženého vynálezu zahrnují hlinku, slídu, křemičitan hlinitý, křemičité saze, oxid hořečnatý, oxid zinečnatý, oxid barnatý, síran vápenatý, oxid vápenatý, oxid hlinitý, oxid hořečnato hlinitý, oxid zinečnato hlinitý, oxid hořečnato titaničitý, oxid železito hlinitý, oxid vápenato titaničitý a jejich směsi. Anorganické plnivo je v podstatě nereaktivní a je zabudováno do vytlačovací povlakové kompozice ve formě prášku, obecně o průměru asi 10 až 200 mikrometrů, zejména asi 50 až asi 125 mikrometrů.

(d) Volitelné činidlo pro kontrolu tečení

Vytlačovací povlaková kompozice podle předloženého vynálezu také může obsahovat činidlo pro kontrolu tečení na podporu dosažení stejnoměrného filmu extrudované povlakové kompozice na kovovém substrátu. Činidlo pro kontrolu tečení je přítomno v množství 0 % až asi 6 %, s výhodou 0 % až asi 5 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice.

Příkladné, avšak neomezující, činidlo pro kontrolu tečení je polyakrylát dostupný od Henkel Corporation, jako PERENOL F 30 P. Jiným požitelným polyakrylátovým činidlem pro kontrolu tečení je ACRYLON MFP. Jako činidla pro kontrolu tečení je možno použít četných dalších sloučenin

16.11.98

a dalších akrylových pryskyřic, známých odborníkovi v oboru.

(e) Další volitelné přísady

Vytlačovací povlaková kompozice podle předloženého vynálezu také může zahrnovat další volitelné přísady, které nemají nepříznivý vliv na vytlačovací povlakovou kompozici nebo na výslednou vytlačovanou povlakovou kompozici. Takovéto volitelné přísady jsou v oboru známy, a jsou zahrnuty ve vytlačované povlakové kompozici pro zlepšení vzhledu kompozice, pro usnadnění výroby a aplikace vytlačovací povlakové kompozice, a pro další zlepšení vlastností vytlačovací povlakové kompozice nebo výsledné vytlačované povlakové kompozice.

Takovéto volitelné přísady zahrnují například barviva, pigmenty, antikoroční činidla, antioxidanty, promotory adheze, stabilizátory, a jejich směsi. Každá volitelná přísada je zahrnuta v dostatečném množství aby sloužila svému zamýšlenému účelu, avšak ne v takovém množství, které by mělo nepříznivý vliv na vytlačovací povlakovou kompozici nebo na výslednou vytlačovanou povlakovou kompozici.

Obvyklou volitelnou přísadou je například pigment v množství 50 %, vztaženo na hmotnost kompozice. Typickými pigmenty jsou oxid titaničitý, síran barnatý, saze, nebo oxid železitý. Kromě toho mohou být do vytlačovací povlakové kompozice zabudována organická barviva nebo pigmenty.

Kromě toho může být k vytlačovací povlakové kompozici přidán pro zlepšení vlastností vytlačované povlakové kompozice druhý modifikující polymer. Druhý modifikující

16. 11. 93

polymer je s výhodou kompatibilní s ostatními složkami kompozice a nemá nepříznivý vliv na vytlačovanou povlakovou kompozici. Pro získání povlečeného kovového substrátu s nelesklým povrchem může být druhý modifikující polymer v podstatě nekompatibilní s polyesterem volitelnou modifikující pryskyřicí. Druhý modifikující polymer může být termoplastický nebo termosetový polymer, a je ve vytlačovací povlakové kompozici v množství 0 % až asi 50 %, s výhodou 0 % až asi 20 %, vztaženo na hmotnost kompozice.

Neomezující příklady volitelného druhého modifikujícího polymeru, který může být zabudován do vytlačovací povlakové kompozice, jsou karboxylovaný polyester, karboxylovaný polyolefin, polyamid, fluorované pryskyřice, polykarbonáty, styrenová pryskyřice, ABS (akrylonitril-butedien-styren) pryskyřice, chlorovaný polyeter, močovinová pryskyřice, a podobné pryskyřice. Polyamidové pryskyřice zahrnují například nylon 66, nylon 6, nylon 610 a nylon 11. Použitelný polyolefin je polyvinylchlorid, včetně homopolymerů a kopolymerů, například s etylenem nebo vinylacetátem. Fluorované pryskyřice zahrnují například polytetrafluoretylen, polytrifluorchloretylen, hexafluorovaný polyetylen-propylen, polyvinylfluorid, polyvinyliden fluorid. I když se do vytlačovací směsi přidá volitelný druhý modifikující polymer, je vytlačovací povlaková kompozice prostá zesíťovacími činidly a nepodrobuje se kroku vytvrzování po vytlačení na kovový substrát.

Vytlačovací povlaková kompozice podle předloženého vynálezu může být připravována způsoby v oboru známými, jako například individuálním zahříváním polyesteru a volitelné modifikující pryskyřice na teplotu dostatečnou pro roztavení

16.11.98

každé složky, následným smísením roztaveného polyesteru a volitelné modifikující pryskyřice, například v jednošnekovém nebo dvoušnekovém extruderu, pro získání homogenní vytlačovací povlakové kompozice. Volitelné přísady se mohou k vytlačovací povlakové kompozici buď zabudováním do jedné z roztavených přísad před smísením roztavených přísad, nebo se mohou přidávat k roztavené vytlačovací povlakové kompozici po smísení přísad. Jestliže je v kompozici přítomen volitelný druhý modifikující polymer, taví se tento druhý modifikující polymer a přidává se k roztavené vytlačovací povlakové kompozici v kterémkoliv vhodném kroku výrobního procesu. Alternativně mohou být všechny přísady kompozice smíseny v pevném stavu, výsledná směs následně roztavena a vytlačována pro získání homogenní roztavené kompozice.

Po připravení homogenní roztavené směsi se vytlačovací povlaková kompozice nechá ochladit a ztuhnout. Výsledná vytlačovací povlaková kompozice se pak tvaruje do pelet majících průměr částic asi 1 až asi 10 mm. Pelety se skladují a udržují v suchu až do použití ve vytlačovacím procesu. S výhodou se pelety před vytlačováním podrobí zahřátí pro odstranění veškeré vody absorbované při skladování vytlačovací povlakové kompozice.

Pro demonstraci užitečnosti povlakové kompozice podle vynálezu byly připraveny následující vzorky, a pak vytlačovány na kovový substrát pro získání povlékaného kovového substrátu. Povlékané kovový substráty pak byly testovány pro použití jako nádoby na potraviny nebo nápoje. Vytlačované povlaky byly testovány na schopnost inhibice koroze kovového substrátu, na adhezi kovového substrátu, na chemickou odolnost, na flexibilitu, a na odolnost proti

15.11.98

poškrábání a zkažení. Příklady 1 až 9 ilustrují některé důležité znaky a vytvoření vytlačovací povlakové kompozice podle předloženého vynálezu, a ilustrují způsoby vytlačování povlakové kompozice podle předloženého vynálezu.

PŘÍKLAD 1	
Přísada	Množství (% hmot.)
Polyester ¹	81,37
Epoxidová pryskyřice ²	8,13
Síran barnatý	10,00
Činidlo pro kontrolu tečení ³	0,50

¹ DYNAPOL P1500, dostupný od Hüls AG, mající bod měknutí 170 až 176 °C, a Tg asi 23 °C, a viskozitu taveniny asi 70 až 80 Pa.s při 240 °C;

² ARALDIT^R, dostupný od CIBA-GEIGY, mající EEW asi 2500 až asi 4000; a

³ PERENOL F30P, dostupný od Henkel Corporation.

Vytlačovací povlaková kompozice podle příkladu 1 byla připravena tavením polyesteru a přidáním síranu barnatého a činidla pro kontrolu tečení, při míchání, k roztavenému polyesteru. Výsledná směs byla ohřívána pro udržování polyesteru v roztaveném stavu. Pak byla k roztavenému polyesteru přimísena předem roztavená epoxidová pryskyřice, protlačením epoxidové pryskyřice a polyesteru skrze dvoulopatkový extruder. Výsledná kompozice podle příkladu 1 byla ponechána vychladnout na teplotu okolí a ztuhnout. Pevná kompozice pak byla tvarována do pelet, jejichž většina má průměr částice asi 1 až asi 10 mm. Vytlačovací povlaková kompozice podle příkladu 1 měla index

16.11.98

tečení taveniny (MFI, melt flow index) 62,2 g/10 minut při 200 °C, a bod tání 172,2 °C (stanoveno diferenciální rozkladovou kalorimetrií (DSC, differential scanning calorimetry)).

PŘÍKLAD 2	
Přísada	Množství (% hmot.)
Polyester ¹	90,55
Epoxidová pryskyřice ²	8,90
Činidlo pro kontrolu tečení ³	0,55

Kompozice podle příkladu 2 byla připravena v podstatě shodným způsobem jako kompozice podle příkladu 1, s výjimkou síranu barnatého, který je vypuštěn. Pevná kompozice podle příkladu 2 byla tvarována do pelet, jejichž většina měla průměr částice asi 1 až asi 10 mm. Vytlačovací povlaková kompozice podle příkladu 2 měla index tečení taveniny (MFI) 62,2 g/10 minut při 200 °C, a bod tání 170,7 °C (stanoveno DSC).

16.11.98

PŘÍKLAD 3	
Příísada	Množství (% hmot.)
Polyester ¹	36,0
Polyester ⁴	36,0
Epoxidová pryskyřice ²	7,5
Síran barnatý	5,0
Činidlo pro kontrolu tečení ³	0,5
Oxid titaničitý	8,0
Křemičitan hlinitý	4,0
Slída	3,0

⁴ DYNAPOL 1500, dostupný od Hüls AG, mající bod měknutí 147 až 154 °C, a T_g asi 23 °C, a viskozitu taveniny asi 35 až 40 Pa.s při 240 °C, index tečení taveniny asi 120 g/ min při 200 °C.

Kompozice podle příkladu 3 byla připravena v podstatě shodným způsobem jako kompozice podle příkladu 1, s výjimkou dodatečných plniv a pigmentů, které byly zabudovány do kompozice. Pevná kompozice podle příkladu 3 byla tvarována do pelet, jejichž většina měla průměr částice asi 1 až asi 10 mm. Vytlačovací povlaková kompozice podle příkladu 3 měla index tečení taveniny (MFI) 86,9 g/10 minut při 200 °C, a bod tání 171,9 °C (stanoveno DSC).

15.11.93

PŘÍKLAD 4	
Příísada	Množství (% hmot.)
Polyester ⁵	90,411
Epoxidová pryskyřice ²	9,033
Činidlo pro kontrolu tečení ³	0,556

⁵ Dynapol 1550, dostupný od Hüls AG.

Kompozice podle příkladu 4 byla připravena shodným způsobem jako kompozice podle příkladu 2. Pevná kompozice pak byla tvarována do pelet, jejichž většina měla průměr částic asi 1 až asi 10 mm.

PŘÍKLAD 5	
Příísada	Množství (% hmot.)
Polyester ⁴	23,370
Polyester ⁶	46,780
Epoxidová pryskyřice ²	16,304
Síran barnatý	5,435
Činidlo pro kontrolu tečení ³	0,543
Křemičitan hlinitý	4,348
Slída	3,261

⁶ GRILESTA V 79/20, polyester dostupný od EMS, mající měrnou hmotnost 1,29 g/cm³, bod tání asi 15 °C, Tg asi 25 °C, a viskozitu taveniny asi 200 Pa.s při 200 °C.

16.11.99

Kompozice podle příkladu 5 byla připravena v podstatě shodným způsobem jako kompozice podle příkladu 3. Pevná kompozice podle příkladu 5 pak byla tvarována do pelet, jejichž většina měla průměr částice asi 1 až asi 10 mm. Vytlačovací povlaková kompozice podle příkladu 5 měla index tečení taveniny (MFI) 80,3 g/10 minut při 200 °C, a bod tání 158,92°C (stanoveno DSC).

PŘÍKLAD 6	
Přísada	Množství (% hmot.)
Polyester ⁴	24,713
Polyester ⁶	49,425
Epoxidová pryskyřice ²	17,241
Činidlo pro kontrolu tečení ³	0,576
Křemičitan hlinitý	4,598
Slída	3,448

Kompozice podle příkladu 6 byla připravena v podstatě shodným způsobem jako kompozice podle příkladu 3. Pevná kompozice pak byla tvarována do pelet, jejichž většina měla průměr částice asi 1 až asi 10 mm. Vytlačovací povlaková kompozice podle příkladu 6 měla index tečení taveniny (MFI) 92,2 g/10 minut při 200 °C, a bod tání 159,9°C (stanoveno DSC).

15.11.98

PŘÍKLAD 7	
Přísada	Množství (% hmot.)
Polyester ⁴	21,5
Polyester ⁵	43,0
Epoxidová pryskyřice ²	15,0
Síran barnatý	5,0
Činidlo pro kontrolu tečení ³	0,5
Oxid titaničitý	8,0
Křemičitan hlinitý	4,0
Slída	3,0

Kompozice podle příkladu 7 byla připravena v podstatě shodným způsobem jako kompozice podle příkladu 3. Pevná kompozice pak byla tvarována do pelet, jejichž většina měla průměr částice asi 1 až asi 10 mm. Vytlačovací povlaková kompozice podle příkladu 6 měla index tečení taveniny (MFI) 96,8 g/10 minut při 200 °C, a bod tání 157,3°C (stanoveno DSC).

15.11.98

PŘÍKLAD 8	
Příísada	Množství (% hmot.)
Polyester ⁴	0,435
Polyester ⁵	56,087
Epoxidová pryskyřice ²	13,043
Činidlo pro kontrolu tečení ³	1,739
Oxid titaničitý	13,043
Křemičitan hlinitý	13,043
Slída	2,609

Kompozice podle příkladu 8 byla připravena v podstatě shodným způsobem jako kompozice podle příkladu 3. Pevná kompozice pak byla tvarována do pelet, jejichž většina měla průměr částice asi 1 až asi 10 mm. Vytlačovací povlaková kompozice podle příkladu 8 měla index tečení taveniny (MFI) 66,5 g/10 minut při 200 °C, a bod tání 157,8°C (stanoveno DSC).

PŘÍKLAD 9	
Příísada	Množství (% hmot.)
Polyester ⁴	21,5
Polyester ⁵	43,0
Epoxidová pryskyřice ²	15,0
Činidlo pro kontrolu tečení ³	0,5
Oxid titaničitý	15,0
Křemičitan hlinitý	3,0
Slída	2,0

Kompozice podle příkladu 9 byla připravena v podstatě shodným způsobem jako kompozice podle příkladu 3. Pevná kompozice pak byla tvarována do pelet, jejichž většina měla průměr částice asi 1 až asi 10 mm. Vytlačovací povlaková kompozice podle příkladu 9 měla index tečení taveniny (MFI) 86,3 g/10 minut při 200 °C, a bod tání 159,3°C (stanoveno DSC).

Vytlačovací povlakové kompozice podle předloženého vynálezu byly vytlačovány na kovový substrát pro získání povlečeného kovového substrátu majícího adhezivní bariérovou vrstvu vytlačované kompozice. Kompozice se zpravidla nanáší na tabuli nebo svitek kovového substrátu, pohybující se relativně vzhledem k extruderu, který nanáší kompozici na kovový substrát. Extruder zahrnuje šnek pro dopravu roztavené kompozice, a lisovací otvor pro aplikaci kompozice na kovový substrát v předem stanovených tloušťkách. Extruder nanáší vytlačovací povlakovou kompozici na kovový substrát jako vrstvu o tloušťce asi 1 až asi 40, s výhodou asi 2 až asi 30 mikrometrů. Pro dosažení plných výhod předloženého vynálezu je vytlačovaná povlaková kompozice asi 1 až asi 10 mikrometrů silná.

Povlečené kovové substráty pak byly testovány pro použití jako vnitřní povrch nádob na jídlo nebo nápoje. Jak bude úplněji ukázáno dále, vytlačovaná povlaková kompozice nanesená vytlačováním vytlačovací povlakové kompozice podle předloženého vynálezu je vhodná jako vnitřní povlak kovové nádoby pro jídlo nebo nápoje. Vytlačovací povlaková kompozice podle vynálezu poskytuje vynikající vytlačované povlaky bez operace vytvrzování.

Vytlačovací povlaková kompozice podle vynálezu

15. 11. 95

především může být nanášena na v podstatě jakýkoliv kovový substrát. Neomezujícími příklady kovových substrátů jsou hliník, ocel prostá cínu, pocínovaný plech, ocel, zinkem plátovaná ocel, ocel plátovaná zinkovou slitinou, olovem plátovaná ocel, ocel plátovaná slitinou olova, hliníkem plátovaná ocel, ocel plátovaná hliníkovou slitinou, a nerezová ocel.

Při způsobu povlékání se vytlačovací povlaková kompozice pomalu a opatrně taví prvním ohřátím kompozice na asi 100 °C až asi 120 °C, a pak pomalým zvýšením teploty na si 180 °C až asi 240 °C pro úplné roztavení vytlačované povlakové kompozice. Horní teplota není zvláště omezena, avšak musí být dostatečně vysoká pro roztavení kompozice. Kompozice by neměla být ohřívána na teplotu výrazně převyšující bod tání (tj. větší než asi 100 °C nad bodem tání), aby nedošlo k nežádoucím reakcím mezi polyesterem a volitelnou modifikující pryskyřicí, nebo degradaci polyesteru.

Důležitým znakem vytlačovací povlakové kompozice podle vynálezu je stabilita kompozice při teplotě bodu tání. Obr. 1 ilustruje, že když se vytlačovací povlakové kompozice podle vynálezu zpracovává při bodu tání nebo nad ním po dobu dvaceti minut, zvyšuje svou viskozitu o méně než 100 Pa.s. Tento mírný nárůst viskozity ukazuje, že polyester a epoxyd při bodu tání nereagují, to znamená nepodléhají vytvrzování vytvářením zesíťované pryskyřice, a polyester nedegraduje. Kdyby zesíťování nastávalo, viskozita by dramaticky rostla a bylo by obtížné nebo nemožné vytlačovat vytlačovací povlakovou kompozici na kovový substrát. Snížení viskozity naznačuje, že polyester při bodu tání degraduje.

15.11.98

Kromě toho se kov před vytlačováním zahřívá na teplotu asi 120 °C až asi 250 °C. Předehřátí kovového substrátu je důležité pro dosažení dostatečného tečení vytlačovací povlakové kompozice na kovovém substrátu a pro dosažení adheze vytlačované kompozice ke kovovému substrátu.

Vytlačovací povlaková kompozice se nevytvrzuje či nezesíťuje ve významném rozsahu během nebo po vytlačování na zahřátý substrát. Odpadá tedy krok vytvrzování vytlačované kompozice při zvýšené teplotě. Nicméně pro optimalizaci vlastností vytlačované kompozice se povlečený kovový substrát po ochlazení s výhodou podrobí následnému kroku ohřevu, prováděnému při asi 250 °C až asi 550 °C po dobu asi 5 až asi 30 sekund, s výhodou při asi 300 °C až asi 500 °C po dobu 10 až asi 20 sekund.

Výsledné vytlačované povlakové kompozice měly hladký, lesklý vzhled, prostý defektů. Vytlačované povlaky měly dobrou adhezi a vykazovaly dobré bariérové a protikorozi vlastnosti.

Vytlačovací povlakové kompozice podle vynálezu při vytlačování na kovový substrát především poskytují vysoce ochrannou, samomazací vrstvu. Kompozice mohou být vytlačovány na kovové svitky nebo tabule vysokou rychlostí pro získání vrstvy vytlačované kompozice mající tloušťku asi 1 až asi 40 mikrometrů, s výhodou asi 2 až asi 30 mikrometrů. Pro mnoho aplikací má vytlačovaná kompozice tloušťku asi 1 až asi 10 mikrometrů. Extruder má zpravidla poměr délky k průměru (L/D, length to diameter) asi 10:1 až asi 30:1, s výhodou asi 15:1 až asi 25:1. Extruder může obsahovat jednoduchý šnek nebo dvojitý šnek, souběžný nebo protiběžný. vytlačovaná kompozice vyřazuje kapalně a

práškové povlakové kompozice a snižuje náklady na aplikaci tenkého ochranného povlaku na kovovém substrátu.

Celkově vytlačovací povlaková kompozice podle předloženého vynálezu demonstruje výhody eliminace chemické předběžné úpravy kovového substrátu, použití malé indukční pece pro přehřev kovového substrátu a pro následný ohřev místo velké konvekční pece pro sušení kapalné kompozice, použití pevné kompozice neobsahující organické sloučeniny místo kapaliny obsahující organická rozpouštědla, eliminace lubrikačních pracovišť, a eliminace spaloven rozpouštědla.

S vytlačovacími povlakovými kompozicemi byly prováděny různé testy. V jednom testu byly vytlačovací povlakové kompozice podrobeny testu pomocí mixeru pro běče. Mixer pro běče používá dvojici válečkových lopatek pro míchání kompozice v komůrce 50 cm^3 . Mixer pro běče měří krouticí moment v závislosti na čase a provozní teplotě. Křivka "moment vs. čas" je měřítkem zpracovatelnosti kompozice, a změna krouticího momentu může být interpretována jako rychlost, například jako rychlost degradace nebo rychlost zesíťování.

V tomto testu byl mixer pro běče nejdříve přehřát na pokusnou teplotu. Zařízení bylo kalibrováno na nulový moment při pokusné rychlosti otáčení a teplotě. Byl vložen vzorek testovací kompozice (70 % objemu mixeru), a byl měřen krouticí moment (metr gram) v závislosti na tlaku a teplotě. Konkrétně, kompozice podle příkladů 1 a 3 porovnány se srovnávacím vzorkem komerčně dostupného nízkohustotního polyetylenu (tj. CHEVRON 1017). Při testu mixerem pro běče byly kompozice podle příkladů 1 a 3, jako srovnávací vzorky, stabilní při $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu alespoň 10 minut. Kompozice

15.11.93

podle příkladů 1 a 3 byly méně viskózní (tj. měly menší moment) než srovnávací vzorek.

Kompozice podle příkladu 3 také byla vytlačována na hliníkový substrát. Výsledky testů ukázaly, že byly získány dobré vlastnosti filmu. Především byl film flexibilní, měl dobrou adhezi k substrátu, jak prokázal v testu vodní pasteurizace, testu varu DOWFAX a dynamickém testu, a vykazoval nízké hodnocení povlaku.

Kompozice podle příkladu 3 také byla vytlačována na desky z jiných kovů, a desky byly podrobeny žíhacímu testu pro určení, zda může vytlačovaná povlaková kompozice odolávat vysokým teplotám, přicházejícím v úvahu v průběhu zpracování potravin. Konkrétně byly povlečené kovové substráty vystaveny potravě pro psy, potravě pro kočky a výrobkům z rajčat po dobu 90 minut při 250 °F a 15 psi. Kompozice podle příkladu 3, vytlačovaná na ocel prostou cínu nebo hliník, odolala žíhacímu testu, a může být použita pro balení potravin. Bylo zjištěno, že krok následného zahřátí (tj. p vytlačování) poskytuje povlečený substrát mající lepší adhezi, protikorozi a antibiotické vlastnosti, než povlečené substráty, které nebyly následně zahřáty. Kromě toho, současné vytlačování kompozice podle příkladu 3 s vrstvou polymeru pro zlepšení adheze ke kovu (tj. DuPont BYNEL) poskytuje povlečený substrát mající dobrou mezivrstvovou adhezi.

V dalším testu byla kompozice podle příkladu 3 povlékána na tabuli oceli prosté cínu (tloušťky 0,19 mm). Šest tabulí mělo vytlačovaný povlak o tloušťce 25 mikrometrů (tabule A), a šest tabulí mělo povlak o tloušťce 20 mikrometrů (tabule B). Tabule A a B byly následně zahřáty na

15.11.98

500 °F po dobu asi 12 sekund.

Tabule A a B byly testovány a bylo zjištěno, že mají vynikající flexibilitu filmu a adhezi, a nízkou porozitu filmu. Povlečené tabule byly schopny žíhání v deionizované vodě při 121 °C po dobu jedné hodiny. V souladu s tím je kompozice podle příkladu 3 vhodná pro použití na vnějšek kovových plechovek na potraviny. Tabule také byly shledány vhodnými pro vnějšky a vnitřky kovových plechovek na kyselé produkty, jako například na jablečnou šťávu (tj. vyhověly po dobu 30 minut žíhacímu testu při 100 °C). Tabule A a B vykazovaly nedostatečnou žíhatelnost při 121 °C po dobu 1 hodiny v přítomnosti polyfosfátu. Následující Tabulka 1 shrnuje výsledky.

15.11.98

Tabulka 1		
	Tabule A	Tabule B
Tloušťka filmu ¹	19-26 mikrometrů	19-23 mikrometrů
Vzhled	přítomny krátery, nikoliv však v kovu	přítomny krátery, nikoliv však v kovu
Klínový ohyb	100/100	100/100
Test ve čtyřech rozích víčko/lem	0 0/>1,2 mm	0 0/>1,2 mm
2 min. roztok CuSO ₄ -4 rohy	4 póry žádné póry v rohu	30 pórů žádné póry v rohu
Sterilizace 1 hodinu, 121 °C		
Roztok D – povrch - GT/DT -- 4-hranná dóza.	OK 0/>1000 0	OK 0/>1000 0
Roztok S – povrch - GT/DT -- 4-hranná dóza	Plocha – nelesklá 0/950 0; ve všech 4 rozích	Plocha – nelesklá 0/1000 0; ve všech 4 rozích – puchýře
Roztok R – povrch - GT/DT -- 4-hranná dóza	Plocha – šmouhy 0/800 0	Plocha – šmouhy 0-1/600 0
Roztok O – povrch -GR/DT -- 4-hranná dóza	Plocha – šmouhy/rez 0/1000 0	Plocha – šmouhy/rez 0/700 0

¹ Kompozice podle příkladu 3;

² Zkratky a stupnice hodnocení:

- 0 vynikající
- 1 dobrý
- GT Cross hatch, příčné šrafování
- DT Duro Test, test tvrdosti
- D demineralizovaná voda
- S roztok kyseliny octové
- R roztok kyseliny citronové
- D roztok kyseliny citronové

18.11.93

Celkově tabule A a B vykazují lepší celkovou funkci než kovový substrát povlečený kapalnou povlakovou kompozicí.

V dalším testu byla kompozice podle příkladu nanesena na hliníkový substrát při lineární rychlosti 400 fpm (feet per minute, stopy za minutu). Teplota substrátu při 3,5 fpm byla 190 °C, a odhadnutá teplota substrátu při 400 fpm byla 170 °C. Tloušťka vytlačovaného povlaku na hliníku (tabule C) byla 5 až 8 mikrometrů. Tloušťka vytlačovaného povlaku na oceli prosté cínu (tabule D) byla 7 až 11 mikrometrů. Tabule C a tabule D byly následně zahřáty pro zlepšení adheze. Tabule nebyly po následném zahřátí prudce zchlazeny.

Tabule C a D byly taženy pro vytvarování kovových nádob a den. Asi dvě třetiny den byly znovu zahřáty. Polovina znovu zahřátých den byla ochlazená pomalu a polovina byla ochlazená rychle.

Celistvost vytlačované kompozice na plochých a tvarovaných oblastech den plechovek byla vyhodnocena provedením hodnocení povlaku a důlkového testu chloridem měďnatým na pěti vytvarovaných dnech plechovek. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce 2.

15.11.20

Tabulka 2 Funkčnost povlečených den

Tabulka 2 Funkčnost povlečených den										
Povlak	Tloušťka (mikrometry)	Rychlé ochlazení	Průměrné hodnocení povlaku	Počet dílků v různých místech dna						
				Upnutí stěny	Popis	Číslování	Lící strana	Nýt	Hrana držadla	C-lem
Příklad 3	7,4 ± 1,5	ne	43 ± 35	mnoho	5	1	4	0	0	nezjištěny

15. 11. 98

Byly také provedeny testy adheze. Výsledky testů adheze jsou shrnuty v Tabulce 3. Vytlačovaná kompozice podle příkladu 3 demonstruje vynikající adhezi a je dostatečně tvrdá aby odolávala účinkům potravin a nápojů skladovaných v kovovém kontejneru.

08.11.98

Tabulka 3 Vyhodnocení funkce povlečených den

Povlak	Tloušťka (mikrometry)	prudké zchlazení	DOWFAX			Horká voda		Mokrý páskový test (tlakový hrnec)		Roztřepení	Tužková tvrdost
			Adh.	Bl.		Adh.	Bl.	Adh.	Bl.		
Příklad 3	8	ne	0 ²	0		0	0	0	0	0	3H
Příklad 3	8	ne ¹	0	1		0	1	0	1	(nešlo otevřít)	3H
Příklad 3	8	ano ¹	0	0		0	0/2	0	1	(nešlo otevřít)	2H

¹Dna byla následně zahřáta po tvarování

² Nejlepší = 0, zmetek = 5

16.11.98

Dna povlečená podle příkladu 3, která nebyla znovu zahřáta, měla zvlášť dobrou funkci. Soudí se, že znovuohřátí tvarovaných den může degradovat povlak a vést ke zhoršení funkce. Tvarovaná dna mající vytlačovaný povlak podle příkladu 3 odolávala vzniku šmouh a úspěšně prošla mokrým páskovým testem.

Tabulky 4 a 5 sumarizují výsledky testů prováděných na plechovkách vytvořených z hliníkové tabule povlečené vytlačovací povlakovou kompozicí podle nároku 3. Několik plechovek bylo připraveno za použití různých kombinací tloušťky filmu a různých mechanismů chlazení (tj. s prudkým zchlazením nebo bez zchlazení). jednotlivé plechovky byly testovány na adhezi, tvorbu kráterů a odolnost proti zahřívání

Tabulka 4: Vyhodnocení povlečeného základního materiálu													
Povlak	Tloušťka (mikro- metry)	Prudké zchlaze- ní	DOWFAX		Horká voda		Mokrý páskový test (tlakový hrnec)			Krátery	Roztřepávání	Tužková tvrdost	
			Adh.	Bl.	Adh.	Bl.	Adh.	Bl.					
Příklad 3	7	ne	0	0	0	0	0	0	0	na stěně ne prstenec	ano	<2B ¹	
Příklad 3	11	ne	2	0	0	0	0	2	0	na stěně ne prstenec	ne	<2B ¹	

¹ Povlaky byly tenké a poněkud drsné takže všechny tužky do nich pronikaly

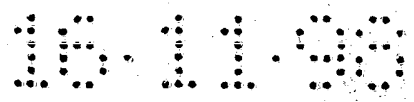
Tabulka 5: Účinek pečení předem povlečených plechovek (udržováno po 2 minuty při 200 °C, PMT 188-193 °C)									
Povlak	Přetave- ní	Horká voda		DOWFAX		Roztřepení	Krátery		
		Adh.	Bl.	Adh.	Bl.				
Příklad 3	ne	0	0	0	0	ano	ne stěně ne prstenec		
7 mikro- metrů (11 pro krátery)	ano	0	0	0	0	ne	na stěně prstenec blízko dna		



16.11.98

Plechovky povlečené vytlačovací povlakovou kompozicí podle příkladu 3 měly velmi dobrou funkci, zejména ve srovnání s jinými pevnými kompozicemi. Bylo také zjištěno, že znovuzahřátí plechovek značně zlepšuje funkci vytlačované kompozice podle příkladu 3.

Vytlačovací povlakové kompozice podle předloženého vynálezu, tj. kompozice podle příkladů 3 a 7, byly vytlačovány na hliníkový substrát, a výsledný vytlačovaný povlak byl porovnán s filmem podle příkladu 3 naneseným na hliníkový substrát způsobem nanášení prášku a s komerční kompozicí založené na termosetickém polymeru, nanesenou na hliníkový substrát jako kapalina. Výsledky testů jsou uvedeny v Tabulce 6.



Tabulka 6					
Srovnání mezi vytlačovacím povlakem, práškovým povlakem, a kapalnou kompozicí					
Test	Příklad 3 ¹ (vytlačování)	Příklad 3 ² (práškový povlak)	Příklad 7 (vytlačování)	Kapalná ³ kompozice	
Tloušťka filmu (mikrometry)	4-18 (průměr 8)	27-31	39-42	5-7	
4-hranná dóza	bez vad	bez vad	bez vad	bez vad	
Rozpouštědlový test se 4-hrannou dózou					
D	lehce šmouhatý, dobrá adheze	tvorba bublin v rozích a na rovných plochách	vytváření malých bublin	bez vad	
S	tvorba bublinek	Ztráta adheze ve všech rozích a plochých površích	vytváření malých bublin	menší adheze	
R	lehce šmouhatý, dobrá adheze	Ztráta adheze ve všech rozích a plochých površích	vytváření malých bublin	vytváření bublin	
O	lehce šmouhatý, dobrá adheze, malé bílé skvrny	povrchové bubliny, ztráta adheze v jednom rohu	vytváření malých bublin	vytváření bublin	

Tabulka 6

Srovnání mezi vytlačovacím povlakem, práškovým povlakem, a kapalnou kompozicí				
Mi	silné šmouhy, tvorba bublin, ztráta adheze	úplná ztráta adheze	Tvorba bublin, ztráta adheze	mírné šmouhy
Cy	dobrá adheze, pásové šmouhy	2 rohy a 50 % plochého povrchu ztratilo adhezi	bez vad	mírné vady
NaCl/HAc	tvorba bublin	tvorba bublin, úplná ztráta adheze	tvorba bublin ve dvou rozích	šmouhy a tvorba bublin
Civo-test	tvorba mikrobublin	Všechny rohy ztratily adhezi, velká tvorba bublin	tvorba bublin, ztráta adheze	tvorba bublin

¹ kompozice použita v příkladu;

² kompozice podle příkladu 3 založená na jemném prášku schopném nanášení jako prášek

³ povlaková kompozice založená na organickém rozpouštědle obsahujícím termosetový polymer a zesíťovací činidlo

16.11.98

Srovnávací data v Tabulce 6 ukazují, že vytlačovaný povlak předčí práškový povlak z téže kompozice, a že vytlačovaný povlak byl mnohem tenčí, tj. asi 2 až 3 krát tenčí, než práškový povlak. Vytlačovaný povlak tedy poskytuje lepší bariérovou ochranu za použití tenčího povlaku, který velice zvyšuje ekonomii procesu povlékání. Vytlačovaná termosetická kompozice podle příkladu 3 má také příznivou funkci ve srovnání kapalnou termosetickou kompozicí.

Vytlačovací povlaková kompozice podle vynálezu vykazuje povlakové vlastnosti alespoň stejné jako u běžných komerčních kompozicí použitých pro obdobné praktické aplikace. Data shrnutá výše ilustrují, že vytlačovací povlaková kompozice podle předloženého vynálezu poskytuje vytlačovanou povlakovou kompozici použitelnou na vnitřek nebo vnějšek nádob na potraviny nebo nápoje.

Povlaková kompozice pro kovovou nádobu musí zejména vykazovat vynikající adhezi a flexibilitu, protože kovové kontejnery se vyrábí povlečením ploché tabule kovového substrátu a následným tvarováním povlečené tabule do požadovaného tvaru. Povlaky mající špatnou adhezi se mohou během procesu tvarování oddělit od kovového substrátu. Nedostatek adheze tedy může nepříznivě ovlivnit schopnost vytvrzené povlakové kompozice zabránit korozi kovového substrátu. Vytlačovací povlaková kompozice podle vynálezu vykazuje vynikající adhezi ke kovovému substrátu, a je tedy možné vytlačovat povlak na kovový substrát a následně kovový substrát deformovat bez nepříznivého ovlivnění spojitosti povlakového filmu.

Vytlačované povlakové kompozice mají vynikající

15.11.99

flexibilitu. Flexibilita je důležitá vlastnost polymerního povlaku neboť kovový substrát se povléká před vyrážením nebo jiným tvarováním kovového substrátu na požadovaný kovový výrobek, jako například kovovou nádobu. Povlečený kovový substrát podléhá během procesu tvarování značným deformacím, a jestliže povlak chybí dostatečná flexibilita, může povlak tvořit praskliny nebo zlomy. Takovéto praskliny vedou ke korozi kovového substrátu, neboť vodný obsah nádoby má větší přístup ke kovovému substrátu. Kovové substráty povlečené vytlačovací povlakovou kompozicí podle vynálezu byly deformovány do tvaru kovové plechovky. Nebyly pozorovány žádné praskliny nebo zlomy. Kromě toho, jak bylo popsáno výše, vytlačovaný povlak získaný pomocí vytlačovací povlakové kompozice podle předloženého vynálezu je dostatečně přilnavá ke kovovému substrátu, a zůstává dostatečně přilnavá během zpracování na kovový výrobek, a tedy dále zvyšuje inhibici koroze.

Testy shrnuté v tabulkách 1 - 6 demonstrují, že vytlačovací povlaková kompozice podle vynálezu si zachovává adhezi ke kovovému substrátu, je flexibilní, je dostatečně tvrdá, a tedy je odolná proti poškrábání a znehodnocení, odolává šmouhám, a odolává chemickému působení. Takováto kombinace výhod je nezbytná, nebo alespoň žádoucí, u povlaku naneseného na vnitřek nádoby na potraviny nebo nápoje.

Výše popsané výhody činí vytlačovací povlakovou kompozici podle předloženého vynálezu vhodnou pro aplikaci na vnitřek nebo vytlačování na povrchu četných kovových výrobků, jako například pro vnitřek kovových nádob pro potraviny a nápoje. Vytlačovací povlaková kompozice podle vynálezu je použitelná zejména jako povlak kovové nádoby

18.11.98

obsahující potraviny nebo nápoje citlivé na chuť, jako pivo, neboť vytlačovaná povlaková kompozice je v podstatě prostá složek, které ovlivňují chuť potravin nebo nápojů.

Výše uvedené testy, které byly prováděny na kovových substrátech povlečených vytlačovací povlakovou kompozicí podle předloženého vynálezu, jsou odborníkovi dobře známy a jsou shrnuty následovně.

DOWFAX test

Povlečené vzorky byly ponořeny do vařícího 1,67% vodného roztoku povrchově aktivního činidla DOWFAX 2A1 po dobu 15 minut, opláchnuty horkou vodou a osušeny. Vzorky byly mřížkovitě pošrafovány, přelepeny páskou a adheze byla vyhodnocena podle následujícího systému:

- 0 bezvadný
- 1 velmi nepatrné odtržení od hran čtverců
- 2 nepatrné odtržení (1 - 2 %)
- 3 mírné odtržení (2 - 50 %)
- 4 silné odtržení (>50 %)
- 5 velmi silné, mřížkování odstraňuje povlak.

Vzorky také byly vyhodnoceny na tvoření šmouh následujícím způsobem:

- 0 bezvadný
- 1 velmi nepatrné zamžení povrchu
- 2 nepatrně oblakovitý vzhled
- 3 mírně oblakovitý vzhled
- 4 velmi oblakovitý a kalný vzhled, případně změna zbarvení.

16.11.98

Test odolnosti proti šmouhám demonstruje schopnost vytlačovaného povlaku odolávat působení horkého roztoku detergentů. Adheze se testuje mřížkovým testem adheze, při kterém se ve vytvrzeném povlaku holicí čepelkou vytvoří kolmo mřížkovitě šrafovaný vzor. Na mřížkovitý vzor se aplikuje lepicí páska, a poté se lepicí páska odstraní rychlým pohybem pod úhlem 90° . Určuje se množství vytlačovaného povlaku zůstávajícího na kovovém substrátu.

Mokrý páskový test

Povlečené vzorky byly ponořeny do vody v tlakovém hrnci po dobu 1 hodiny při 15 psi. Vzorky byly hodnoceny jako v testu DOWFAX.

Horký páskový test

Povlečené vzorky byly ponořeny do vody po dobu 30 minut při 65°C . Vzorky byly hodnoceny jako v testu DOWFAX.

Test na krátery

Pro plochou tabuli byl na povlečeném vzorku utvořen těsný kroužek z plastelíny (obvykle asi 50 cm^2). Oblast uvnitř kroužku byla vyplněna 2% (hmot.) chloridem měďnatým a ponechána několik hodin. Vzorky pak byly zkoumány na výskyt začervenalých úsad, indikujících přítomnost kráterů v povlaku. Obrácená dna byla umístěna horní stranou dolů a roztok chloridu měďnatého by umístěn v dutině tvořené zahloubením.

16.11.98

Test roztřepování

Ústřižky (obvykle asi 50 cm^2) byly umístěny ve vodě při 65°C po dobu 15 minut. Dva zářezy pod úhlem 45° byly vytvořeny 3 cm od jednoho okraje tak, že směřují proti sobě do špičky, a kov mimo zářezy byl umístěn do upínacího zařízení. Volný kov mezi dvěma štěrbinami byl uchopen po stranách kleštěmi a stočen pro odvinutí trojúhelníkového kousku kovu z ústřižku. Kovové hrany ústřižku pak byly zkoumány na př^{je}čnávající povlak. Hodnocení 0 je bezvadný nepř^{je}čnávající povlak.

Test s "Diet Sprite" a "Gatorade"

Čtyři jednotlivé vzorky povlečeného kovového substrátu byly umístěny do kádinek obsahujících Lemon-Lime Gatorade (nápoj používaný atleti obsahující velké množství soli) nebo nebo Diet Sprite (oxidem uhličitým sycený nápoj s citrusovou příchutí). Kádinky byly zakryty a jedna s každým nápojem byla uložena po dobu sedmi dnů při 65° a 82°C . Vzorky pak byly vyhodnoceny na adhezi a tvoření šmouh jako v testu DOWFAX. Vzorky byly zkoumány na tvoření puchýřů a tužkovou tvrdost.

Hodnocení tvoření puchýřů je následující:

- 0 bezvadný, bez puchýřů
- 1 přítomny puchýře ($<1/6 \text{ cm}^3$) nebo hrubý povrch
- 2 málo puchýřů
- 3 mnoho puchýřů, avšak ne zcela pokrývajících povrch
- 4 povlak je zcela pokryt puchýři navazujícími na sebe.

16.11.99

Tužková tvrdost

Vzorky byly hodnoceny na tužkovou tvrdost škrábáním povlaku tužkou různé tvrdosti. Nejtvrdší tužka nepronikající povrch dává hodnocení povlaku. Stupnice tvrdosti tužek má rozsah od 4H, která je nejtvrdší, do 2B, která je nejměkčí, mezi nimiž jsou stupně 3H, 2H, H, F, HB, B.

Roztoky pro testy zpracování	
Roztok D	Demineralizovaná voda
Roztok S ¹	40 g koncentrované kyseliny octové 24 g želatiny 24 g chlorid sodný 0,4 g krystalický siřník ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) q.s. voda do asi 800 ml
Roztok R ¹	16 g krystalů kyseliny citronové 3,2 g vitamínu C (kyseliny askorbové) q.s. voda do asi 800 ml
Roztok O ¹	16 g krystalů kyseliny citronové 0,2 g peroxidu vodíku H_2O_2 (30% roztok) 0,8 g dusičnanu amonného NH_4NO_3 q.s. vody do asi 800 ml

¹ Testovací roztoky D, S, R, O byly zvoleny pro plechovky obsahující různé náplně potravin; testy byly prováděny po dobu 1 hodiny při 121 °C.

Pasteurizace vodou

Po ponoření do vody 180 °F teplé po dobu 30 minut byly povlečené desky testovány rázovou zkouškou 25 lb., na tvoření šmouh a na tužkovou tvrdost.

15.11.98

Retortový test

Retortový test byl prováděn pro vyhodnocení odolnosti a adheze povlaků za podmínek zpracování potravin (90 minut 250 °F a 15 psi).

Hodnocení povlaku (ER, enamel rating)

Hodnocení povlaku testuje kontinuitu povlakového filmu aplikovaného na část plechovky, jako na část uzávěru plechovky a tělesa plechovky. Test hodnocení povlaku měří průtok proudu z elektrody přes elektrolyt do vytvarované části plechovky. Povlak má funkci izolace a v souladu s tím neteče žádný proud, jestliže je film bezvadný. Čím nižší je hodnota v miliampérech (mA), tím spolehlivější je povlak na kovovém substrátu.

4-hranná dóza

4-hranná dóza je mělké tažené těleso plechovky přibližně pravoúhelníkového tvaru. Každý ze čtyř rohů je zaoblen, a každý ze zaoblených rohů má jiný průměr. 4-hranná dóza je vyrobena z kovového substrátu majícího povlak aplikovaný před vytvarováním

Testy s Mi (kyselina mléčná), Cy (cystein) a NaCl/HAC (chlorid sodný/kyselina octová)

15.11.99

Povlečený substrát byl vytvarován do nádoby ve tvaru 4-hranné dózy, pak byl do 4-hranné dózy přidán testovací roztok a byl udržován při 120 °C po dobu 1 hodiny. Roztok kyseliny mléčné je 1% vodný roztok kyseliny mléčné. Roztok cysteinu obsahuje 0,45 g cysteinu a asi 10 g fosforečnanu na litr vodného roztoku. Roztok NaCl/HAC obsahuje 2% chlorid sodný a 3% kyselinu octovou ve vodě.

Civo-test

Nádoba ve formě 4-hranné dózy byla umístěna do větší nádoby, a větší nádoba byla naplněna 3% vodným roztokem kyseliny octové. Velká nádoba byla zahřáta na 70 °C a udržována při této teplotě po dobu dvou hodin. Poté byla nádoba ochlazená a uložena po dobu 10 dnů při 40 °C. Nádoba ve formě 4-hranné dózy pak byla podrobena kontrole defektů.

Následující vytlačované povlakové kompozice podle příkladů 10 až 41 také byly připraveny a vytlačovány na kovové substráty pomocí metod diskutovaných výše. Tyto příklady ukazují, že vynikající vytlačovací povlakové kompozice jsou získány, když je vyloučena modifikující kompozice, nebo když je v kompozici použita směs polyesterů.

	Příklad 9	Příklad 10
Příísada	Množství (% hmot.)	Množství (% hmot.)
Polyester ¹	90,55	99,45
Epoxydová pryskyřice ²	8,90	--
Činidlo pro kontrolu tečení	0,55	0,55

	Př.11	Př.12	Př.13	Př.14	Př.15	Př.16
Přísada	Množství (% hmot.)					
Polyester ⁷	47,25	100,00	89,75	74,75	49,75	24,75
Polyester ¹	47,25		9,75	24,75	49,75	74,75
Epoxydová pryskyřice ²	5,00					
Činidlo pro kontrolu tečení ⁶	0,50		0,50	0,50	0,50	0,50

⁷ SELAR PT 6129, polybutylentereftalát, dostupný od DuPont Packaging and Industrial Polymers, Wilmington, DE.

	Př.17	Př.18	Př.19	Př.20	Př.21	Př.22
Přísada	Množství (% hmot.)					
Polyester ⁸	47,25	100,00	89,75	74,75	49,75	24,75
Polyester ¹	47,25		9,75	24,75	49,75	74,75
Epoxydová pryskyřice ²	5,00					
Činidlo pro kontrolu tečení ³	0,50		0,50	0,50	0,50	0,50

⁷ Shell CARIPAK P76, polyetylnentereftalát kopolymer lahvévé kvality, dostupný od Shell Chemicals, Švýcarsko

	Př. 23	Př. 24	Př. 25	Př. 26	Př. 27	Př. 28	Př. 29	Př. 30
Přísady	Množství (hmot. %)							
Polyester ⁹	70,87	47,25	23,62	100,00	89,75	74,75	49,75	24,75
Polyester ¹	23,62	47,25	70,87		9,75	24,75	49,75	74,75
Epoxydová pryskyřice ²	5,01	5,00	5,01					
Činidlo pro kontrolu toku ³	0,50	0,50	0,50		0,50	0,50	0,50	0,50

⁹ SELAR PT 8307, modifikovaný kopolymer polyetylnentereftalát, dostupný od DuPont Packaging and Industrial Polymers, Wilmington, DE.

Množství (% hmot.)

15.11.98

	Př. 40	Př. 41
Příklady	Množství (% hmot.)	
Polyester ⁹	20,00	38,25
Oxid titaničitý	12,00	20,00
Polyester ¹	58,55	
Polyester ⁷		36,25
Vosk		2,00
Polyester ⁴		5,00
Epoxidová pryskyřice ²	8,90	
Činidlo pro kontrolu tečení ³	0,55	0,55

Příklady 9 a 10 ilustrují vytlačovací povlakové kompozice obsahující jediný polyester, obsahující (př. 9) a neobsahující (př. 10) volitelný modifikující polymer. Příklady 11 až 30 ilustrují vytlačovací povlakové kompozice obsahující jediný PET nebo PBT polyester, a směsi PET nebo PBT polyesteru s kopolyesterem, vždy s obsahem volitelného modifikujícího polymeru a bez volitelného modifikujícího polymeru. Příklady 31 až 39 ilustrují vytlačovací povlakové kompozice obsahující směsi PET a PBT polyesterů, a směsi PET a PBT polyesterů s kopolyesterem, vždy obsahující a neobsahující modifikující pryskyřici. Příklady 40 a 41 ilustrují pigmentované vytlačovací povlakové kompozice.

Vlastnosti vytlačovaných povlakových kompozicí resultujících z vytlačovacích povlakových kompozicí podle

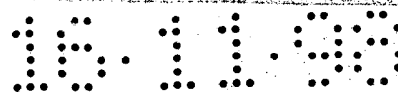
15. 11. 99

příkladů 10-41 jsou uvedeny v následující Tabulce 7. Obecně, výsledky shrnuté v Tabulce 7 ukazují, že PET a PBT polyestery zlepšují adhezi kopolyesteru na kovový substrát (příklady 11-30). V souladu s tím může být z vytlačovací povlakové kompozice vyloučena modifikující pryskyřice, která podporuje adhezi. Příklady 31-40 ukazují, že směsi polyesterů poskytují lepší vlastnosti filmu, a že zahrnutí malého množství kopolyesteru zlepšuje funkci povlaku, např. bylo pozorováno menší tvoření šmouh. Možnost použití polyesteru, jako například PET nebo PBT, má výhodu ve snížení ceny kompozice bez nepříznivého ovlivnění funkce vytlačované povlakové kompozice, a umožnění navrhování vytlačovacích povlakových kompozicí majících viskozitu vhodnou pro konkrétní způsoby a zařízení pro nanášení.

15.11.99

Tabulka 7

		Př. 20	Př. 21	Př. 22	Př. 23	Př. 24	Př. 25	Př. 26	Př. 27	Př. 28	Př. 29	Př. 30
Tloušťka filmu	(mikrometry)	9-12	10-15	10-17	8-15	5-11	7-13	9-12	8-10	10-17	10-12	11-16
	(GT)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Durotest	(gramy)	1800	1800	1800	2000	2000	2000	1800	1900	1800	1800	1800
Klinový ohyb	(%)	m/c	100	100	100	100	100	m/c	m/c	100	100	100
Čtyřhranná nádoba		n/c	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	m/c	m/c	O.K.	O.K.	O.K.
Horká voda 30 minut při 65 °C	GT	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	tvoření šmouh	3	1	1	0	0	0	3	0	1	0	0
MSE test 15 minut při 100 °C	GT	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	tvoření šmouh	1	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0
Vařící voda 30 minut	Klinový ohyb	0 m/c	100	100	100	100	100	0 m/c	0 m/c	80	100	100
	Čtyřhranná nádoba	4	2	1	3	1	0	4	4	1	1	1
Sterilizace ve vodě, 1 hodina při 121 °C	Klinový ohyb	0 m/c	100	100	100	100	0 m/c	0 m/c	0 m/c	90	100	100
	Čtyřhranná nádoba	4	1	1	3	1	0	3	4	1	1	1



Tabulka 7

	Př. 9	Př. 10	Př. 11	Př. 12	Př. 13	Př. 14	Př. 15	Př. 16	Př. 17	Př. 18	Př. 19
Sterilizace 1 hodinu při 121 °C GT/tvoření šmouh	D GT/šmouhy	0/0	0/0	0/0 m/c	1/0	0/0	0/0	0/0	0/2	0/1	1/2
	S GT/šmouhy	0/0	0/0	0/0 m/c	0/0	0/0	0/0	0/0	0/2	0/0	1/2
	R GT/šmouhy	0/0	5/0	1/0	0/0 m/c	5/0	5/0	5/0	4/2	0/0	2/2
	O GT/šmouhy	0/0	5/0	1/0	0/0 m/c	5/0	5/0	5/0	2/2	0/0	2/2
	Kyselina mléčná	0/1	1/1	0/1	0/0 m/c	1/1	1/2	0/2	0/3	0/1	2/2
Sterilizace 1 hodinu při 128 °C GT/tvoření šmouh	Kyselina octová/NaCl	0/0	0/0	0/1	0/0 m/c	1/2	0/1	0/0	0/3	0/2	2/1

¹ m/c = mikrotrhliny (micro cracks)

B. 1. 99

Tabulka 7

		Př. 9	Př. 10	Př. 11	Př. 12	Př. 13	Př. 14	Př. 15	Př. 16	Př. 17	Př. 18	Př. 19
Tloušťka filmu	(mikrometry)	12-16	9-12	12	10-15	8-12	8-13	9-13	8-14	11-16	5-11	10-13
Mřížkování	(GT)	0	3	1	1	0	0	0	2	0	0	0
Durotest	(gramy)	1400	1200	2000	1800	1500	1500	2000	1500	2000	1800	1800
Klínový ohyb	(%)	100c	100	100	m/c ¹	m/c	m/c	100	100	100	m/c	m/c
Čtyřhranná nádoba		O.K.c	O.K.	O.K.	m/c	O.K.	m/c	O.K.	O.K.	O.K.	m/c	m/c
Horká voda 30 minut při 65 °C	GT	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	tvoření šmouh	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	1
MSE test 15 minut při 100 °C	GT	0	0	1	0	0	0	0	2	0	0	0
	tvoření šmouh	0	0	0	0 m/c	0	0	0	0	2	1	0
Vařící voda 30 minut	Klínový ohyb	100	100	100	0 m/c	0 m/c	0 m/c	100	90	100	0 m/c	0 m/c
	Čtyřhranná nádoba	2	1	0	0 m/c	0 m/c	0 m/c	0	0	2	1 m/c	4
Sterilizace ve vodě, 1 hodina při 121 °C	Klínový ohyb	100	100	100	0 m/c	0 m/c	0 m/c	100	100	100	0 m/c	0 m/c
	Čtyřhranná nádoba	1	1	0	0 m/c	0 m/c	0 m/c	0	0	2	1 m/c	4



Tabulka 7

		Př. 20	Př. 21	Př. 22	Př. 23	Př. 24	Př. 25	Př. 26	Př. 27	Př. 28	Př. 29	Př. 30
Sterilizace 1 hodinu při 121 °C GT/tvoření šmouh	D GT/šmouhy	0/2	0/1	0/1	0/2	0/0	0/0	3/3	1/1	0/1	0/1	0/1
	S GT/šmouhy	0/3	0/1	0/2	0/2	0/0	0/0	3/3	0/2	0/1	0/1	0/1
	R GT/šmouhy	4/2	5/1	5/1	0/3	2/0	3/0	4/0	5/2	5/2	5/1	5/1
	O GT/šmouhy	5/2	5/1	5/1	0/3	1/0	4/0	3/3	5/2	5/2	5/1	5/1
	Kyselina mléčná	1/2	0/1	0/2	0/4	0/2	0/1	3/3	1/3	0/3	0/0	0/1
Sterilizace 1 hodinu při 128 °C GT/tvoření šmouh	Kyselina octová/NaCl	1/2	0/1	0/2	0/3	0/1	0/1	2/3	1/1	0/2	0/1	0/1

Tabulka 7

	Př. 31	Př. 32	Př. 33	Př. 34	Př. 35	Př. 36	Př. 37	Př. 38	Př. 39	Př. 40	41
Tloušťka filmu	(mikrometry)	6-10	8-13	8-12	5-10	10-13	9-13	8-11	7-11	10-12	5-11
Mřížkování	(GT)	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0
Durotest	(gramy)	2000	1800	1800	1800	1800	1600	1700	1800	2000	2000
Klínový ohyb	(%)	m/c	m/c	m/c	m/c	m/c	m/c	m/c	m/c	100	100
Čtyřhranná nádoba		O.K.	m/c	m/c	m/c	m/c	O.K.	m/c	m/c	O.K.	O.K.
Horká voda 30 minut při 65 °C	GT	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	tvoření šmouh	0	0	1	0	2	3	0	0	1	0
MSE test 15 minut při 100 °C	GT	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
	tvoření šmouh	0	0	1	0	1	2	0	0	1	0
Vařící voda 30 minut	Klínový ohyb	0 m/c	0 m/c	0 m/c	0 m/c	70	0 m/c	0 m/c	0 m/c	100	100
	Čtyřhranná nádoba	0 m/c	2	3	0 m/c	3	0 m/c	0 m/c	2	4	1
Sterilizace ve vodě, 1 hodina při 121 °C	Klínový ohyb	0 m/c	0 m/c	0 m/c	0 m/c	90	100	0 m/c	0 m/c	100	100
	Čtyřhranná nádoba	0 m/c	1	2	0 m/c	3	4	0 m/c	1	3	1



Tabulka 7												
	Př. 31	Př. 32	Př. 33	Př. 34	Př. 35	Př. 36	Př. 37	Př. 38	Př. 39	Př. 40	Př. 41	
Sterilizace 1 hodinu při 121 °C GT/tvoření šmouh	D GT/šmouhy	0/0	0/0	1/2	1/0	1/2	1/3	1/0	0/0	1/2	0/0	
	S GT/šmouhy	1/0	1/1	0/2	0/0	1/1	1/3	0/0	1/0	1/2	0/0	
	R GT/šmouhy	1/0	2/0	2/2	5/0	5/2	2/4	5/0	5/0	2/2	2/0	
	O GT/šmouhy	2/0	2/0	2/2	5/0	5/2	2/4	5/0	5/0	2/1	1/0	
Sterilizace 1 hodinu při 128 °C GT/tvoření šmouh	Kyselina mléčná	1/0	1/0	1/3	1/0	4/2	0/4	1/2	1/1	1/3	0/2	
	Kyselina octová/NaCl	0/0	0/0	1/2	1/0	5/2	0/4	0/1	1/1	1/3	0/1	

Je zřejmé, že bez opuštění myšlenky a rozsahu vynálezu je možno vytvořit četné modifikace a změny výše popsaného vynálezu, a jedinými omezeními vynálezu jsou ta, uvedená v patentových nárocích.

15.11.98

PV 3704-98

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kompozice zahrnující:

(a) asi 50 % až asi 95 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, polyesteru majícího průměrnou molekulovou hmotnost asi 10 000 až asi 50 000, teplotu skelného přechodu asi -30°C až asi 120°C , viskozitu taveniny asi 10 až asi 100 Pa.s při 200°C nebo asi 25 až asi 200 Pa.s při 240°C , index toku taveniny asi 20 až asi 800 g/10 min při 200°C , a bod měknutí asi 120°C až asi 200°C , a

(b) 0 % až asi 25 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, modifikující pryskyřice vybrané ze skupiny sestávající z epoxidové nebo fenolátové pryskyřice mající epoxidovou ekvivalentovou hmotnost asi 500 až asi 15 000, akrylové pryskyřice mající průměrnou molekulovou hmotnost asi 15 000 až asi 100 000, polyolefinové pryskyřice mající střední molekulovou hmotnost asi 15 000 až asi 1 000 000, a jejich směsí;

(c) 0 % až asi 50 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, anorganického plniva; a

(d) 0 % až asi 4 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, činidla pro kontrolu toku; a

(e) 0 % až asi 50 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, druhého modifikujícího polymeru,

uvedená kompozice ve formě vytlačovaného filmu.

2. Kompozice podle nároku 1, zahrnující dva nebo

16.11.90

více polyesterů.

3. Způsob povlékání kovového substrátu zahrnující:

(a) zahřátí kovového substrátu na teplotu asi 120 °C až asi 250 °C pro získání předehtého kovového substrátu;

(b) zahřátí pevné, termoplastické povlakové kompozice na teplotu dostatečnou pro tavení povlakové kompozice a pro získání roztavené povlakové kompozice, přičemž uvedená povlaková kompozice zahrnuje

(i) asi 50 % až asi 100 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, polyesteru majícího průměrnou molekulovou hmotnost asi 10 000 až asi 50 000, teplotu skelného přechodu asi -30 °C až asi 120 °C, viskozitu taveniny asi 10 až asi 100 Pa.s při 200 °C nebo asi 25 až asi 200 Pa.s při 240 °C, index toku taveniny asi 20 až asi 800 g/10 min při 200 °C, a bod měknutí asi 120 °C až asi 200 °C, a

(ii) 0 % až asi 25 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, modifikující pryskyřice vybrané ze skupiny sestávající z epoxidové nebo fenolátové pryskyřice mající epoxidovou ekvivalentovou hmotnost asi 500 až asi 15 000, akrylové pryskyřice mající průměrnou molekulovou hmotnost asi 15 000 až asi 100 000, polyolefinové pryskyřice mající střední molekulovou hmotnost asi 15 000 až asi 1 000 000, a jejich směsí;

(c) vytlačování roztavené povlakové kompozice na povrch předehtého kovového substrátu pro získání vrstvy roztavené povlakové kompozice asi jeden až asi

18.11.98

40 mikrometrů silné na předeřtém kovovém substrátu pro získání povlečeného kovového substrátu; a

(d) ponechání povlečeného kovového substrátu vychladnout.

4. Způsob podle nároku 3 dále zahrnující krok zahřívání ochlazeného povlečeného kovového substrátu (d) na teplotu asi 250 °C až asi 550 °C po dobu asi 5 až asi 30 sekund.

5. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že termoplastická povlaková kompozice dále zahrnuje:

(iii) 0 % až asi 50 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, anorganického plniva; a

(iv) 0 % až asi 4 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, činidla pro kontrolu tečení.

6. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že termoplastická povlaková kompozice dále zahrnuje 0 % až asi 50 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, druhého modifikujícího polymeru.

7. Způsob podle nároku 6, vyznačující se tím, že druhý modifikující polymer je termoplastický polymer.

8. Způsob podle nároku 6, vyznačující se tím, že druhý modifikující polymer je termosetický polymer.

9. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že kovový substrát je vybrán ze skupiny obsahující hliník, ocel

15.11.98

prostou cínou, pocínovaný plech, ocel, ocel plátovanou zinkem, ocel plátovanou zinkovou slitinou, ocel plátovanou olovem, ocel plátovanou olověnou slitinou, ocel plátovanou hliníkem, ocel plátovanou hliníkovou slitinou, a nerezovou ocel.

10. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že povlaková kompozice se v kroku (b) zahřívá na teplotu asi 180 °C až asi 240 °C.

11. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že povlaková kompozice se zahřívá na nejvýše 100 °C nad bodem tání povlakové kompozice.

12. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že povlaková kompozice je prostá organických rozpouštědel.

13. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že povlaková kompozice zahrnuje asi 60 % až asi 85 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, polyesteru.

14. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že polyester má průměrnou molekulovou hmotnost asi 15 000 až asi 40 000.

15. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že polyester má číslo kyselosti 0 až asi 150 mg KOH/g a hydroxylové číslo 0 až asi 150 mg KOH/g.

16. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že polyester má teplotu skelného přechodu asi 15 °C až 100 °C.

17. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že

15.11.93

povlaková kompozice zahrnuje dva nebo více polyesterů.

18. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že polyester má viskozitu taveniny 20 až asi 100 Pa.s při 200 °C nebo asi 40 až asi 175 Pa.s při 240 °C.

19. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že polyester má index toku taveniny asi 25 až asi 600 g/10 min při 200 °C.

20. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že polyester zahrnuje kondenzační produkt (i) dikarboxylové kyseliny nebo esterifikovatelný derivát dikarboxylové kyseliny, a (ii) alifatický diol, přičemž alespoň 60 mol. % dikarboxylové kyseliny nebo derivátu dikarboxylové kyseliny je aromatická dikarboxylová kyselina.

21. Způsob podle nároku 20, **vyznačující se tím**, že aromatická dikarboxylová kyselina je vybrána ze skupiny sestávající z kyseliny ftalové, kyseliny izoftalové, kyseliny tereftalové, naftalen dikarboxylové kyseliny, a jejich směsí.

22. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že polyester zahrnuje reakční produkt (i) dikarboxylové kyseliny nebo esterifikovatelného derivátu dikarboxylové kyseliny, (ii) nízkomolekulární epoxidovou pryskyřici mající epoxidovou ekvivalentovou hmotnost EEW asi 150 až asi 500.

23. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že polyester je vybrán ze skupiny zahrnující polyetylentereftalát, polybutyilentereftalát, polyetylen-naftanát, polybutylen-naftanát, kopolyester, a jejich směsí.

15.11.98

24. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že povlaková kompozice zahrnuje asi 2 % až asi 20 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, modifikující pryskyřice.

25. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že modifikující pryskyřice zahrnuje epoxidovou pryskyřici mající epoxidovou ekvivalentní hmotnost asi 2 000 až asi 8 000.

26. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že epoxidová pryskyřice je pevný materiál obsahující průměrně asi 1,5 až asi 2,5 epoxidových skupin na molekulu epoxidové pryskyřice.

27. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že epoxidová pryskyřice je pevný materiál obsahující průměrně asi 2,5 až asi 6 epoxidových skupin na molekulu epoxidové pryskyřice.

28. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že epoxidová pryskyřice zahrnuje směs epoxidové pryskyřice mající průměrně asi 1,5 až asi 2,5 epoxidových skupin na molekulu epoxidové pryskyřice, a epoxidové pryskyřice mající průměrně asi 2,5 až asi 6 epoxidových skupin na molekulu epoxidové pryskyřice.

29. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že epoxidová pryskyřice je aromatická epoxidová pryskyřice.

30. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že aromatická epoxidová pryskyřice je na bázi bisfenolu A nebo bisfenolu F.

31. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že modifikující pryskyřice je akrylová pryskyřice mající molekulovou hmotnost asi 20 000 až asi 80 000.
32. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že akrylová pryskyřice je homopolymer nebo kopolymer homopolymerů nebo kopolymerů kyseliny akrylové, kyseliny metakrylové, esterů kyseliny akrylové, esterů kyseliny metakrylové, akrylamidů a metakrylamidů.
33. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že modifikující pryskyřice je polyolefinová pryskyřice mající průměrnou molekulovou hmotnost asi 25 000 až asi 750 000.
34. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že polyolefinové pryskyřice zahrnují homopolymery a kopolymery etylenu, propylenu, směsi etylenu a propylen, 1-butenu a 1-pentenu.
35. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že polyolefin zahrnuje olefin s funkčními skupinami.
36. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že se roztavená povlaková kompozice vytlačuje na protilehlé povrchy předeřtého kovového substrátu.
37. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že vrstva roztavené povlakové kompozice je asi 2 až asi 30 mikrometrů silná.
38. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že vrstva roztavené povlakové kompozice je asi 1 až 10

mikrometrů silná.

39. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že se roztavená povlaková kompozice vytlačuje na předehřátý kovový substrát pomocí extruderu obsahujícím šnek a lisovací otvor, přičemž se předehřátý kovový substrát pohybuje relativně vzhledem k lisovacímu otvoru.

40. Způsob podle nároku 38, **vyznačující se tím**, že šnek je jednoduchý šnek, souběžně se otáčející dvojité šnek, nebo protiběžně se otáčející dvojité šnek.

41. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že krok ohřevu se provádí při 300 °C až asi 500 °C po dobu 15 až asi 20 sekund.

42. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že povlaková kompozice zahrnuje 0 % až asi 20 %, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, anorganického plniva.

43. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že anorganické plnivo je vybráno ze skupiny zahrnující hliníku, slídu, křemičitan hlinitý, křemičité saze, oxid hořečnatý, oxid zinečnatý, oxid barnatý, síran vápenatý, oxid vápenatý, oxid hlinitý, oxid hořečnato hlinitý, oxid zinečnato hlinitý, oxid hořečnato titaničitý, oxid železito titaničitý, oxid vápenato titaničitý a jejich směsi.

44. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že činidlo pro kontrolu tečení zahrnuje akrylovou pryskyřici.

45. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že termoplastická povlaková kompozice dále zahrnuje pigment,

organické barvivo nebo jejich směs.

46. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že druhý modifikující polymer je vybrán ze skupiny sestávající z karboxylovaného polyesteru, karboxylovaného polyolefinu, polyamidu, fluorované pryskyřice, polykarbonátu, styrenové pryskyřice, akrylonitril-butadien-styrenová pryskyřice, chlorovaný polyeter, uretanová pryskyřice a jejich směsi.

47. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že druhý modifikující polymer je schopný poskytovat povlečený kovový substrát mající nelesklý vzhled.

48. Kovový výrobek vytvořený z povlečeného kovového substrátu podle nároku 3.

49. Kovový výrobek vytvořený z povlečeného kovového substrátu podle nároku 4.

50. Výrobek podle nároku 48 **vyznačující se tím**, že výrobkem je těleso plechovky, dno plechovky nebo kovový uzávěr nádoby.