



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 322689

(13) B1

(51) Int Cl.

C09D 163/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19995405	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1998.04.06 PCT/US98/06824
(22)	Inng.dag	1999.11.04	(85)	Videreføringsdag	1999.11.04
(24)	Løpedag	1998.04.06	(30)	Prioritet	1997.05.09, US, 853782
(41)	Alm.tilgj	2000.01.06			
(45)	Meddelt	2006.11.27			
(73)	Innehaver	The Valspar Corp, 1101 South Third Street, Minneapolis, MN 55415, US			
(72)	Oppfinner	Ulrich Leibel, Tornus, FR Paul Bohler, Uetikon, CH			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vik, 0125 OSLO, NO			

(54)	Benevnelse	Vannbårne belegningssammensetninger for metallbeholdere, anvendelse av slike belegningssammensetninger, og belagt metallgjenstand			
(56)	Anførte publikasjoner	DE-A-3006175			
(57)	Sammendrag				

Det er beskrevet en vannbårne belegningssammensetning til metallbeholdere, en fremgangsmåte til belegning av en metallbeholder og en metallgjenstand egnet som en matvare- eller drikkevarebeholder. De vannbårne belegningssammensetningene er termoplastiske og selv-tverrbindende materialer og omfatter (a) en epoksyharpiks, (b) en vandispergerbar akrylharpiks, (c) et valgfritt fast fyllstoff, (d) en flyktig base, og en vandig bærer hvor den vannbårne belegningssammensetning omfatter 450 gram eller mindre flyktige organiske forbindelser pr kilogram ikke-flyktig materiale.

Område for oppfinnelsen

Den foreliggende oppfinnelsen vedrører vannbårne belegningssammensetninger for metallbeholdere som etter herdning demonstrerer fortreffelig adhesjon og fleksibilitet og som ikke negativt påvirker matvarer eller drikkevarer pakket i metallcontaineren, anvendelse av nevnte belegningssammensetninger, og en metallgjenstand, som en metallboks eller beholder, med minst en overflate belagt med et adherent sjikt av den herdede belegningssammensetningen. De vannbårne belegningssammensetningene er selv tverrbindbare og omfatter:

10

- (a) en epoksyharpiks;
- (b) en vanddispergerbar akrylharpiks;
- (c) et valgfritt fast fyllstoff, som et pigment;
- (d) en flyktig base; og en vandig bærer, hvor den vannbårne belegningssammensetningen inneholder 450 g (gram) eller mindre flyktige organiske forbindelser (VOC) pr kilogram (kg) ikke-flyktig materiale (NVM).

15

Bakgrunn for oppfinnelsen

20

En vandig løsning i kontakt med et ubehandlet metallsubstrat resulterer i korrosjon av det ubehandlede metallsubstratet. Derfor blir en metallgjenstand, slik som en metallbeholder til et vannbasert produkt, slik som en matvare eller drikkevare gjort korrosjonsbestandig for å hemme eller eliminere interaksjoner mellom det vannbaserte produktet og metallgjenstanden. Generelt blir korrosjonsmotstand tilført til metallgjenstanden eller til et metallsubstrat generelt ved passivering av metallsubstratet eller ved belegning av metallsubstratet med et korrosjonsinhiberende belegg.

25

Forskere søker kontinuerlig forbedrede belegningssammensetninger som:

30

- (a) har bedre barriereegenskaper for å redusere eller eliminere korrosjon av en metallgjenstand, og
- (b) ikke negativt påvirker et vandig produkt innpakket i metallgjenstanden.

35

For eksempel har forskere tenkt på å forbedre ugjennomtrengeligheten til belegningen for å hindre korrosjonsforårsakende ioner, oksygenmolekyler og vannmolekyler fra å

komme i kontakt med og reagere med et metallsubstrat. Ugjennomtrengeligheten kan forbedres ved tilveiebringelse av et tykkere, mer fleksibelt og mer adhesivt belegg, men ofte blir forbedring av en spesiell fordelaktig egenskap oppnådd på bekostning av en annen fordelaktig egenskap.

5

I tillegg begrenser praktiske overveielser tykkelsen, adhesive egenskaper og fleksibilitet til et belegg påført på et metallsubstrat. For eksempel er tykke belegg dyre, krever en lengre herdetid, kan være estetisk ubehagelige og kan negativt påvirke stansefremgangsmåten og støpningen av det belagte metallsubstratet til en egnet metallgjenstand.

10 Tilsvarende bør belegget være tilstrekkelig fleksibelt slik at kontinuiteten til belegget ikke ødelegges under stansningen og støpningen av metallsubstratet til den ønskede formen til metallgjenstanden.

Forskere har også uttenkt belegg som har kjemisk motstand i tillegg til korrosjons-
15 inhibering. Et egnet belegg til det indre av en metallbeholder må motstå oppløsnings-egenskapene til et produkt pakket i metallbeholderen. Hvis belegget ikke har tilstrekkelig kjemisk motstand kan bestanddeler til belegget bli ekstrahert over i det pakkede produktet og negativt påvirke produktet. Enda små mengder av ekstraherte belegningsbestanddeler kan negativt påvirke følsomme produkter som øl, ved å bidra
20 med en fremmed smak til produktet.

Konvensjonelt blir organiske løsemiddelbaserte belegningssammensetninger anvendt til å tilveiebringe herdede belegg med fortreffelig kjemisk motstand. Slike løsemiddelbaserte sammensetninger omfatter bestanddeler som har iboende
25 vannuoppløselighet og derved effektivt motstår oppløsningsegenskapene til vannbaserte produkter pakket i metallbeholderen. Imidlertid på grunn av miljø og toksikologiske bekymringer og for å oppfylle tiltagende strenge legeringsbestemmelser er et økende antall av belegningssammensetninger vannbaserte. De vannbaserte belegningssammensetningene omfatter bestanddeler som er vannløselige eller
30 vandispergerbare og derfor kan herdede belegg resulterende fra vannbaserte belegningssammensetninger være mer følsomme overfor oppløsningsegenskapene til vann.

Epoksybaserte belegg og polyvinylkloridbaserte belegg er blitt anvendt til å belegge det
35 indre av metallbeholdere til matvarer og drikkevarer fordi disse belegg utviser en akseptabel kombinasjon av adhesjon til et metallsubstrat, fleksibilitet, kjemisk motstand

og korrosjonsinhibering. Imidlertid har epoksybaserte belegg og polyvinylkloridbaserte belegg seriøse ulemper som forskere ikke har overkommet.

Belegg basert på polyvinylklorid eller relaterte halogonidholdige vinylpolymerer, som polyvinylidenklorid, har de ovenfor anførte fordelaktige egenskaper med hensyn til kjemisk motstand og korrosjonsinhibering og er økonomiske. Imidlertid kan herdning av et polyvinylklorid eller relaterte halogonidholdige vinylpolymerer generere toksiske monomerer slik som vinylklorid et kjent karsinogen. I tillegg kan skrotning av en halogonidholdig vinylpolymer, slik som ved forbrenning også generere toksiske monomerer. Den genererte vinylkloriden besitter her en potensiell fare for arbeidene i metallboksframstillingsfabrikker i matvarebearbeidnings- og pakningsanlegg og på avfallsbehandlingsplasser. Bortkastning av polyvinylklorid og relaterte polymerer kan også produsere karsinogene dioksiner og miljøskadelig saltsyre.

Reguleringsbestemmelser virker derfor for å eliminere anvendelsen av polyvinylkloridbaserte belegnings sammensetninger som kommer i kontakt med matvarer og derved eliminere miljø- og helsebekymringene forbundet med halogonidholdige vinylpolymerer. Imidlertid er polyvinylkloridbaserte sammensetninger i dag stadig stort volumenbelegg anvendt til belegning av det indre til matvare- og drikkevarebeholdere.

For å overvinne disse miljømessige bekymringer har epoksybaserte belegningssammensetninger blitt anvendt til å belegge det indre til matvare- og drikkevarebeholdere. Imidlertid utviser epoksybaserte belegg også ulemper. For eksempel er epoksybaserte belegningssammensetninger dyrere enn polyvinylkloridbaserte belegningssammensetninger.

En større ulempe ved epoksybaserte belegningssammensetninger er tilstedeværelsen av relativt høye mengder av et tverrbindingmiddel slik som en fenolharpiks eller en aminoplast i sammensetningen. Fenolharpikser og aminoplastikker er typiske kondensater av formaldehyd med en fenol, en urea, et melamin eller benzoguanamin. Begge typer av tverrbindingmidler omfatter fri restformaldehyd eller genererer fri formaldehyd under herdning av den epoksybaserte sammensetningen. Mengden av fri formaldehyd er ofte tilstrekkelig til negativt å påvirke smaken til forskjellige produkter pakket i en beholder belagt med en herdet epoksybasert sammensetning. For eksempel et produkt slik som øl er meget følsomt overfor lave konsentrasjoner av fri formaldehyd og smaken av ølen påvirkes negativt. I tillegg har fri formaldehyd en helseskadevirkning

på arbeidsplassen. I dag er det satt strenge eksponeringsgrenseverdier for å beskytte arbeidere fra eksponering med formaldehyd.

Et flertall av patenter og publikasjoner beskriver vannbårne belegningssammensetninger for metallbokser. Generelt beskriver tidligere patenter sammensetninger omfattende vannbårne varmeherdende harpikser til anvendelse som boksbelegg. De varme herdende harpiksene er formulert med et tverrbindingsmiddel for å tilveiebringe tverrbundne filmer under herdning, som demonstrert ved motstanden til de herdete belegg mot effektene av organiske løsemidler slik som metyletylketon. Disse vannbårne harpikser omfatter signifikante mengder av organiske løsemidler d.v.s. har en høy VOC. De organiske løsemidlene er ofte essensielle til å hjelpe emulgeringen av den varme herdende harpiksen og til å forbedre emulsjonsstabiliteten. Tilstedeværelsen av organiske løsemidler i en belegningssammensetning forbedrer også filmkoalescens, filmutflytning og substrat-fuktning.

Vannbårne fenoksyharpikser med en lav VOC er blitt beskrevet. Disse vannbårne fenoksyharpikser er høymolekylvekttermoplastiske harpikser som er vanskelige å bearbeide og er også dyre til praktisk kommersiell anvendelse. I tillegg, fordi disse fenoksyharpikser er termoplastiske harpikser er herdete belegg avledet herav ikke motstandsdyktige overfor organiske løsemidler, selv om de herdete belegningene ofte tilveiebringer tilstrekkelig barriereegenskaper til vannbaserte sammensetninger til anvendelse som boksbelegg.

Forskere har derfor søkt etter en vannbårn belegningssammensetning til det indre av matvare- og drikkevarer beholderne som bibeholder de fordelaktige egenskapene med hensyn til adhesjon, fleksibilitet, kjemisk motstand og korrosjonsinhibering og som er økonomisk og ikke negativt påvirker smaken eller andre estetiske egenskaper til følsom mat- og drikkevarer pakket i beholderen. Forskere har spesielt søkt en vannbårn belegningssammensetning som demonstrerer disse fordelaktige egenskapene og også reduserer miljø- og toksikologiske bekymringer forbundet med organiske løsemidler.

Forskere foretrekker en varmeherdende belegningssammensetning fordi slike sammensetninger er lettere å håndtere, krever en lavere VOC og tilveiebringer bedre kjemisk motstand enn termoplastiske belegningssammensetninger. En varm herdende belegningssammensetning krever imidlertid typisk tilstedeværelsen av et tverrbindingsmiddel for å tilveiebringe et herdet belegg med en tilstrekkelig molekylvekt. Generelt er tverrbindingsmidler en fenolharpiks, en aminoplast eller en tilsvarende harpiks. Derfor

har forskere søkt etter en lav VOC-belegningssammensetning til matvare- og drikkevarebeholdere (1) som imøtekommer økende strengere miljøbestemmelser, d.v.s. har en lav VOC og er fri for et formaldehydholdig tverrbindingsmiddel, og (2) har korrosjonsinhiberende egenskaper minst lik med eksisterende organisk

5 løsemiddelbaserte eller høy VOC-belegningssammensetninger. En slik vannbåren belegningssammensetning vil tilfredsstille et lenge følt behov innen teknikken.

En foreliggende vannbåren belegningssammensetning omfatter en epoksyharpiks, en vandispergerbar akrylharpiks, et valgfritt fast fyllstoff og en flyktig base. En

10 foreliggende vannbåren belegningssammensetning er selv-tverrbindende og derfor fri for et tverrbindingsmiddel, slik som en fenolharpiks eller et aminoplast. Følgelig kan vannbårene belegningssammensetningene anvendes som en boksbelegningssammensetning til smaksfølsomme produkter som øl. En foreliggende vannbåren belegningssammensetning inneholder 45 g eller mindre VOC/g NVM,

15 utviser dog fortreffelig lagringsstabilitet, sammensetningsutflytning, substratfuktning og herdede belegningsegenskaper slik som adhesjon, hardhet og fleksibilitet.

En vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen har en meget lav VOC og overkommer hovedsakelig de miljømessige og toksikologiske

20 problemer forbundet med en organisk løsemiddelbasert belegningssammensetning eller en høy VOC-belegningssammensetning (d.v.s., en sammensetning inneholdende mer enn 450 g VOC/kg NVM). En foreliggende vannbåren belegningssammensetning er også fri for et tverrbindingsmiddel som en fenolharpiks eller et aminoplast, derved eliminerende de miljømessige og toksikologiske bekymringer forbundet med

25 formaldehyd og eliminerende en bestanddel som negativt kan påvirke smaken til en matvare eller drikkevare som kommer i kontakt med den herdede belegningssammensetningen.

Tidligere har forskere studert vannbårene epoksyharpiksbaserte sammensetninger til

30 anvendelse på metallsubstrater. Mange av disse forskere søkte epoksyharpiksbaserte vandige sammensetninger som tilveiebringer et tilstrekkelig fleksibelt herdet belegg slik at det belagte metallsubstratet kan deformeres uten å ødelegge filmkontinuiteten. Ofte tilveiebringer konvensjonelle epoksyharpikser en stiv herdet film derved gjørende det vanskelig til umulig å belegge metallsubstratet før en deformering, d.v.s., forme

35 metallsubstratet til en metallgjenstand som en metallboks. Belegging av et metallsubstrat før formgivningen av metallsubstratet er den nåværende standardindustrielle praksisen.

For eksempel beskriver Johnson et al. U.S. patent nr. 4.054.553 en vandig belegningssammensetning omfattende en karboksylbærende fenoksyharpiks og en harpiks som er myk i sammenligning med fenoksyharpiksen, slik som polyester. Den karboksyl-bærende fenoksyharpiksen fremstilles ved podning av etylenske umettede monomerer til fenoksyharpiksen. Belegningssammensetningen tilveiebringer fleksible herdede belegg. Fan beskriver U.S. patent nr. 4.355.122 og 4.734.875 en vannbåren fenoksy-sammensetning hvori en etylensk umettet monomer omfattende en karboksylgruppe podes på en fenoksyharpiks ved standardfrie radikale polymerisasjonsteknikker, deretter nøytraliseres karboksylgruppene med en base.

DE-A-3006175 beskriver en selvstendig tverrbindende sammensetning oppnådd fra et delvis reaksjonsprodukt av en akrylharpiks og en aromatisk epoksyharpiks. Viktigheten av et delvis reaksjonsprodukt er spesifikt understreket i DE-referansen. I motsetning hertil er foreliggende oppfinnelse rettet mot en ureagert blanding av en epoksyharpiks og en akrylharpiks. Ingen steder i beskrivelsen i DE-referansen er det antydnet at en sammensetning omfattende en ureagert blanding av en epoksyharpiks og en akrylharpiks vil være effektiv. Videre er essensen av oppfinnelsen i DE-referansen det "delvise reaksjonsproduktet" og følgelig finner en fagperson ingen insentiver til å fremstille en sammensetning omfattende en ureagert blanding av en epoksyharpiks og en akrylharpiks.

Chu et al. beskriver i U.S. patent nr. 4.446.258 en vandig belegningssammensetning omfattende: (1) det nøytraliserte reaksjonsproduktet av en epoksyharpiks med en forut dannet addisjonspolymer inneholdende karboksylgrupper, og (2) en akryl eller vinylpolymer, som fremstilles enten in situ eller tilsettes til sammensetningen, og som er forskjellig fra den forutdannede addisjonspolymeren. Evans et al. U.S. patent nr. 4.212.781 og 4.308.185 beskriver podning av en akrylmonomer eller monomer blanding til en epoksyharpiks for å tilveiebringe en polymer blanding omfattende ureagert epoksyharpiks, en akrylharpiks og en podet polymer av akrylharpiksen og epoksyharpiksen. Steinmetz U.S. patent nr. 4.302.373 beskriver en vannbåren belegnings-sammensetning bestående hovedsakelig av det nøytraliserte reaksjonsproduktet av en modifisert polyepoksid (f.eks. en ester eller eter) og en karboksylfunksjonell polymer.

Patel U. S. patent nr. 4.963.602 beskriver vandige belegningssammensetninger omfattende en epoksyharpiks, en akrylharpiks, en fenoksyharpiks, en novolakkharpiks og en resolharpiks. Wu U.S. patent nr. 3.943.187 og 3.997.694 beskriver belegnings-

sammensetninger bestående hovedsakelig av en blanding av en akrylpolymer med harde og myke segmenter og en epoksyharpiks. Wu U.S. patent nr. 4.021.396 beskriver en vandig belegningssammensetning inneholdende en akrylpolymer med minst to reaktive posisjoner pr kjede og en epoksyharpiks med en epoksygruppe i kombinasjon med minst 5 hydroksyl eller epoksygruppe. Salensky U.S. patent nr. 4.638.038 beskriver modifiserte fenoksyharpikser hvori anhydrider eller polykarboksylsyrer er podet på en fenoksyharpiks. Morinaga et al. U.S. patent nr. 5.010.132 beskriver en belegningssammensetning til en metallboks omfattende: (1) fine partikler av en polyesterharpiks omfattende tereftalsyre og isoftalsyre og (2) et overflateaktivt stoff.

10 Andre patenter beskrivende belegningssammensetninger omfattende en epoksyharpiks og en akrylharpiks omfatter Matthews et al. U.S. patent nr. 4.234.439. Parech et al. U.S. patent nr. 5.387.625, McCarty U.S. patent nr. 4.444.923, Ting et al. U.S. patent nr. 4.480.058, Brown et al. U.S. patent nr. 4.585.813 og Vasta U.S. patent nr. 3.338.860.

15 Publikasjoner avslørende en vannbasert belegningssammensetning omfattende en epoksyharpiks og en akrylharpiks er:

J.T.K. Woo et al. "Synthesis and Characterization of Water-Reducible Graft Epoxy Copolymers." *J. Coat. Tech.*, 54 (1982), side 41-55, og

R.N. Johnson et al., "Water-Borne Phenoxy Resin Low VOC Coatings with Excellent Toughness, Flexibility and Adhesion", presentert ved the Water-Borne and Higher-Solid Coatings Symposium, 3. - 5. februar i New Orleans, LA.

25 Selv om de ovenfor identifiserte patentene og publikasjonene beskriver belegningssammensetninger til det indre av en matvare- eller drikkevarebeholder, beskriver patentene og publikasjonene ikke en selv-tilvevirkende, lav VOC vannbåren belegningssammensetning som er fri for et fenol eller en aminoplasttilvevirkningsmiddel og som etter herdning demonstrerer:

- (1) fortreffelig fleksibilitet,
- (2) fortreffelig adhesjon,
- (3) fortreffelig kjemisk motstand og korrosjonsinhibering, og
- 35 (4) reduserte miljømessige og toksikologiske bekymringer.

Som en tilleggsfordel regnes det med at en foreliggende vannbåren belegnings-sammensetning kan anvendes både på boksender og på bokshoveddeler, derved fjerne anvendelsen av to forskjellige belegningssammensetninger hos beholder-produsenter. Videre utvises en foreliggende vannbåren belegningssammensetning tilstrekkelig

5 klarhet, hardhet og ripefasthet etter herdning til anvendelse som et belegg på det ytre av en metallbeholder. Følgelig på grunn av forbedrete kjemiske og fysiske egenskaper og på grunn av det brede område at herdetemperaturer har en vannbåren belegnings-sammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen et mer universelt anvendelses-område, slik som til den indre belegningen av en metallbeholder til matvare- eller

10 drikkevareprodukter eller til den ytre belegningen til en metallbeholder; overvinner de miljømessige og toksikologiske bekymringer forbundet med en løsemiddelbasert eller en høy VOC belegningssammensetning; og overvinner ulemper, slik som negativ påvirkning av smaken til en drikkevare, fremkommet ved tidligere epoksybaserte belegg som inneholdt en fenolharpiks eller et aminoplastverrbindingsmiddel.

15

Kort beskrivelse av oppfinnelsen

Den foreliggende oppfinnelsen angår vannbårne belegningssammensetninger som etter herdning effektivt inhiberer korrosjon av et metallsubstrat; ikke negativt påvirker

20 produkter pakket i en beholder med en indre overflate belagt med den herdede sammensetningen; og utviser fortreffelig fleksibilitet, kjemisk motstand og adhesjon. En vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen kan anvendes både på boksender og bokshoveddeler og på innersiden og yttersiden til beholdere. De vannbårne belegningssammensetningen inhiberer effektivt korrosjon av

25 jernholdige og ikke-jernholdige metallsubstrater når en sammensetning er påført på en overflate til metallsubstratet, deretter herdet i en tilstrekkelig tid og ved en tilstrekkelig temperatur til å tilveiebringe et tverrbundet belegg. De vannbårne belegningssammensetningene er også selv-tverrbindende og derfor fri for en fenolharpiks eller et aminoplastverrbindingsmiddel. Imidlertid demonstrerer et herdet

30 og tverrbundet belegg ikke desto mindre tilstrekkelig kjemiske og fysiske egenskaper til anvendelse på innersiden til beholdere anvendt til å pakke matvarer og drikkevarer.

De foreliggende vannbårne belegningssammensetningene overvinner adskillige ulemper forbundet med tidligere epoksyharpiksbaserte sammensetninger og omfatter: en

35 epoksyharpiks; en vandispergerbar akrylharpiks; et eventuelt fast fyllstoff; en flyktig base; og en bærer omfattende vann og flyktige organiske løsemidler. En vannbåren belegningssammensetning inneholder 450 g eller mindre VOC/kg NVM og den

vannbårne belegningssammensetning er fri for et fenolharpiks eller en aminoplast-tverrbindingmiddel. VOC'en til sammensetningen måles på en minus vannbasis. Derfor bestemmes VOC'en ved subtrahering av vanninnholdet fra sammensetningen, deretter bestemmer VOC'en (i g VOC/kg NVM) til sammensetningen.

5

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebrakt en vannbårne belegningssammensetning til anvendelse på et metallsubstrat, og denne belegningssammensetningen er kjennetegnet ved at den omfatter en blanding av:

- 10 (a) omkring 50 vekt% til omkring 90 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale av en epoksyharpiks med en epoksyekvivalentvekt på omkring 5.000 til omkring 12.000;
- (b) omkring 10 vekt% til omkring 50 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale av en
15 vanddispergerbar akrylharpiks, nevnte harpiks har karboksyregrupper i en mengde på omkring 3.5 til omkring 20 milliekvivalenter pr gram av harpiksen;
- (c) en flyktig base i en mengde tilstrekkelig til å nøytralisere omkring 20% til omkring 200% av en støkiometrisk mengde av karboksylsyregruppene; og
- 20 (d) en tilstrekkelig mengde av en bærer omfattende vann og flyktige organiske forbindelser, slik at den vannbårne belegningssammensetningen inneholder omkring 10 vekt% til omkring 60 vekt% i forhold til sammensetningen av den totale vekten av (a), (b), (c) og slik at sammensetningen inneholder 450 gram eller
25 mindre flyktige organiske forbindelser pr kilogram ikke-flyktig materiale.

Mer presist omfatter en foreliggende vannbårne belegningssammensetning: omkring 50 vekt% til omkring 90 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale av en epoksyharpiks med en epoksyekvivalentvekt (EEW) på omkring 5.000 til omkring 12.000 og fortrinnsvis
30 omkring 5.500 til omkring 10.000; omkring 10 vekt% til omkring 50 vekt% i forhold til vekten av ikke-flyktig materiale av en vanddispergerbar akrylharpiks omfattende en α , β -umettet karboksylsyre og en α , β -umettet ester; inntil omkring 30 vekt% med hensyn til vekten av ikke-flyktig materiale av et eventuelt fast fyllstoff, slik som et pigment; og en flyktig base, slik som en tertiær amin i en mengde tilstrekkelig til å nøytralisere
35 omkring 20% til omkring 200% av den støkiometriske mengden av karboksylsyregruppene til akrylharpiksen i en vandig bærer. En foreliggende vannbårne belegningssammensetning er selv-tverrbindende og derfor er den fri for et

formaldehydholdig tverrbindingsmiddel, slik som en anhydrid, en fenolharpiks eller en aminoplast. Den vanddispergerbare akrylharpiksen er typisk en kopolymer inneholdende for eksempel akrylsyre, metakrylsyre, et C₂-C₁₂ alkylakrylat, et C₂-C₁₂ alkylmetakrylat, styren, etylen og lignende vinylmonomerer.

5

Foretrukne og fordelaktige trekk ved foreliggende vannbårene belegningssammensetning fremgår fra de medfølgende krav 2-21.

En vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen har en lav VOC, d.v.s. inneholder 450 g eller mindre VOC/kg NVM. Følgelig minimeres toksikologiske og miljømessige problemer forbundet med belegningssammensetningene. En vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen er en stabil sammensetning selv på tross av at VOC'en er meget lav sammenlignet med kjente sammensetninger og sammensetningen utviser tilstrekkelig filmkoalescens, filmutflytning og substratfuktning for suksessfullt å belegge et metallsubstrat.

En foreliggende vannbåren belegningssammensetning er fri for en fenolharpiks og en aminoplast som konvensjonelt anvendes til tverrbinding av epoksybaserte sammensetninger. Som anvendt her og heretter er betegnelsen "fri for et anhydrid, en fenolharpiks og en aminoplast" definert som en sammensetning omfattende inntil omkring 0.05 vekt% og fortrinnsvis inntil omkring 0.02 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale av en anhydrid, en fenolharpiks, et aminoplast, et tilsvarende formaldehydholdig tverrbindingsmiddel, slik som karbodiimidforbindelser, melaminharpikser, ureaharpikser eller ureaformaldehydforbindelser eller blandinger herav. Ved dette nivå påvirker anhydriden, fenolharpiksen, aminoplasten eller tilsvarende formaldehydholdige tverrbindingsmidler ikke negativt en vannbåren belegningssammensetning eller et herdet belegg resulterende herfra, og påvirker ikke negativt et produkt, slik som en matvare eller en drikkevare som kommer i kontakt med det herdede belegget.

Nevnte bestanddeler omfattende epoksyharpiks, vanddispergerbar akrylharpiks, eventuelt fast fyllstoff, og flyktig base, blir dispergert i en vandig bærer slik at en vannbåren belegningssammensetning omfatter omkring 10 vekt% til omkring 60 vekt% og fortrinnsvis omkring 15 vekt% til omkring 50 vekt% ikke flyktige bestanddeler i forhold til totalsammensetningen. For å oppnå den fulle fordelen av den foreliggende oppfinnelsen omfatter det en vannbåren belegningssammensetning omkring 20 vekt% til

omkring 50 vekt% ikke-flyktige bestanddeler i forhold til totalsammensetningen. Andre valgfrie bestanddeler slik som et additiv til å forbedre sammensetningsestetikk eller yteevne kan også inkluderes i sammensetningen og følgelig øke vektprosenten av total ikk-flyktig materiale i sammensetningen til over omkring 60 vekt% av den totale vannbårne belegningssammensetningen. En vannbåren belegningssammensetning kan også omfatte opptil 450 g VOC/kg NVM for å hjelpe til ved dispergeringen eller emulgeringen av sammensetningsbestanddeler eller for å forbedre påføringen av en vannbåren belegningssammensetning til et substrat. En vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen omfatter typisk omkring 420 g VOC til omkring 450 g VOC pr kg NVM.

Ifølge oppfinnelsen er det også tilveiebrakt anvendelse av en vannbåren belegnings-sammensetning omfattende en blanding av

- (a) omkring 50 vekt% til omkring 90 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale av en epoksyharpiks med en epoksyekvivalentvekt på omkring 5.000 til omkring 12.000;
- (b) omkring 10 vekt% til omkring 50 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale av en vandispergerbar akrylharpiks, nevnte harpiks omfattende karboksylsyregrupper i en mengde på omkring 3.5 til omkring 20 milliekvivalenter pr gram av harpiksen;
- (c) en flyktig base i en mengde tilstrekkelig til å nøytralisere omkring 20% til omkring 200% av en støkiometrisk mengde av karboksylsyregruppene; og
- (d) en tilstrekkelig mengde av en bærer omfattende vann og flyktige organiske forbindelser, slik at den vannbårnde belegningssammensetningen omfatter omkring 10 vekt% til omkring 60 vekt% i forhold til sammensetningen av totalvekten av (a), (b), (c), og slik at sammensetningen omfatter 450 gram eller mindre flyktige organiske forbindelser pr kilogram ikke-flyktig materiale,

for belegning av et metallsubstrat.

Foretrukne og fordelaktige trekk ved denne anvendelsen fremgår fra medfølgende krav 24 og 25.

Ifølge oppfinnelsen er det dessuten tilveiebrakt en metallgjenstand, som er kjennetegnet ved at den har minst én overflate hertil belagt med et adherent sjikt av en herdet belegningssammensetning, nevnte herdede belegningssammensetning resulterende fra herdning av en vannbåren belegningssammensetning omfattende en blanding av:

- 5 (a) omkring 50 vekt% til omkring 90 vekt% på basis av ikke-flyktig materiale av en epoksyharpiks med en epoksyekvivalentvekt på omkring 5.000 til omkring 12.000;
- 10 (b) omkring 10 vekt% til omkring 50 vekt% på basis av ikke-flyktig materiale av en vandispergerbar akrylharpiks, nevnte harpiks omfattende karboksylsyregrupper i en mengde på omkring 3.5 til omkring 20 milliekvivalenter pr gram av harpiksen;
- (c) en flyktig base i en mengde tilstrekkelig til å nøytralisere omkring 20% til
15 omkring 200% av en støkiometrisk mengde av karboksylsyregruppene; og
- (d) en tilstrekkelig mengde av en bærer omfattende vann og flyktige organiske forbindelser, slik at den vannbårene belegningssammensetningen inneholder omkring 10 vekt% til omkring 60 vekt% på basis av sammensetningen av den
20 totale vekten av (a), (b), (c) og slik at sammensetningen inneholder 450 gram eller mindre flyktige organiske forbindelser pr kilogram ikke-flyktig materiale.

Foretrukne og fordelaktige trekk ved foreliggende metallgjenstand fremgår fra medfølgende krav 27 og 28.

- 25 Som anvendt her og heretter er betegnelsen "vannbåren belegningssammensetning" definert som en belegningssammensetning omfattende en epoksyharpiks; en vandispergerbar akrylharpiks, et valgfritt fast fyllstoff; en flyktig base og hvilke som helst andre eventuelle bestanddeler dispergert i den vandige bærer. Betegnelsen "herdet belegningssammensetning" defineres som en adherent polymer belegning resulterende
30 fra herdning av en vannbåren belegningssammensetning.

- Derfor er et viktig aspekt ved den foreliggende oppfinnelsen å tilveiebringe en vannbåren belegningssammensetning som effektivt inhiberer korrosjonen av jernholdige
35 og ikke-jernholdige metallsubstrater og som har en lav VOC. En vannbåren belegningssammensetning tilveiebringer etter påføring til et metallsubstrat og etterfølgende herdning ved en tilstrekkelig temperatur i en tilstrekkelig lang tid et

adherent sjikt av en herdet belegningssammensetning som effektivt inhiberer korrosjon; utviser fortreffelig fleksibilitet og adhesjon til metallsubstratet; og som ikke negativt påvirker et produkt slik som en matvare eller drikkevare, som kommer i kontakt med den herdete belegningssammensetningen. På grunn av disse fordelaktige egenskapene

5 kan en herdet belegningssammensetning anvendes til å belegge det indre av matvare- og drikkevarebeholdere og overvinne ulempene forbundet med konvensjonell polyvinylkloridbaserte sammensetninger og epoksybaserte sammensetninger. En herdet belegningssammensetning omfatter epoksyharpiksen, akrylharpiksen og det valgfrie fast fyllstoffet, hovedsakelig i mengdene hvor disse bestanddeler er tilstede i den vannbårne

10 belegningssammensetning uttrykt som ikke-flyktig materiale. Den flyktige basen drives ut fra en vannbåren belegningssammensetning under herdesyklusen.

Ifølge et annet viktig aspekt ved den foreliggende oppfinnelsen, demonstrerer en herdet belegningssammensetning fortreffelig fleksibilitet og adhesjon til et metallsubstrat enda

15 i fravær av en fenolharpiks eller aminoplast. Den fortreffelige adhesjonen av en herdet belegningssammensetning til et metallsubstrat forbedrer barriere- og korrosjonsinhiberingsegenskapene til belegningssammensetningen. Den fortreffelige fleksibilitet til en herdet belegningssammensetning letter bearbeidningen av det belagte metallsubstratet til en belagt metallgjenstand, slik som ved formings- eller

20 stansingsprosesserstrinnene, slik at den herdete belegningssammensetning forblir i kontinuert og intim kontakt med metallsubstratet. En herdet belegningssammensetning utviser fortreffelig kjemisk motstand og påvirker ikke effektivt en matvare eller drikkevare pakket i en beholder med en indre overflate belagt med den herdete belegningssammensetningen. En herdet belegningssammensetning er tilstrekkelig hard

25 til å motstå riping, enda hvis den er herdet ved en temperatur så lav som omkring 176°C (350°F).

I overensstemmelse med enda et annet viktig aspekt ved den foreliggende oppfinnelsen tilveiebringer den vannbårne belegningssammensetning en herdet belegningssammensetning som overkommer ulempene ved tidligere epoksybaserte belegninger og til

30 konvensjonelle polyvinylkloridbaserte belegninger anvendt til å belegge det indre av beholdere til matvarer og drikkevarer. En foreliggende vannbåren belegningssammensetning har en lav VOC og overvinner derfor helse- og miljøbekymringene forbundet med tidligere belegningssammensetninger omfattende høy VOC. En herdet belegnings-

35 sammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen overvinner også den negative påvirkning av smaken til pakkevarer og drikkevarer fra tidligere epoksybaserte sammensetninger som omfatter høye prosentverdier av en fenolharpiks eller et

aminoplast tverrbindingsmiddel. I tillegg kan en foreliggende vannbåren belegningssammensetning anvendes både på innersiden og yttersiden til bokshoveddeler og boksender, derved unngås behovet for en beholderfremstiller å anvende multiple belegningssammensetninger.

5

Disse og andre aspekter og fordeler til den foreliggende oppfinnelsen vil bli mer klart ut fra den følgende detaljerte beskrivelsen av de foretrukne utførelsene.

Detaljert beskrivelse av de foretrukne utførelsene

10

En vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen tilveiebringer etter herdning en herdet belegningssammensetning som effektivt inhiberer korrosjonen av metallsubstrater slik som, men ikke begrenset aluminium, jern, stål og kobber. En vannbåren belegningssammensetning demonstrerer etter herdning også

15 fortreffelig adhesjon til metallsubstratet, fortreffelig kjemisk motstand og ripemotstand og fortreffelig fleksibilitet. En herdet belegningssammensetning påvirker ikke negativt smaken til matvarer eller drikkevarer som kommer i kontakt med den herdede belegningssammensetningen.

20

Generelt omfatter en foreliggende vannbåren belegningssammensetning: (a) en epoksyharpiks; (b) en vann-dispergerbar akrylharpiks omfattende en α , β -umettet karboksylsyre og en α , β -umettet ester, som en C_2 - C_{12} alkylakrylat eller en C_2 - C_{12} alkylmetakrylat; (c) et valgfritt fast fyllstoff; og (d) en flyktig base, i (e) en vandig bærer. De vannbårne belegningssammensetningene er selv-tverrbindbare og er fri for en

25 fenolharpiks eller et aminoplasttverrbindingsmiddel d.v.s. sammensetningene inneholder 0 vekt% til omkring 0.05 vekt%, fortrinnsvis 0 vekt% til omkring 0.02 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale av en fenolharpiks, et aminoplast eller et relatert formaldehyd-holdig tverrbindingsmiddel. De vannbårne belegningssammensetningene ifølge den foreliggende oppfinnelsen er også lave VOC-sammensetninger

30 d.v.s. inneholder 450 g eller mindre VOC/kg NVM. I tillegg kan en foreliggende vannbåren belegningssammensetning omfatte ytterligere valgfrie ingredienser som forbedrer estetikken til sammensetningen, som letter bearbeidningen av sammensetningen eller som forbedrer en funksjonell egenskap til sammensetningen. De individuelle sammensetningsbestanddelene er beskrevet i flere detaljer nedenfor

35

(a) Epoksyharpiks

Ifølge et viktig trekk ved foreliggende oppfinnelse inneholder de vannbårne belegnings-sammensetningene en epoksyharpiks i en mengde på omkring 50 vekt% til omkring 90 vekt% av ikke-flyktig materiale. Fortrinnsvis inneholder de vannbårne sammen-setningene omkring 55 vekt% til omkring 85 vekt% av en epoksyharpiks i forhold til ikke-flyktige materiale. For å oppnå den fulle fordelene ved den foreliggende oppfinnelsen inneholder de vannbårne belegningssammensetningene omkring 60 vekt% til omkring 85 vekt% av en epoksyharpiks i forhold til ikke-flyktig materiale.

10

Epoksyharpiksen har en EEW på omkring 5.000 til omkring 12.000 og fortrinnsvis omkring 5.500 til omkring 10.000. For å oppnå den fulle fordelene ved den foreliggende oppfinnelse har epoksyharpiksen en EEW på omkring 6.000 til omkring 9.000. Epoksyharpiksen har derfor en vektgjennomsnittlig molekylvekt (M_w) på omkring 10.000 til omkring 25.000 og fortrinnsvis omkring 12.000 til omkring 20.000; og en antatt mindre molekylvekt (M_n) på omkring 2.500 til omkring 10.000, fortrinnsvis omkring 3.000 til omkring 10.000.

15

Epoksyharpiksen omfatter et gjennomsnitt på omkring 1,5 til omkring 2,5 epoksygrupper pr. epoksyharpiksmolekylet. Hvis det gjennomsnittlige antallet av epoksygruppene overstiger omkring 2,5 kan overdreven tverrbinding av sammensetningen resultere i en herdet belegning som er for hard eller sprø. Epoksyharpiksen gir kjemisk og ripemotstand til den herdete belegningssammensetningen. Hvis epoksyharpiksen er tilstede i en mengde under omkring 50 vekt% av ikke-flyktig materiale i belegningssammensetningen da er tverrbindingsgruppene tilstede i en utilstrekkelig mengde til å oppnå passende herdning av belegningen. Hvis epoksyharpiksen er tilstede i en mengde over omkring 90 vekt% av ikke-flyktig materiale i belegningssammen-setningen da har den herdete belegningssammensetning ikke tilstrekkelig flyte- og fukteegenskaper. Innenfor de ovenfor anførte vektområdene for epoksyharpiksen er den herdete belegningsammen-setning tilstrekkelig fleksibel til å tillate deformering av en herdet belegningssammen-setning uten å danne revner og er tilstrekkelig hard til å utvise fortreffelig kjemisk og ripemotstand.

20

25

30

35

Epoksyharpiksen er typisk en lineær epoksyharpiks terminert ved hver molekylende av harpiksen med en epoksygruppe. Epoksyforbindelsene har omkring to epoksygrupper,

d.v.s. et gjennomsnitt på omkring 1.5 til omkring 2.5 epoksygrupper pr. epoksyharpiksmolekylet.

Epoksyharpiksen kan være en alifatisk epoksyharpiks eller en aromatisk epoksyharpiks.

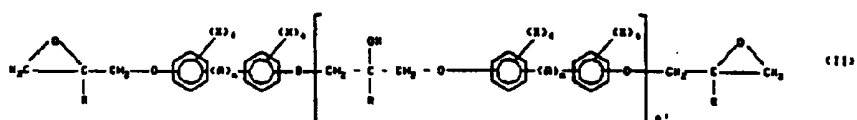
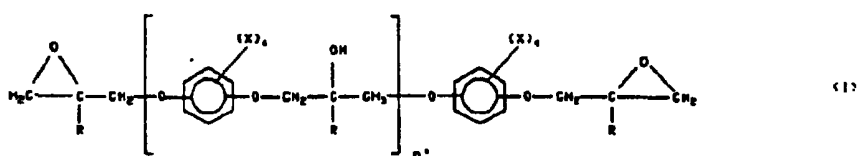
- 5 De foretrukne epoksyharpiksene er aromatiske, slik som epoksyharpikser basert på diglysidyleter av bisfenol A. Epoksyharpiksen kan anvendes i dens kommersielle tilgjengelige form eller kan bearbeides ved å avansere en lav molekylvektepoksyharpiks ved standard fremgangsmåte velkjent for fagfolk innenfor teknikken f.eks. avansering av en epoksyharpiks med en EEW på omkring 180 til omkring 1.000 med bisfenol A for å
- 10 produsere en epoksyharpiks med en EEW på omkring 5.000 til omkring 12.000.

Eksempler på nyttige epoksyharpikser omfatter, men er ikke begrenset til DER 664, DER 667, DER 668 og DER 669 alle tilgjengelig fra Dow Chemical Co., Midland, Michigan og EPON 1004, EPON 1007 og EPON 1009, alle tilgjengelig fra Shell Chemical Co.,

15 Houston, Texas. Et eksempel på en lav molekylvektepoksyharpiks som kan avanseres med bisfenol A er EPON 828 tilgjengelig fra Shell Chemical Co.

Generelt er egnede epoksyharpikser alifatiske-, cykloalifatisk-, eller aromatisk-baserte epoksyharpikser slik som for eksempel epoksyharpikser representert ved

- 20 strukturformlene I og II:

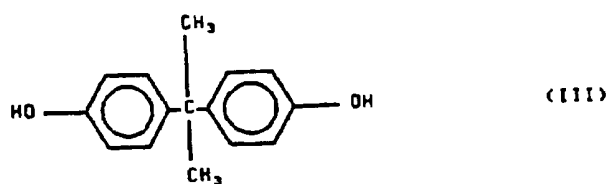


hvor hvert A uavhengig er en divalent hydrokarbylgruppe med 1 til omkring 12,

- 25 fortrinnsvis 1 til omkring 6 og mest foretrukket 1 til omkring 4 karbonatomer; hvert R er uavhengig hydrogen eller en alkylgruppe med 1 til omkring 3 karbonatomer; hver X er uavhengig hydrogen, en hydrokarbyl eller hydrokarbyloksygruppe med 1 til omkring 12, fortrinnsvis 1 til omkring 6 og mest foretrukket 1 til omkring 4 karbonatomer eller et halogenatom fortrinnsvis klor eller brom; n er 0 eller 1, og n' har en gjennomsnittsverdi

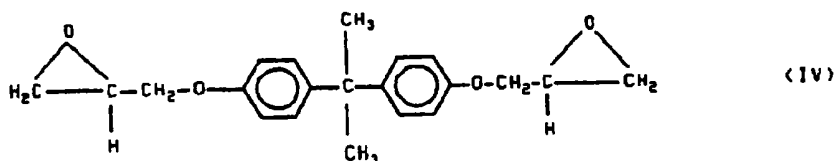
på 0 til omkring 125, fortrinnsvis 0 til omkring 100 og mest foretrukket 0 til omkring 75.

- Spesielt foretrukne epoksyharpikser er (diglysidyleter/bisfenol-A) harpiksene, d.v.s.
 5 polyeterdiepoksider fremstilt ved polymeradduksjonen av bisfenol-A (III):



og diglysidyleteren til bisfenol-A (IV).

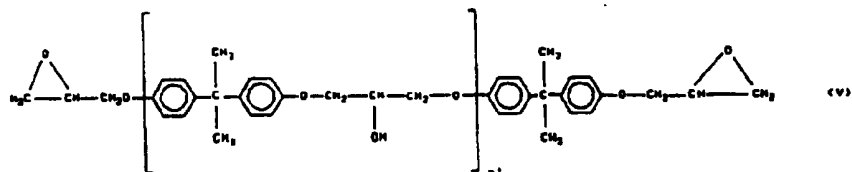
10



- Diglysidyleteren kan dannes ved reaksjon mellom to molekyler epiklorhydrin med ett
 molekyl bisfenol-A i nærvær av en base slik som natriumhydroksid. Fortrinnsvis blir
 15 denne reaksjonen imidlertid utført på en slik måte at de resulterende diglysidyletermole-
 kylerne reagerer *in situ* med bisfenolmolekyler for å fremstille epoksyharpiksen.

I dette tilfellet er epoksyharpiksen en blanding omfattende polymertyper
 korresponderende til forskjellige verdier n' i den følgende idealiserte formelen V:

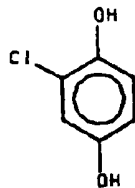
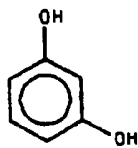
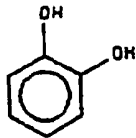
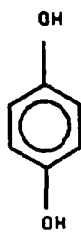
20

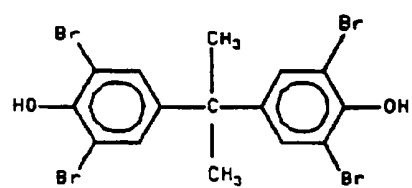
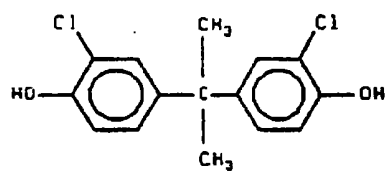
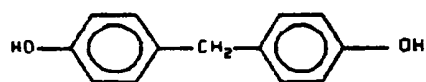
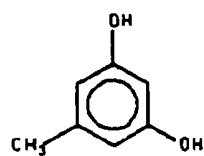
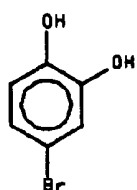


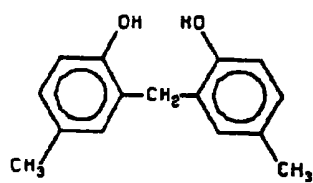
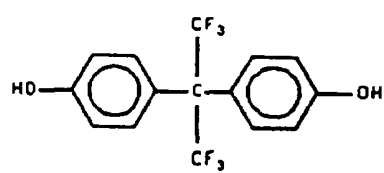
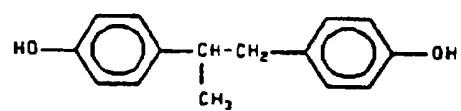
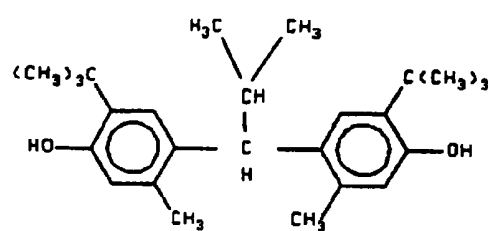
hvor n' er et antall fra 0 til omkring 125.

I tillegg til bisfenol-A, kan egnede epoksyharpikser fremstilles ved å avansere en diglysidyleter til en bisfenol anført nedenfor med en eksempelvis, ikke begrensende bisfenol anført nedenfor:

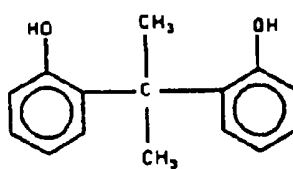
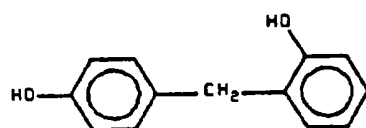
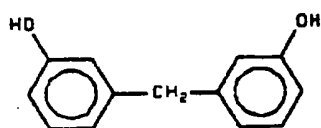
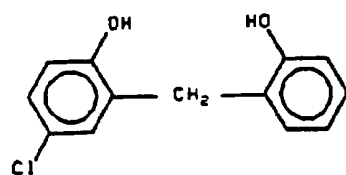
5

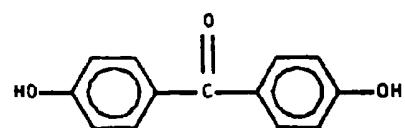
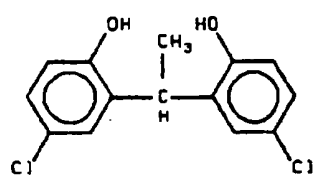
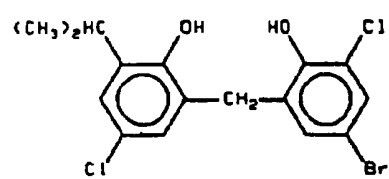
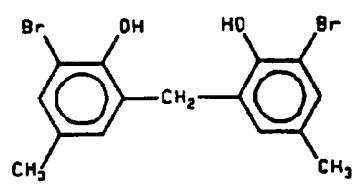
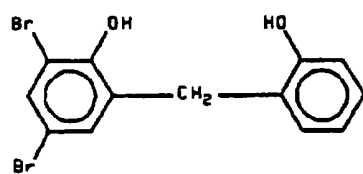


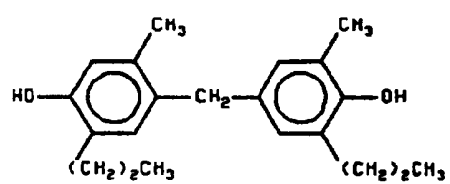
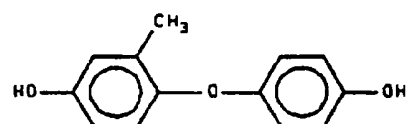
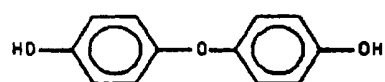
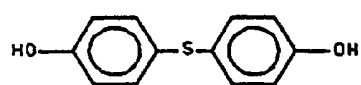
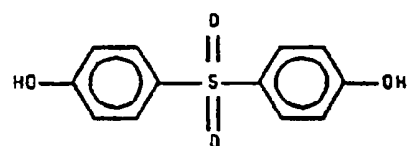




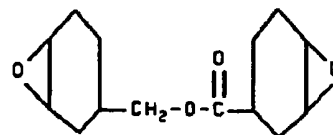
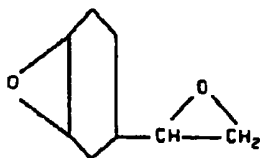
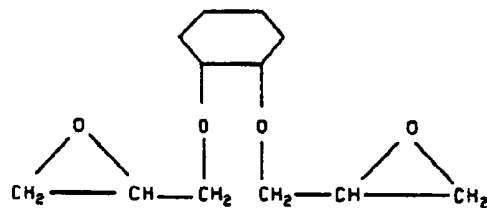
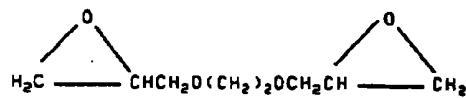
21







- Andre epoksyharpikser som kan anvendes som en bestanddel i den vanddispergerbare polymeren blir fremstilt fra de følgende utgangsepoksyholdige materialene. Disse epoksyholdige materialene reageres med bisfenol-A eller en annen bisfenol for å justere
- 5 molekylvekten til epoksyharpiksen til et tilstrekkelig høyt nivå.



(b) Akrylharpiks

I tillegg til en epoksyharpiks inneholder de vannbårne belegningssammensetningene også omkring 10 vekt% til omkring 50 vekt%, og fortrinnsvis omkring 15 vekt% til
5 omkring 45 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale av en vanddispergerbar akrylharpiks. For å oppnå den fulle fordel av den foreliggende oppfinnelsen inneholder en vannbåren belegningssammensetning omkring 15 vekt% til omkring 35 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale av den vanddispergerbare akrylharpiksen.

Akrylharpiksen omfatter en

10 α , β -umettet karboksylsyre og en α , β -umettet ester, slik som et C_2 - C_{12} alkylakrylat, et C_2 - C_{12} alkylmetakrylat eller en blanding herav. Akrylene tilveiebringer ytterligere tverrbindingssposisjoner og tilveiebringer i tillegg en mer fleksibel herdet belegnings-sammensetning.

15 Akrylharpiksen har omkring 3.5 til omkring 10 milliekvivalenter (meq) karboksylsyregrupper pr gram (g) av harpiksen. Alternativt fastlagt fremstilles akrylharpiksen fra en monomer blanding omfattende omkring 25 vekt% til omkring 75 vekt%, og mer foretrukket omkring 30 vekt% til omkring 70 vekt% av en α , β -umettet karboksylsyre, slik som akrylsyre eller metakrylsyre. Akrylharpiksen har derfor
20 hengende karboksylsyregrupper. Som demonstrert mer fullstendig heretter blir akrylharpiksen fremstilt ved konvensjonelle fri radikalpolymerisasjonsfremgangsmåter under fremstillingen av en vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen. Alternativt kan akrylharpiksen fremstilles og deretter tilsettes til en vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen.

25

Ifølge et viktig trekk ved den foreliggende oppfinnelsen er de α , β -umettede karboksylsyremonomerene i stand til å gjøre akrylharpiksen dispergerbar i vann. Disse monomerene resulterer enten i vannløselige eller vanddispergerbare kopolymerer som er oppløselige eller dispergerbare i vann ved nøytralisasjon med en base. Egnede α , β -
30 umettede karboksylsyremonomerer omfatter for eksempel, men er ikke begrenset til akrylsyre, metakrylsyre, krotonsyre, itakonsyre, maleinsyre, mesakonsyre, sitrakonsyre, fumarsyre og blandinger herav.

Ifølge et annet viktig trekk ved den foreliggende oppfinnelsen omfatter akrylharpiksen
35 en α , β -umettet ester, typisk en ester av en α , β -umettet syre, spesielt akrylsyre eller metakrylsyre. Esteren fremstilles fra en α , β -umettet syre og en alkohol med to (C_2) til tolv (C_{12}) karbonatomer. Som anvendt her og gjennom hele beskrivelsen er betegnelsen

“C₂-C₁₂ alkyl” definert som en gruppe inneholdende to til tolv karbonatomer som videre kan være substituert med halogen, hydrokso- eller aminogrupper.

- Eksempler på anvendelige α , β -umettede estere er C₂-C₁₂ akrylakrylater, C₂-C₁₂ alkylmetakrylater og C₂-C₁₂ krotonater, slik som etyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, pentyl, isoamyl, heksyl, etyl-heksyl og laurylakrylater, metakrylater og krotonater. Andre eksempler omfatter amino- og hydrokso-substituerte C₂-C₁₂ alkylakrylater, metakrylater og krotonater. Det regnes også med at diesterer av α , β -umettede dikarboksylierer som dibutylfumarat kan anvendes i forbindelse med eller som en substituent til C₂-C₁₂ alkylakrylatet, metakrylatet eller krotonatet. Den α , β -umettede esteren er tilstede i en mengde på omkring 10 vekt% til omkring 60 vekt% og fortrinnsvis omkring 20 vekt% til omkring 50 vekt% av monomerblandingen anvendt for å fremstille alkylharpiksen.
- Den α , β -umettede karboksylsyren og den α , β -umettede esteren blir konvensjonelt kopolymerisert med en vinyl eller en ytterligere alkylmonomer, slik som styren eller etylen. Akrylmonomerene kan omfatte inntil omkring 65 vekt% vinylmonomerer i forhold til totalvekten av monomerer. For å unngå overflødig forgrening er mengden av polyvinylmonomerer inntil omkring 3 vekt% av totalvekten av monomerer.
- Polymeriserbar vinyl og akrylmonomerer egnet for kopolymerisasjon med den α , β -umettede karboksylsyren og α , β -umettede esteren omfatter for eksempel aromatiske og alifatiske forbindelser omfattende vinylgrupper og amider av α , β -umettede karboksylsyrer. Ikke-begrensede eksempler på egnede vinylmonomerer omfatter styren og halogenstyrene, isopren, konjugert butadien, α -metylstyren, vinyltoluen, vinylnaftalen og blandinger herav. Andre egnede polymeriserbare vinylmonomerer omfatter vinylklorid, akrylonitril, akrylamid, metakrylamid, metakrylonitril, vinylacetat, vinylpropionat, vinylstearat, isobutoksymetylakrylamid og lignende.
- De foretrukne monomerene tilstede i den vandispergerbare akrylharpiksen er etylakrylat, butylakrylat, hydroksoetylakrylat, hydroksoetylmakrylat, aksrylsyre, metakrylsyre, styren, metylakrylat, metylmakrylat og blandinger herav. De mest foretrukne monomerene til akrylharpiksen er metakrylsyre, aksrylsyre, butylakrylat, styren, hydroksoetylakrylat, hydroksoetylmakrylat og blandinger herav.
- Hvis en vandispergerbar akrylharpiks fremstilles under fremstillingen av en vannbåren belegningssammensetning er også en fri radikalinitiator tilstede. Egnede fri

radikalinitiatorer omfatter, men er ikke begrenset til redoksinitiatorer, peroksid-typekatalysatorer som for eksempel kumenhydroperoksid eller azoforbindelser som for eksempel azobisisobutyronitril. Fortrinnsvis er den fri radikalinitiatoren en peroksid-type katalysator.

5

Generelt kan en hvilken som helst fri radikalinitiator anvendes ved fremstillingen av den vanndispergerbare akrylharpiksen. En vanlig anvendt og foretrukket fri radikalinitiator er kaliumpersulfat. I tillegg kaliumpersulfat omfatter andre nyttige fri radikalpolymerisasjonskatalysatorer, men er ikke begrenset til, redoksinitiatorer, slik som et

10 alkalimetallsulfitt eller bisulfitt, ammoniumsulfitt, ammoniummetabisulfat, ammoniumbisulfitt, et alkalimetallpersulfat eller ammoniumpersulfat; en peroksyforbindelse slik som et peroksid eller en peroksytsyre slik som t-butylhydroperoksid, di-t-butylhydroperoksid, benzoylhydroperoksid, t-butylperoksid, lauroylperoksid, metyletylketon-eroksid, klorbenzoylperoksid, t-butylperbenzoat, t-butylperoksyisopropylkarbonat og

15 persoksy-3,3,5-trimetylcykloheksan, eller en blanding herav.

Også nyttige er fri radikaltermiske initiatorer slik som azobisisobutyronitril; 4-t-butylazo-4'-cyanovalerinsyre; 4,4'-azobis(4-cyanovalerinsyre); 2,2'-azobis(2-amidinpropan)dihydroklorid; 2,2'-azobis(2,4-dimetylvaleronitril); dimetyl 2,2'-

20 azobisisobutytrat; 2,2'-azodimetyl bis(2,4-dimetylvaleronitril); (1-fenyletyl)azodifenylmetan; 2,2'-azobis(2-metylbutyronitril); 1,1'-azobis(1-cykloheksan-karbonitril); 2-(karbamoylazo)-isobutyronitril; 2,2'-azobis(2,4,4-trimetylpenta-2-fenylazo-2,4-dimetyl-4-metoksy)valeronitril; 2,2'-azobis(2-metylpropan); 2,2'-azobis(N,N'-dimetylen-isobutyramidin)dihydroklorid; 4,4'-azobis(4-cyanopentansyre);

25 2,2'-azobis(2-metyl-N-[1,1-bis(hydroksymetyl)-2-hydroksyetyl] propionamid); 2,2'-azobis(2-metyl-N-[1,1-bis(hydroksymetyl)-etyl]propionamid); 2,2'-azobis[2-metyl-N(2-hydroksyetyl)-propionamid]; 2,2'-azobis(isobutyramid)dihydrat, og lignende. Disse typer av initiatorer, redoks, peroksy og termisk kan anvendes enkeltvis eller i en passende blanding.

30

Den vektmidlere molekylvekten (M_w) til en vanndispergerbar akrylharpiks er ikke spesielt begrenset, men er generelt minst omkring 1.500 og fortrinnsvis minst omkring 3.000. M_w 'en til akrylharpiksen er typisk omkring 5.000 til omkring 50.000.

35

Den vanndispergerbare akrylharpiksen har påheftede karboksylsyregrupper, slik at etter nøytralisasjon med en flyktig base reagerer harpiksen som en emulgator for andre vannbårne belegningssammensetningsingredienser slik som epoksyharpiksene og

hjelper med å tilveiebringe en stabil vannbåren sammensetning ved opprettholdelse av fasestabilitet i den vannbårne belegningssammensetningen. En vanddispergerbar akrylharpiks tilveiebringer også tverrbindingsposisjoner til en vannbåren belegnings-sammensetning under herdning.

5

(c) Valgfritt fast fyllstoff

En vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen kan også omfatte et valgfritt fast fyllstoff. Det valgfrie faste fyllstoffet er tilstede i en mengde på
10 fra inntil omkring 30 vekt%, og fortrinnsvis omkring 5 vekt% til omkring 25 vekt% av det ikke-flyktige materialet. For å oppnå den fulle fordelingen ved den foreliggende oppfinnelsen er det faste fyllstoffet tilstede i en mengde på omkring 10 vekt% til omkring 25 vekt% av ikke-flyktig materiale. Det valgfrie faste fyllstoffet er inkorporert inn i belegningssammensetningene ifølge den foreliggende oppfinnelsen i form av
15 pulvere, generelt varierende fra omkring 1 µM til omkring 200 µM i diameter og spesielt i området fra omkring 5 µM til omkring 125 µM i diameter.

Det valgfrie faste fyllstoffet kan essensielt være en hvilken som helst ikke-vannløselig organisk eller uorganisk forbindelse som ikke negativt påvirker belegningssammen-
20 setningen eller en herdet belegningssammensetning resulterende herfra og som ikke negativt påvirker et produkt lagret i en metallbeholder belagt med en herdet belegningssammensetning. Typisk er det faste fyllstoffet tilstede for å virke som et pigment for å modifisere sammensetningsviskositeten og/eller for å forbedre barriereegenskapene til en herdet belegningssammensetning. Det valgfrie faste
25 fyllstoffet er konvensjonelt hvitt i fargen slik at den resulterende belegningssammensetningen blir opak eller hvit i fargen. Imidlertid kan et farget fast fyllstoff anvendes for å fremstille en farget belegningssammensetning når en slik farge er ønsket.

30 Et eksempel på en egnet klasse av vannuopløselige uorganiske forbindelser er metalloksidene. Metalloksidene anvendt ifølge den foreliggende oppfinnelsen er hovedsakelig uopløselig i vann. Imidlertid etter tilstrekkelig omrøring eller bevegelse forblir metalloksidet homogent dispergert ut gjennom den vannbårne belegningssammensetningen.

35

Ikke-begrensede eksempler på metalloksider, både hvite og fargede, hydrerte eller vannfrie omfatter titandioksid, magnesiumoksid, sinkoksid, bariumoksid,

zirkoniumoksid, kalsiumoksid, silisiumdioksid, aluminiumoksid, tinnoksid, bismutoksyklorid, antimontrioxid, antimonpentoksid, sesiumoksid, jernoksid, bismutoksid, vanadiumoksid, koboltoksid eller blandinger herav. Det regnes også med at multiple metalloksider slik som magnesiumaluminiumoksid, sinkaluminiumoksid, 5 magnesiumtitanoksid, jerntitanoksid, kalsiumtitanoksid eller blandinger herav kan anvendes i den vannbårne belegningssammensetningen ifølge den foreliggende oppfinnelsen. Metalloksidene og de multiple metalloksidene kan anvendes i kombinasjon.

10 I tillegg til metalloksidene kan andre vannuoppløselig uorganiske forbindelser slik som bariumsulfat eller kalsiumsulfat anvendes som det valgfrie faste fyllstoffet. Ytterligere uorganiske forbindelser som kan anvendes som det valgfrie faste fyllstoffet omfatter, men er ikke begrenset til aluminiumhydrat, aluminiumsilikat, sinksulfat, sinkfosfat, kalsiumsilikat, magnesiumsilikat, magnesiumsulfat, magnesiumfosfat og blandinger 15 herav.

Andre nyttige valgfrie faste fyllstoffer omfatter: (a) metallpigmenter slik som for eksempel aluminium, nikkel, sink, tinn og blandinger herav; (b) vannuoppløselige organiske pigmenter slik som for eksempel ftalocyanin blå, ftalocyanin grønn, 20 azinpigmenter og indotern blå; (c) polymere mikro(hulrom). De forskjellige klassene av valgfrie faste fyllstoffer kan anvendes alene eller i kombinasjon.

(d) Flyktig base

25 De vannbårne belegningssammensetningene inneholder en vanddispergerbar akrylharpiks med en tilstrekkelig mengde av monomerer i stand til å gjøre harpiksen dispergerbar i vann. Monomerene er typisk α,β -umettede karboksylsyrer og disse monomerer gjør harpiksen vanddispergerbar ved nøytralisering av karboksylsyregruppene med en flyktig base. En vannbåren belegningssammensetning 30 ifølge den foreliggende oppfinnelsen omfatter derfor også en flyktig base. En flyktig base tilsettes for å nøytralisere karboksylsyregruppene til akrylharpiksen og tilveiebringer derved en emulgator for en vannbåren belegningssammensetning. En mindre del av den flyktige basen kan reagere med epoksyfunktionaliteter tilstede i en vannbåren belegningssammensetning for å tilveiebringe β -hydroksykvartærne 35 ammoniumfunktionaliteter som også hjelper til ved emulgeringen av sammensetningens bestanddeler.

En flyktig base inkluderes i en tilstrekkelig mengde slik at omkring 20% til omkring 200%, og fortrinnsvis omkring 50% til omkring 175% av karboksylsyregruppene tilstede i den vanddispergerbare akrylharpiksen nøytraliseres. En overskytende mengde av flyktig base påvirker ikke negativt en vannbåren belegningssammensetning og har tendens til å forbedre lagringsstabiliteten til den vannbårne belegningssammensetningen. En flyktig base er mest foretrukket tilstede i en mengde tilstrekkelig til å nøytralisere omkring 75% til omkring 150% av karboksylsyregruppene tilstede i en vannbåren belegningssammensetning. Den presise mengden av flyktig base tilsatt til sammensetningen bestemmes fra syretallet til polymersystemet og ut fra basisiteten til den flyktige basen.

En flyktig base er en relativ flyktig forbindelse som drives ut fra en vannbåren belegningssammensetning under herdning. Følgelig overgår en vannbåren belegnings-sammensetning under herdning til en mer vannuoppløselig form og tilveiebringer derfor en herdet belegningssammensetning som utviser fortreffelig kjemisk motstand og fortreffelig hvitningsmotstand.

En flyktig base er vanligvis en primer, sekundær eller tertiær amin, enten aromatisk eller alifatisk, eller en primer, sekundær eller tertiær alkanolamin, eller en ammonium, alkylammoniumhydroksid, eller arylammoniumhydroksid eller blandinger herav. Ikke-begrensende eksempler på en flyktig base omfatter ammoniumhydroksid, tetraalkylammoniumhydroksid, hvor en alkylgruppe har en til omkring 4 karbonatomer (f.eks. tetrametylammoniumhydroksid), monoetanolamin, dimetylammin, metyldietanolamin, benzylamin, diisopropylamin, butylamin, piperazin, dimetyletanolamin, dietyletanolamin, dietanolamin, morfolin, N-metylmorfolin, N-etylmorfolin, trietylammin, 2-dimetylammin-2-metyl-1-propanol, 2-amino-2-metyl-1-propanol, piperidin, pyridin, dimetylanilin og lignende aminer og alkanolaminer og blandinger herav.

(e) Andre valgfrie ingredienser

En vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen kan også omfatte andre valgfrie ingredienser som ikke negativt påvirker den vannbårne belegningssammensetning eller en herdet belegningssammensetning resulterende herfra. Slike valgfrie ingredienser er kjent innenfor fagfeltet og inkluderes i en vannbåren belegningssammensetning for å øke sammensetningsestetikker; for å lette fremstilling, bearbeidning, håndtering og påføring av sammensetningen; og for videre å forbedre en

spesiell funksjonell egenskap til en vannbåren belegningssammensetning eller en herdet belegningssammensetning resulterende herfra.

Slike valgfrie ingredienser omfatter for eksempel farger, ytterligere
 5 antikorrosjonsmidler, flytekontrollmidler, tiksotropiske midler, dispergeringsmidler, antioksidanter, adhesjonsakseleratorer, lysstabilisatorer og blandinger herav. Konvensjonelt inkluderes et ikke-ionisk eller et anionisk overflateaktivt stoff i en vannbåren belegningssammensetning for å forbedre flyteegenskaper. En voksemulsjon og/eller dispergering av et syntetisk smøremiddel inkluderes for å forbedre
 10 slippegenskapene til en herdet belegningssammensetning. Hver valgfrie ingrediens inkluderes i en tilstrekkelig mengde til å fjerne dens tiltenkte formål, men ikke i en slik mengde at den negativt påvirker en vannbåren belegningssammensetning eller en herdet belegningssammensetning resulterende herfra.

15 (f) Bærer

En foreliggende vannbåren belegningssammensetning er en vandig sammensetning, men inneholder også 450 g eller mindre VOC/kg NVM og typisk omkring 420 til omkring 450 g VOC/kg NVM. Foretrukne sammensetninger har omkring 400 til 450 g VOC/kg
 20 NVM. For å oppnå den fulle fordelene ved den foreliggende oppfinnelsen inneholder sammensetningen omkring 350 til 450 g VOC/kg NVM. Generelt har de flyktige organiske forbindelsene inkludert i en vannbåren belegningssammensetning tilstrekkelig flyktighet til å fordampe hovedsakelig fullstendig fra den vannbåre belegningssammensetning under herdefremgangsmåten, slik at under oppvarmning til omkring 176°C
 25 (350°F) til omkring 260°C (500°F) i omkring 6 sekunder til omkring 15 minutter.

De flyktige organiske forbindelsene er inkludert som en del av bæreren for å hjelpe med oppløsningen, dispergeringen og emulgeringen av sammensetningsingrediensene og derved tilveiebringe en mer stabil sammensetning. De flyktige organiske forbindelsene
 30 er også inkludert for å forbedre de fysiske egenskapene til sammensetningen, slik som overflatespenning, utflytning under steking, og viskositeten og derved tilveiebringe en sammensetning som er lettere å påføre og som tilveiebringer et mer ensformig herdet belegg. De flyktige organiske forbindelsene forbedrer flyteegenskapene til en vannbåren belegningssammensetning og letter sprøytingen av en vannbåren belegningssammensetning.
 35

Nåværende, kommersielle vannbårene belegningssammensetninger har en høy VOC, d.v.s. større enn 450 g VOC/kg NVM. Slike høy-VOC-sammensetninger skaper toksikologiske problemer for belegningsfremstillere og belegningsanvendere og skaper generelt miljøproblemer. I overensstemmelse med et viktig trekk ved den foreliggende oppfinnelsen omfatter en foreliggende vannbåren belegningssammensetning 450 g eller mindre VOC/kg NVM, derved vesentlig lettende de toksikologiske og miljømessige problemene skapt av tidligere vannbårene belegningssammensetninger. Overraskende er en vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen med en slik lav VOC er fasestabil og tilveiebringer ensformede herdede belegg.

Adskillige flyktige organiske forbindelser kan inkluderes i en foreliggende vannbåren belegningssammensetning i en total mengde på 450 g eller mindre VOC/kg NVM. Egnede flyktige organiske forbindelser har et tilstrekkelig lavt damptrykk til å motstå fordampning under lagring og et tilstrekkelig høyt damptrykk til å bli fordampet fra den vannbåren belegningssammensetningen under herdning. Eksempelvis ikke-begrensede flyktige organiske forbindelser omfatter, men er ikke begrenset til metyl, etyl, propyl, butyl, heksyl eller fenyleteren av etylenglykol, dietylenglykol, trietylenglykol, propylenglykol eller dipropylenglykol, etylenglykolmetyleteracetat, etylenglykoletyl-eteracetat, etylenglykolbutyleteracetat, dietylenglykoletyleteracetat, dietylenglykolbutyl-eteracetat, dipropylenglykolmetyleteracetat, n-butanol, heksylalkohol, heksylacetat, metyl n-amylketon, butylenglykol, propylenglykol, diisobutylketon, metylpropylketon, metyletylketon, metylisobutylketon, 2-etoksyetylacetat, t-butylalkohol, amylalkohol, 2-etylheksylalkohol, cykloheksanol, isopropylalkohol og lignende organiske løsemidler og blandinger herav.

En foretrukket flyktig organisk forbindelse er n-butanol fordi en apoksyharpiks er lett dispergerbar i n-butanol, en vanddispergerbar akrylharpiks blir lett fremstilt i en n-butanol, og n-butanol blir lett fjernet ved azeotropisk destillasjon for å tilveiebringe en vannbåren belegningssammensetning med en lav mengde av VOC.

En bærer kan også omfatte en relativt liten mengde av en ikke-polar organisk forbindelse slik som opp til omkring totalt 10 vekt% av bæreren, uten negativt å påvirke en vannbåren belegningssammensetning, hverken før eller etter herdning. Eksempelvis ikke-polare organiske forbindelser omfatter en klorinert hydrokarbon, en alifatisk hydrokarbon eller en aromatisk hydrokarbon, slik som toluen, benzen, xylen, white spirit, keroson, nafta, heptan, heksan og lignende hydrokarboner og kombinasjoner herav.

En bærer inkluderes i sammensetningen i en tilstrekkelig mengde til å tilveiebringe en vannbåren belegningssammensetning omfattende omkring 10 vekt% til omkring 60 vekt% , og fortrinnsvis omkring 15 vekt% til omkring 50 vekt% av sammensetningen av ikke-flyktig materiale. For å oppnå den fulle fordelene ved den foreliggende oppfinnelsen omfatter en vannbåren belegningssammensetning omkring 20 vekt% til omkring 50 vekt% av sammensetningen av ikke-flyktig materiale.

Mengden av bæreren inkludert i en vannbåren belegningssammensetning er kun begrenset av de ønskede eller nødvendige reologiske egenskapene til en vannbåren belegningssammensetning. Vanligvis blir en tilstrekkelig mengde av bærer inkludert i en vannbåren belegningssammensetning for å tilveiebringe en sammensetning som lett kan bearbeides, som kan bli påført til et metallsubstrat lett og ensformig og som fordamper tilstrekkelig fra en vannbåren belegningssammensetning under herdning innenfor den ønskede herdetiden.

Derfor er hovedsakelig en hvilken som helst bærer omfattende en hovedandel av vann og en mindre andel av flyktige organiske forbindelser anvendelig i den foreliggende vannbårne belegningssammensetningen så lenge bæreren dispergerer, emulgerer og/eller oppløser sammensetningsbestanddelene tilfredsstillende; er inert med hensyn til reaksjon med sammensetningsbestanddelene og derved ikke negativt påvirker stabiliteten til belegningssammensetningen eller evnen til belegningssammensetning til å herde effektivt; og fordamper hurtig, hovedsakelig fullstendig og relativt hurtig for å tilveiebringe en herdet belegningssammensetning som inhiberer korrosjonen av et metallsubstrat, som ikke negativt påvirker en matvare eller drikkevare som kommer i kontakt med den herdete belegningssammensetning, og som demonstrerer tilstrekkelige fysiske egenskaper slik som adhesjon og fleksibilitet til anvendelse som et belegg på innersiden eller yttersiden til en beholder.

En vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelse fremstilles ved dispergering av en epoksyharpiks i bæreren eller en del herav, deretter fremstilling enten av en vanddispergerbar akrylharpiks *in situ* i nærvær av epoksyharpiksen eller tilsetning av en forutdannet vanddispergerbar akrylharpiks med vedheftede karboksylsyregrupper til epoksyharpiksen. En flyktig base tilsettes deretter til den resulterende blandingen, og til slutt tilsettes vann og organiske løsemidler for å justere mengden av ikke-flyktig materiale i den vannbårne belegningssammensetning til et forutbestemt nivå. Det valgfrie faste fyllstoffet og andre valgfrie ingredienser kan tilsettes til den

vannbårne belegningssammensetningen enten før eller etter tilsetningen av vann eller organiske løsemidler.

For å demonstrere nyttigheten av en vannbårn belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen ble de følgende eksemplene utført, deretter påført til et metallsubstrat og til slutt herdet for å tilveiebringe et belagt metallsubstrat. De belagte metallsubstratene ble deretter testet for anvendelse som en matvare- eller drikkevarebeholder. De herdede belegningene ble testet for evnen til å inhibere korrosjon av et metallsubstrat; for adhesjon til metallsubstratet; for kjemisk motstand; for fleksibilitet; og for skramme- og ripefasthet.

Generell fremgangsmåte for fremstilling av en vannbårn belegningssammensetning.

En epoksyharpiks med en EEW på omkring 5.000 til omkring 12.000 og n-butanol ble fulgt ned i en tre-halset kolbe utstyrt med en omrører. Blandingen ble oppvarmet til omkring 120°C under et nitrogentepp, deretter ble en blanding av en α,β -umettet karboksylsyre, en α,β -umettet ester, ytterligere vinyl eller akrylmonomerer og benzoylperoksidinitiator tilsatt dråpevis til den oppvarmede blandingen over en periode på omkring en time. Etter tilsetningen ble den resulterende blandingen holdt ved omkring 125°C i omkring to timer. Etter kjøling av blandingen til omkring 95°C ble en blanding av de metylaminoetanol og deionisert vann tilsatt til blandingen over en tidsperiode på omkring 10 minutter, etterfulgt av dråpevis tilsetning av deionisert vann over en periode på en time. En stabil vannbårn dispersjon resulterer. Den vannbårne dispersjonen oppvarmes deretter for å fjerne n-butanol ved azeotropisk destillasjon. Et fast fyllstoff kan deretter tilsettes til sammensetningen under tilstrekkelig omrøring for homogen dispergering av det faste fyllstoffet ut gjennom den vannbårne belegningssammensetningen. Den resulterende vannbårne belegningssammensetningen er en hvit, stabil, vandig dispergering med en VOC på 450 g eller mindre VOC/kg NVM.

De følgende eksemplene 1-30 ble fremstilt ved den samme generelle fremgangsmåte som fremsatt ovenfor. Sammensetningene til eksempler 1-30 inneholder hver en epoksyharpiks med en EEW på omkring 5.000 til omkring 12.000; en vanddispergerbar akrylharpiks med vedheftede karboksylsyregrupper og en flyktig base. Videre har hver

av de vannbårne belegningssammensetningene i eksempel 1-30 en tilstrekkelig lav overflatespenning til effektivt å fukte et aluminiumsubstrat.

Overflatespenningen til en vannbåren belegningssammensetning kan reduseres ved
5 tilsetningen av et anionisk eller ikke-ionisk overflateaktivt stoff. Den vannbårne
belegningssammensetningen kan deretter effektivt fukte andre metallsubstrater slik som
tinnplettert stål, som har en overflatespenning på omkring 30 til 35 dyn/cm og er mer
vanskelig å fukte enn aluminium. Tilsetningen av et overflateaktivt stoff for å redusere
overflatespenningen tillater også en lettere påføring av den vannbårne belegnings-
10 sammensetningen til aluminiumsubstrater. En vannbåren belegningssammensetning
ifølge den foreliggende oppfinnelsen demonstrerer derfor fordelene av effektiv fuktning
av et metallsubstrat for å tilveiebringe en glatt, ensformig film.

	Eksempel 1	Eksempel 2	Eksempel 3	Eksempel 4	Eksempel 5
Vektforhold av epoksyharpiks til akrylharpiks	81/19	77/23	77/23	77/23	81/19
Monomerer av akrylharpiksen (vekt%) ¹⁾	Styren (30) MAA ²⁾ (35) BA (35)	Styren (30) MAA ²⁾ (35) BA (35)	Styren (30) MAA (25) AA ⁶⁾ (17,5) BA (35)	Styren (30) MAA (25) AA (25) BA (20)	Styren (25) MAA (45) BA (25) HEMA ⁸⁾ (5)
EEW til epoksyharpiksen	7,100	7,030	6,650	6,650	6,780
NVM	35.0 ⁷⁾	35.0	33.0	33.0	35.0
VOC ³⁾	647 ⁵⁾	490	647	688	647
Viskositet ¹⁰⁾	10.400	---	20.000	---	8.320
pH	9.31	8.56	8.69	8.70	9.13

- 1) vekt% av hver monomer i monomerblandingen anvendt til å fremstille den vanddispergerbare
5 akrylharpiksen;
- 2) MAA--metakrylsyre;
- 3) VOC til sammensetningen før tilsetningen av titandioksid;
- 4) BA--butylakrylat, EMA--etylmetakrylat, MMA--metylmakrylat;
- 5) g VOC/kg NVM;
- 10 6) AA--akrylsyre;
- 7) vekt% ikke-flyktig materiale;
- 8) HEMA--hydroksyetylmetakrylat;
- 9) modifisert med 2 vekt% stearinsyre;
- 10) viskositeter rapporteres i centipoise (cps), målt anvendende et Brookfield viskosimeter ved 25°C
15 med en #3 spindel ved 3 omdreininger pr. Minutt:
- 11) trimelittsyre modifisert epoksyharpiks tilsatt under syntesen av akrylharpiksen, d.v.s. URANOX
ZW3438EE, et 95 vekt% aktivt materiale tilgjengelig fra DSM Resins, Nederland;
- 12) sammenligningseksempel;
- 13) inneholder 15 vekt% modifisert bisfenol F modifisert epoksyharpiks; og
- 20 14) inneholder 2,47 vekt% metylisobutylketon.

	Eksempel 6 ⁹⁾	Eksempel 7	Eksempel 8	Eksempel 9	Eksempel 10
Vektforhold av epoksyharpiks til akrylharpiks	81/19	81/19	77/23	81/19	81/19
Monomerer av akrylharpiksen (vekt%) ¹⁾	Styren (30) MAA (35) BA (35)	Styren (10) MAA (45) BA (45)	Styren (10) MAA (35) BA (55)	Styren (27.5) MAA (45) BA (27.5)	Styren (17.5) MAA (65) BA (17.5)
EEW til epoksyharpiksen	6.840	6.840	7.040	6.780	7.220
NVM	28.0	36.0	33.0	35.0	32.0
VOC ³⁾	692	716	600	647	647
Viskositet ¹⁰⁾	1.440	12.600	6.920	7.240	3.240
pH	9.15	9.18	8.95	9.17	8.17

	Eksempel 11 ¹¹⁾	Eksempel 12	Eksempel 13 ¹²⁾	Eksempel 14	Eksempel 15
Vektforhold av epoksyharpiks til akrylharpiks	81/19	81/19	81/19	81/19	81/19
Monomerer av akrylharpiksen (vekt%) ¹⁾	Styren (27.5) MAA (45) BA (27.5)	Styren (27.5) MAA (45) BA (27.5)	Styren (27.5) MAA (45) BA (27.5)	Styren (27.5) MAA (45) BA (27.5)	MAA (45) BA (25)
EEW til epoksyharpiksen	6.780	5.050	1.020	2.950	8.210
NVM	32.9	26.0	---	---	---
VOC ³⁾	556	647	---	---	---
Viskositet ¹⁰⁾	17.840	19.440	---	---	---
pH	8.67	9.19			

	Eksempel 16	Eksempel 17	Eksempel 18	Eksempel 19	Eksempel 20
Vektforhold av epoksyharpiks til akrylharpiks	81/19	81/19	81/19	81/19	81/19
Monomerer av akrylharpiksen (vekt%) ¹⁾	Styren (29.3) MAA (37.9) BA (32.8)	Styren (29.3) MAA (37.9) BA (32.8)	Styren (27.5) MAA (45) BA (27.5)	Styren (27.5) MAA (45) BA (27.5)	Styren (27.5) MAA (45) BA (27.5)
EEW til epoksyharpiksen	8.320	9.010	4.950	9.820	11.770
NVM	35.0	35.0	35.0	330	33.0
VOC ³⁾	626	626	647	647	647
Viskositet ¹⁰⁾	4.280	9.320	40.00	3.880	5.120
pH	9.25	9.25	9.30	9.26	9.20

	Eksempel 21	Eksempel 22	Eksempel 23	Eksempel 24	Eksempel 25
Vektforhold av epoksyharpiks til akrylharpiks	50/50	65/35	70/30	70/30	70/30
Monomerer av akrylharpiksen (vekt%) ¹⁾	MAA (14.4) BA (85.6)	Styren (30) MAA (35) BA (35)	MAA (24) BA (76)	MAA(24) EMA ⁴⁾ (76)	MAA (24) MMA ⁴⁾ (76)
EEW til epoksyharpiksen	7.050	6.820	7.050	7.560	7.560
NVM	38.0	---	35.0	25.0	18.0
VOC ³⁾	600	---	600	600	600
Viskositet ¹⁰⁾	1.260	---	3.040	2.640	33.000
pH	8.76	---	9.23	9.21	9.17

	Eksempel 26 ¹³⁾	Eksempel 27	Eksempel 28	Eksempel 29	Eksempel 30
Vektforhold av epoksyharpiks til akrylharpiks	81/19	81/19	81/19	81/19	81/19
Monomerer av akrylharpiksen (vekt%) ¹⁾	Styren (27.5) MAA (45) BA (27.5)	Styren (27.5) MAA (45) BA (27.5)	Styren (27.5) MAA (45) BA (27.5)	Styren (29.3) MAA (37.9) BA (32.8)	Styren (25) MAA (45) BA (25) HEMA (5)
EEW til epoksyharpiksen	7.150	5.050	6.980	8.160	7.220
NVM	33.0	26.0	23.0	35.0	35.0
VOC ³⁾	647 ⁵⁾	647	647	627	647
Viskositet ¹⁰⁾	9.840	19.440	12.100	7.360	16.840
pH	9.31	9.19	9.38	9.20	9.28

- Den følgende tabell 1 fremviser de individuelle mengdene av ingrediensene anvendt til å fremstille duplikatsatser av sammensetningen til eksempel 1 (d.v.s. eksempler 1E og 1G), og for å fremstille sammensetningene til eksemplene 3 og 4.

Tabell 1				
Ingrediens ¹⁶⁾	Eks. 1E	Eks. 1G	Eks. 3	Eks. 4
Epoksyharpiks	27.54	28.55	25.41	26.61
Styren	1.94	2.01	2.28	2.38
Metakrylsyre	2.26	2.34	1.33	1.98
Akrylsyre	--	--	1.33	1.98
Butylakrylat	2.26	2.34	2.65	1.59
Xylen	0.63	0.65	0.58	0.61
Etylenglykol	11.40	17.23	10.61	11.12
Monobutyleter av etylenglykol	4.89	2.29	4.55	4.71
Butanol	2.61	--	2.42	2.54
Dimetyletanolamin	2.46	2.55	3.17	4.74
deionisert vann	44.01	42.05	45.67	41.68

¹⁶⁾ Vekt%

5

Tabell 2 opplister fysiske konstanter målt for fem replikatsammensetninger av eksempel 1, d.v.s. eksempler 1A-1E. De fysiske konstantene ble målt på sammensetninger inneholdende en epoksyharpiks og en akrylharpiks, før tilsetningen av et valgfritt fast fyllstoff eller fortynning med vann. VOC'en til sammensetningene fra eksempel 1A til 10 og med 1E kan justeres til 450 g eller mindre VOC/kg NVM ved azeotropisk destillasjon av organiske løsemidler fra sammensetningen og/eller ved tilsetningen av et valgfritt fast fyllstoff.

Tabell 2					
	Eks. 1A	Eks. 1B	Eks. 1C	Eks. 1D	Eks. 1E
Vektforhold av epoksyharpiks til akrylharpiks	81/19	81/19	81/19	81/19	81/19
Monomerer av akrylharpiksen (m.h.t. vekt av monomerene)					
Styren	30	30	30	30	30
MAA	35	35	35	35	35
BA	35	35	35	35	35
Bærer og flyktig base (m.h.t. vekt av bærer og base)					
Xylen	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
Dietylenglykol	58	58	58	58	58
Butylcellosolv	14.9	14.9	14.9	14.9	22.2
Butanol	14.1	14.1	14.1	14.1	11.9
Dimetyletanolamin	10.3	10.3	10.3	10.3	11.2
NVM ²¹⁾ (te.) ¹⁷⁾	33.0%	33.0%	33.0%	33.0%	34.0%
NVM ²¹⁾ (eksp.) ¹⁷⁾	32.0%	31.9%	32.3%	32.7%	33.0%
VOC ²²⁾ (te)	699 g/kg	699 g/kg	699 g/kg	699 g/kg	647 g/kg
VOC ²²⁾ (eksp.)	721 g/kg	724 g/kg	714 g/kg	706 g/kg	667 g/kg
Viskositet ¹⁸⁾	135.000	164.000 (59.200) ¹⁹⁾	150.0000	Utenfor måleområdet	88.400 (49.600) ^{19), 20)}
pH	8.45	8.53	8.45	8.55	8.45

5 ¹⁷⁾ te.-- teoretisk; eksp.--eksperimentelt;

¹⁸⁾ i cps målt ved 0.6 omdreininger pr minutt anvendende en #3 spindel;

¹⁹⁾ i cps målt ved 3.0 omdreininger pr minutt anvendende en #3 spindel;

²⁰⁾ etter holding av temperaturen på omkring 50°C i omkring 2 timer;

²¹⁾ m.h.t. vekt av sammensetningen; og

10 ²²⁾ i g VOC/kg NVM.

Forskjellige epoksy-akrylatharpikser i eksempler 1-30 ble inkorporert inn i belegnings-sammensetninger og belegningssammensetningene ble individuelt påført til et metallsubstrat og deretter herdet for å tilveiebringe et belagt metallsubstrat. De belagte metallsubstratene ble deretter testet for anvendelse som den indre overflate til en
5 matvare- eller drikkevarebeholder. Som det vil bli demonstrert mer fullstendig heretter er en herdet belegningssammensetning resulterende fra herdning av en vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen egnet som den indre belegningen til en metallbeholder til matvarer eller drikkevarer. Overraskende tilveiebringer en foreliggende vannbåren belegningssammensetning fortreffelige
10 herdete belegningssammensetninger i fravær av en fenolharpiks eller aminoplasttverrbindingsmiddel.

Mer spesielt, de følgende er eksempelvis vannbårne belegningssammensetninger omfattende en epoksy-akrylatharpiks fra eksempel 1-30 og påført på et metallsubstrat.

15

20

25

30

35

Ingrediens ¹⁶⁾	
Epoksy-akrylharpiks	68.1
Titandioksid	21.3
Løsemiddel ²³⁾	3.9
Deionisert vann	4.9
Pigmentpasta ²⁴⁾	0.06
Voks	1.5
Slipphjelp ²⁵⁾	0.24

²³⁾ en blanding av tripropylenglykol og monobutyleteren til etylenglykol:

5 ²⁴⁾ Pintasolviolett, tilgjengelig fra Sandoz, Huningue, Frankrike; og

²⁵⁾ LOXIOL G16, tilgjengelig fra Henkel.

Ingrediens ¹⁶⁾	
Epoksy-akrylharpiks	68.26
Titandioksid	19.45
Løsemiddel ²³⁾	1.53
Deionisert vann	0.76
Pigmentpasta ²⁴⁾	0.06
Voks	1.50
Slipphjelp ²⁵⁾	0.27

10

15

20

En vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelse påføres på et metallsubstrat som en film, herdes deretter i en tilstrekkelig tid ved en tilstrekkelig temperatur, slik som omkring 6 sekunder til omkring 15 minutter ved omkring 176°C (350°F) til omkring 260°C (500°F) for å tilveiebringe en adherent herdet belegnings-

5 sammensetning på metallsubstratet. Det belagte metallsubstratet formes deretter til en beholder eller en annen metallgjenstand.

Derfor ble et flertall av epoksy-akrylatharpikser fra eksempel 1-30 formulert til belegningssammensetninger og hver belegningssammensetning ble individuelt påført til

10 et rent, ubehandlet metallsubstrat i en tilstrekkelig mengde til å tilveiebringe en herdet filmtykkelse på omkring 5 til omkring 7.5µm. Hver sammensetning inneholdt titandioksid (omkring 21 vekt%) og et faststoffinnhold (NVM) på omkring 40 vekt% til omkring 50 vekt% og ble påført på aluminiumsubstratet som en tynn film. Etter

15 påføring av en sammensetning til et tinnplatesubstrat, ble sammensetningen herdet ved 190°C (375°F) i omkring 10 minutter. Hver av de herdete belegningssammensetningene hadde en glatt, hvit fremtoning og var defektfri. Resultatene av andre sammenligningstester utført på herdete belegninger er summert opp nedenfor.

Testnummer	1 ^{26), 27)}	2 ^{26), 27)}	3 ^{26), 27), 28)}	4	5	6
Sammensetning:	Eks. 9	Eks. 9	Eks. 9	Eks. 2	Eks. 1E	Eks. 1A
Epoksy/akrylforhold:	81/19	81/19	81/19	77/23	81/19	81/19
Andre ingredienser:	TiO ₂ , vann, DMEA ²⁹⁾	TiO ₂ , vann, DMEA	TiO ₂ , DMEA	TiO ₂ , vann, DMEA	TiO ₂ , vann, DMEA	TiO ₂ , vann, DMEA
Tester:						
Viskositet (DIN 4")	81"	92"	78"	110"	--	--
Densitet (g/cm ³)	--	--	--	--	--	--
Substrat	Tinnplate	Tinnplate	Tinnplate	Tinnplate	Tinnplate	Tinnplate
Herdebetingelser	10 min/190°C	10 min/190°C	10 min/190°C	10 min/190°C	10 min/190°C	10 min/195°C
Herderest	41.5%	39.5%	41.5%	--	--	--
Fremtoning	god	Lettere mattert	god	god	god	god
Filmtykkelse	6µm	6µm	6.5µm	6.5µm	6µm	omkring 12 g/m ²
"Altek"-verdi	0.04	0.06-0.07	0.03	--	0.06-0.07	0.06-0.09
Acetontest	>100	>100	>100	>100	>100	>100
Dur-O-test	800g	500g	>1000g	900g	700g	650g
Krysskravering	0	0	0	0	0	0
Erichson Cup/Cup	0/0-	0/0-	0/0-	0/0-1	0/0-1	0/0
Sterilisasjon						
Kilebøyetest	76%	75%	75%	83%	61-67%	80%
Korrugering	0.5 mm	0.5 mm	0.5 mm	--	0.8 mm	1.0 mm

Testnummer	1 ²⁶⁾ , 27)	2 ²⁶⁾ , 27)	3 ²⁶⁾ , 27), 28)	4	5	6
Sterilisasjon (1 time/121°C)						
D (GT/DT)	0-/550g	0-1/450g	0/950g	0/700g	0/1000g	0/>1000g
S (GT/DT)	1/650g	2-3/450g	-1/700g	0/700g	1/1000g	0-1/1000g
R (GT/DT)	1-2/450g	1-2/450g	0-/300g	0-/700g	2-3/850g	1/1000g
O (GT/DT)	0/300g	0/450g	0/800g	0/700g	2-3/1000g	1/1000g
Sterilisasjon (1 time/128°C)						
Mi (GT/DT)	4-5/250g	-1/400g	0-1/200g	3/300g	3-4/500g	--
Cy (GT/DT)	3-4/300g	2/250g	1-2/250g	4/450g	-5/550g	--
NaCl/HAc /GT/DT ³⁰⁾	0/600g	0/300g	0/700g	0-1/300g	4-5/700g	--
Vann fra springen (GT/DT)	0-/450g	0/400g	0/650g	--	--	--
Buljongplasma (GT)	3	0	0	--	--	--

26) inneholdt 7 vekt% URANOX XP8EE;

5 27) inneholdt 5 vekt% CARBOSET GA 1594 (40% faste stoffer), tilgjengelig fra BF Goodrich, Akron, O.;

28) GT-krysskravering, DT-Dur-O-test; 0--meget god, 5--meget dårlig;

29) TiO₂--tandioksid, DMEA--dimetylaminometanol; og

30) NaCl--natrunklorid, HAc--eddiksyre

Testnummer	7	8	9 ²⁷⁾	10 ^{26), 27)}	11 ^{26), 27)}	12 ²⁶⁾
Sammensetning:	Eks. 1	Eks. 1	Eks. 1	Eks. 1	Eks. 5	Eks. 5
Epoksy/akrylforhold:	81/19	81/19	81/19	81/19	81/19	81/19
Andre ingredienser:	TiO ₂ , vann, DMEA ²⁹⁾	TiO ₂ , vann, DMEA	TiO ₂ , DMEA	TiO ₂ , vann, DMEA	TiO ₂ , vann, DMEA	TiO ₂ , vann, DMEA
Tester:						
Viskositet (DIN 4 ³⁾)	66"	90"	100"	140"	85"	65"
Densitet (g/cm ³)	--	1.25	1.22	1.24	1.20	1.20
Substrat	Tinnplate	Tinnplate	Tinnplate	Tinnplate	Tinnplate	Tinnplate
Herdebetingelser	10 min/190°C	10 min/190°C	10 min/190°C	10 min/180°C	10 min/190°C	10 min/190°C
Herderest	45.54%	--	45%	44.5%	42.5%	42%
Frentoning	god	Lettere mattert	god	god	god	god
Filmtykkelse	7μ	6μ	7.5μ	7μ	7μ	5μ
"Altek"-verdi	0.09-0.11	0.05	0.03	0.03	0.03	0.025
Acetontest	>100	>100x	>100x	>100x	>100x	>100x
Dur-O-test	750g	800g	1000g	1000g	1000g	1000g
Krysskravering	0	0	0	0	0	0
Erichson Cup/Cup	0/0-1	0/0-1	0/0-	0/0-	0/0-	0/0-
Sterilisasjon						
Klebevetest	75%	81%	77.80%	75%	75%	80%
Korrugering	0.9 mm	--	0.7 mm	0.8 mm	0.5 mm	0.6 mm

Testnummer	7	8	9 ²⁷⁾	10 ^{26), 27)}	11 ^{26), 27)}	12 ²⁶⁾
Sterilisasjon (1 time/121°C)						
D (GT/DT)	0/1000g	0/1000g	0/1000g	0/750g	0/1000g	0/1000g
S (GT/DT)	0/950g	0/1000g	0/1000g	0/1000g	1/1000g	1/750g
R (GT/DT)	0-1/950g	0-1/1000g	0/1000g	0-1/500g	0/400g	0/450g
O (GT/DT)	0-1/650g	0/1000g	0/950g	0/700g	0/800g	1/700g
Sterilisasjon (1 time/128°C)						
Mi (GT/DT)	--	5/400g	3/400g	0-400g	0/450g	1-400g
Cy (GT/DT)	--	2/1000g	3/500g	0-1/400g	0-400g	1/300g
NaCl/HAc /GT/DT) ³⁰⁾	--	1-2/1000g	2-3/500g	2-3/600g	0/500g	0/400g
Vann fra springen (GT/DT)	--	0	0	0	0	0/850g
Buljongplasma (GT)	3	0	0	--	--	--

Testnummer	13	14	15	16
Sammensetninger	Eks. 5	Eks. 1	Komparativ epoksy	Komparativ epoksy
Epoksy/akrylforhold:	81/19	81/19	--	--
Andre ingredienser:	TiO ₂ , DMEA, vann	TiO ₂ , DMEA, vann		
Tester				
Viskositet (DIN 4")	85"	51"	100"	110"
Densitet (g/cm ³)	1.20	1.27	1.23	1.22
Substrat	Tinnplate	Tinnplate	Tinnplate	Tinnplate
Herdebetingelser	10 min/190°C	10 min/190°C	10 min/190°C	10 min/190°C
Herderest	45%	48%	51%	51%
Fremtoning	god	god	god	god
Filmtykkelse	5μ	7.5μ	7μ	6.5μ
"Altek".verdi	0.025	0.05	0.03	0.04-0.05
Acetontest	> 100x	> 100x	> 100x	> 100x
Dur-O-test	1000g	1000g	800g	900g
Krysskraving	0	0	0	0
Erichson Cup/Cup sterilisasjon	0/0-	0-/0-1	0-/0-1	0/0-
Kildebøyetest	75%	61-75%	77%	77%
Korrugering	0.5mm	--	--	--
Sterilisasjon (1 time/121°C)				
D (GT/DT)	0-/1000g	0/1000g	0/800g	0/800g
S (GT/DT)	0-/800g	2/850g	0-1/700g	0-1/600g
R (GT/DT)	0-/800g	0-/800g	0/900g	0/800g
O (GT/DT)	0-1/800g	0/550g	0/650g	0/700g
Sterilisasjon (1 time/121°C)				
Mi (GT/DT)	5/100g	4/450g	2/400g	1-2/400g
Cy (GT/DT)	3-4/600g	2/450g	2-3/100g	4-5/450g
NaCl/HAc (GT/DT) ³⁰⁾	1-2/200g	2/900g	0-1000g	0-1/300g
Vann fra springen	0/1000g	--	--	--
Buljongplasma (GT)	0	0	0	0

Testnummer	17	18	19	20	21
Sammensetninger	Eks. 18	Eks. 1	Eks. 19	Eks. 26	71% Eks.1 29% Eks.20
Epoksy/akrylforhold:	81/19	81/19	81/19	81/19	81/19
Andre ingredienser:	TiO ₂ , vann, DMEA	TiO ₂ , vann, DMEA	TiO ₂ , vann DMEA	TiO ₂ , vann DMEA	TiO ₂ , vann DMEA
Tester					
Viskositet (DIN 4'')	--	55''	--	--	--
Densitet (g/cm ³)	--	--	--	--	--
Substrat	Tinnplate	Tinnplate	Tinnplate	Tinnplate	Tinnplate
Herdebetingelser	10 min/190°C	10 min/190°C	10 min/190°C	10 min/190°C	10 min/190°C
Herderest	--	45.1%	--	--	--
Fremtoning	god	god	ugjennomskinnelig	perlemorseffekt	svak rødlig
Filmtykkelse	6μ	6μ	8.5μ	7.5μ	8μ
"Altek"-verdi	0.03	0.04	0.08	0.06	0.04
Acetontest	> 100x	> 100x	> 100x	> 100x	> 100x
Dur-O-test	1000g	1000g	1000g	1000g	1000g
Krysskraving	0	0	0	0	0
Erichson Cup/Cup sterilisasjon	0/0-1	0/	0	0	0
Kildebøyetest	68%	72%	55.63%	69%	68-71%
Korrugering	0.6mm	0.6mm	0.3mm	0.6mm	0.4mm
Sterilisasjon (1 time/121°C)					
D (GT/DT)	0-/>1000g	0/>1000g	--	0-1/>1000-g ³²⁾	0/>1000g
S (GT/DT)	0-1/850g	3-4/>1000g	--	1-2/>100-0g ³²⁾	0-1/>1000g
R (GT/DT)	0-1/950g	0/>1000g	--	1/>1000g ³²⁾	0-1/>1000g
O (GT/DT)	1/850g	0/>1000g	--	0-1/950g ³²⁾	0>1000g
Sterilisasjon (1 time/121°C)					
Mi (GT/DT)	5/300g	0-1/600g	--	-5/300g	-1/900g
Cy (GT/DT)	5/400g	2-3/850g	--	3/400g	3/600g
NaCl/HAc (GT/DT) ³⁰⁾	5/300g	-2/750g	--	1-/1000g	0-1/>100g
Vann fra springen	2-3	--	--	--	--
Buljongplasma (GT)	0	0	0	0	

Testnummer	22	23
Sammensetninger	Eks. 17	Eks. 5
Epoksy/akrylforhold:	81/19	81/19
Andre ingredienser:	TiO ₂ , vann, DMEA	TiO ₂ , vann, DMEA
Tester		
Viskositet (DIN 4")	87"	85"
Densitet (g/cm ³)	1.25	1.21
Substrat	Tinnplate	Tinnplate
Herdebetingelser	10 min/190°C	10 min/190°C
Herderest	42.6%	40.0%
Fremtoning	god	god
Filmtykkelse	7μ	7μ
"Altek".verdi	0.045	0.030
Acetontest	> 100	> 100
Dur-O-test	>1000g	>1000g
Krysskraving	0	0
Erichson Cup/Cup sterilisasjon	0/0-	0/o-
Kildebøyetest	78-80%	80%
Korrugering	0.5mm	0.6mm
Sterilisasjon (1 time/121°C)		
D (GT/DT)	0/1000g	2-3/>1000g
S (GT/DT)	0-/1000g	0-1/750g
R (GT/DT)	0/1000g	1/>1000g
O (GT/DT)	0/1000g	1/>1000g
Sterilisasjon (1 time/128°C)		
Mi (GT/DT)	4/500g	5/<100g
Cy (GT/DT)	3/500g	4/300g
NaCl/HAc (GT/DT) ³⁰⁾	1-2/1000g	4/750g

- I tillegg ble sammenligningstester utført mellom en sammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen (eksempel 16) og en kommersiell vannbåren sammensetning inneholdende en epoksyharpiks og en akrylharpiks. En porsjon av sammensetningen fra eksempel 16 ble pigmentert ved tilsetning av 21 vekt% titandioksid til sammensetningen. Den pigmenterte porsjonen av sammensetningen fra eksempel 16 hadde en VOC på 450g VOC/kg NVM, mens den ikke-pigmenterte delen hadde en VOC på 626g VOC/kg NVM.
- 10 Den kommersielle sammensetningen inneholdt en epoksyharpiks med en EEW på omkring 3.000 og akrylharpiksen inneholdt ikke en α,β -umettet ester. En pigmentert versjon av den kommersielle sammensetningen hadde en VOC på 510g VOC/kg NVM og en ikke-pigmentert versjon hadde en VOC på 750g VOC/kg NVM.
- 15 I de følgende testene ble identiske mengder av sammensetningen fra eksempel 16 og det kommersielle produktet pigmentert og ikke-pigmentert påført som en film til et tinnplatesubstrat, deretter herdet i omkring 10 minutter ved omkring 190°C for å tilveiebringe en herdet belegningssammensetning omkring 6 til 7 μm i tykkelse. De herdete belegningssammensetningene ble testet ifølge standard fremgangsmåter velkjent for fagfolk.
- 20

- Med hensyn til en sammenligning mellom den ikke-pigmenterte versjonen fra eksempel 16 og den ikke pigmenterte kommersielle sammensetningen var de mekaniske egenskapene til de herdete beleggene (f.eks. elastisitet, skrammefasthet og adhesjon) essensielt identiske. Imidlertid utkonkurrerte sammensetningen fra eksempel 16 den kommersielle sammensetning i sterilisasjonsfasthet. Sterilisasjonsfasthetstestene er beskrevet i detalj heretter. Den kommersielle sammensetningen oppførte seg bra ved D-type sterilisasjoner, men sviktet andre sterilisasjonsfasthetstester. Sammensetningen fra eksempel 16 virket bra i D, S og O-type sterilisasjonstester og utkonkurrerte den kommersielle sammensetningen i Mi, Cy og NaCl/HAc-sterilisasjonstestene.
- 25
- 30

- Testresultatene fra krysskraveringsadhesjonstester utført på de herdete beleggene er summert i tabell 3. Krysskraveringsadhesjonstesten rangerer de herdete beleggene fra 0 (best, intet adhesjonstap) til 5 (verst, totalt adhesjonstap). Krysskraveringsadhesjonstestene ble utført etter at de herdete beleggene var blitt utsatt for en sterilisasjonsfasthetstest.
- 35

Tabell 3							
Sterilisasjonstest	D	S	R	O	Mi	Cy	NaCl/HAc
Eksempel 16	0	0-	4-5	0-	4	3	3
Sammensetning	0	5	3-4	3-4	5	4	5

Med hensyn til en sammenligning mellom pigmenterte versjoner av sammensetningen fra eksempel 16 og den kommersielle sammensetning var de mekaniske egenskapene hovedsakelig identiske bortsett fra elastisitet. Den pigmenterte sammensetningen fra eksempel 16 utkonkurrerte den pigmenterte kommersielle sammensetningen med hensyn til elastisitet.

- 10 Sammensetningen fra eksempel 16 utviste også bedre adhesjon til metallsubstratet som illustrert i tabell 4, hvor tre separate prøver av det pigmenterte kommersielle produktet ble sammenlignet med pigmentert eksempel 16.

Tabell 4				
	Kommersiell sammensetning (#1)	Kommersiell sammensetning (#2)	Kommersiell sammensetning (#3)	Eksempel 16
Kilebøyning	50-54%	52-53%	48-52%	75%
Korrigerings	0.3mm	0.4mm	0.3mm	0.5mm
Erichson Cup adhesjon (før prosessstest)	2	1	0-	0
Erichson Cup adhesjon (etter D-type prosessstest)	4	2	1	0-

- 15 0 = best, 5 = verst

- 20 Endelig ble den pigmenterte versjonen fra eksempel 16 utkonkurrert av den pigmenterte kommersielle sammensetningen med hensyn til kjemisk motstand. Den pigmenterte kommersielle sammensetningen hadde dårlig adhesjon etter hver type av adhesjonstest, spesielt etter en S-type sterilisasjonstest.

Sterilisasjonstest	D	S	R	O	Mi	Cy	NaCl/HAc
Kommersiell sammensetning (#1)	0	4	0	0	--	-	--
Kommersiell sammensetning (#2)	0	3-	1-2	2	--	--	--
Kommersiell sammensetning (#3)	0-	4	2-	2	5	2-	-3
Eksempel 16	0	0-	0	0	4	3	1-2

- De foreliggende vannbårne belegningssammensetningene har konsekvent utvist
- 5 belegningsegenskaper lik med nåværende kommersielle sammensetninger til tilsvarende sluttanvendelse. For eksempel virket sammensetningene ifølge den foreliggende oppfinnelsen, etter påføring til et metallsubstrat og etterfølgende herdning minst så godt som nåtidige epoksy-akrylsammensetninger med en høy VOC.
 - 10 Et slik resultat er uventet fordi en vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen ikke omfatter et fenolharpikstverrbindingmiddel. Videre fordi intet fenolharpiks eller aminoplast er tilstede er intet fri formaldehyd tilstede i filmen og intet fri formaldehyd frigis som en flyktig forbindelse under fremstilling, påføring, herdning eller pakning av produkt i beholdere med en indre eller ytre overflate
 - 15 belagt med en sammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen. Følgelig letter en vannbåren sammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen de toksikologiske og miljømessige bekymringer forbundet med høy VOC og formaldehydholdige sammensetninger, letter smaksproblemene forbundet med sammensetninger inkorporerende et fenolharpikstverrbindingmiddel, og tilveiebringer en herdet
 - 20 belegningssammensetning som utviser egenskaper minst lik med dagens boksbelegningssammensetninger.

Dataene summert ovenfor illustrer at en vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen tilveiebringer en herdet belegningssammensetning nyttig som

- 25 den indre eller ytre belegning av en metallbeholder til matvarer, drikkevarer, kosmetikk, kjemikalier, malinger og lignende produkter.

Spesielt måler acetongnitesten fasthet til et herdet belegg overfor kjemisk angrep. I acetongnitesten gnies et osteklede mett med acetone frem og tilbake mot et belagt

- 30 metallpanel anvendende håndtrykk. Et gni frem og tilbake benevnes et "dobbeltnid". I denne testen gnies den herdede belegningen inntil acetone oppløser eller på annen måte

ødelegger den herdete belegningen. Typisk består et herdet belegg acetongnitesten hvis belegget er upåvirket av 50 dobbelt-gni med den acetonmettede kluten.

Som illustrert i tabellen ovenfor var de herdete belegningssammensetningene ifølge den foreliggende oppfinnelsen upåvirket av over 100 dobbeltgni i acetongnitesten. Følgelig har en herdet belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen 5 fortreffelig motstand mot kjemisk angrep og kan anvendes som belegget til den indre overflaten til en matvare- eller drikkevarebeholder.

10 De foreliggende herdete belegningssammensetningene demonstrerer også en fortreffelig adhesjon. Adhesjon testes ved krysskraveringsadhesjonstesten som beskrevet heretter.

Krysskraveringsadhesjonstestresultatene demonstrerer at en herdet belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen opprettholder hovedsakelig fullstendig 15 adhesjon til metallsubstratet. En belegningssammensetning til en metallbeholder må demonstrere fortreffelig adhesjon og fleksibilitet fordi metallbeholdere typisk er fremstilt ved først å belegge flate plater av metallsubstratet, deretter forme de belagte platene til en ønsket form. Belegg med dårlige adhesjonsegenskaper kan skille seg fra metallsubstratet under formgivningsfremgangsmåten. En mangel på adhesjon kan 20 derfor negativt påvirke evnen av den herdete belegningssammensetning til å inhibere korrosjon av metallsubstratet. En foreliggende vannbåren belegningssammensetning utviser en fortreffelig adhesjon til et metallsubstrat og belegning av derfor bli overført til et metallsubstrat, herdet og metallsubstratet kan etterfølgende deformeres uten negativt å påvirke kontinuiteten til belegningsfilmen.

25 Tester utført på belegningssammensetningene ifølge den foreliggende oppfinnelsen viste generelt en god viskositetsstabilitet over minst en tre-måneders lagringsperiode. Imidlertid har de foreliggende sammensetningene en liten tendens til å øke i viskositet over tid. Viskositetsstabilitet kan økes ved å optimere graden av nøytralisering med en 30 flyktig base. Videre er det observert at adhesjon og kjemisk motstand til en herdet belegningssammensetning til et metallsubstrat forbedres idet EEW'en til epoksyharpiksen økes. Ved økning av mengden av karboksylsyregrupper og HEMA i akrylharpiksen forbedres adhesjonen etter forarbeidning.

35 De følgende sammensetningene fra eksempel 31 og 32 er epoksyharpiks-akrylharpiksløsninger fremstilt ifølge den ovenfor generelle fremgangsmåte for fremstilling av en vannbåren belegningssammensetning. Etter reduisering av VOC'en til disse

sammensetninger til 450 g eller mindre/kg NVM ved azeotropisk destillasjon eller tilsetning av et fast fyllstoff kan sammensetningene anvendes som vannbårne belegningssammensetninger ifølge den foreliggende oppfinnelsen til å belegge metallsubstrater.

5

Ingrediens ³¹⁾	Eksempel 40	Eksempel 41
EPON 828 ³²⁾	179.2	179.4
Bisfenol A ³³⁾	104.2	103.4
Katalyst 1201	0.3	0.3
Xylen	6.1	6.5
Dietylenglykol	117.4	117.2
N-butylalkohol	57.5	57.4
Metakrylsyre	25.2	29.9
Butylakrylat	21.8	16.6
Hydroksyetylmetakrylat	--	3.3
Styren	19.5	16.6
Benzoylperoksid	2.6	2.6
Dimetyletanolamin	37.8	44.8
Deionisert vann	430.7	422.2

³¹⁾ i vektdeler;

³²⁾ en epoksyharpiks med en EEW på omkring 185, tilgjengelig fra Shell Chemical Co., Houston, TX; og

10 ³³⁾ et difenol til å fremme EPON 828'en og øke EEW'en;

15

20

De foreliggende belegningssammensetningene tilveiebringer også en herdet belegningssammensetning med fortreffelig fleksibilitet. Fleksibilitet er en viktig egenskap til en herdet polymerbelegning fordi metallsubstratet belegges før stansningen eller annen formgivning av metallsubstratet til en ønsket metallgjenstand slik som en metallbeholder.

Det belagte metallsubstratet gjennomgår kraftige deformasjoner under formgivningsfremgangsmåten og hvis et belegg mangler tilstrekkelig fleksibilitet kan belegget danne revner eller brudd. Slike revner resulterer i korrosjon av metallsubstratet fordi det vandige innholdet i beholderen har større adgang til metallsubstratet. Metallsubstrater belagt med en foreliggende vannbåren belegningssammensetning ble deformert. Ingen revner eller brudd ble observert ved deformasjonsbøyninger som krevet til tre-del bokser. I tillegg som tidligere beskrevet er et herdet belegg tilveiebrakt fra en vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen tilstrekkelig adherent til metallsubstratet og forblir tilstrekkelig adherent under forarbeidningen til en metallgjenstand og øker derfor videre korrosjonsinhiberingen.

En herdet belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen opprettholder adhesjon til metallsubstratet, er fleksibel, er tilstrekkelig hard og er derfor skramme- og ripefast og motstår kjemisk angrep. En slik kombinasjon av fordeler er uventet for en lav VOC, epoksybasert vannbåren belegningssammensetning med fravær av fenolmiddel eller aminoplastverrbindingmiddel. I tillegg kan en sammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen herdes i temperaturområdet fra omkring 175°C (350°F) til omkring 260°C (500°F) derved gjørende en vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen nyttig i et flertall av belegningsfremgangsmåter uten behov for å justere herdeparametere. Kombinasjonen av fordeler ovenfor er nødvendig, eller i det minste ønskelig for et belegg anvendt til det indre av matvare- og drikkevarebeholdere.

De demonstrerte egenskapene ved en vannbåren belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen og en herdet belegningssammensetning resulterende derfra viser at i motsetning til tidligere teorier er et anhydrid, en fenolharpiks eller aminoplastharpiks ikke nødvendig for å tilveiebringe en herdet epoksybasert belegningssammensetning nyttig til det indre eller det ytre av beholdere og spesielt matvare- og drikkevarebeholdere. Elimineringen av fenolharpiksen eller aminoplastverrbindingmidlet er viktig i belegg anvendt til å belegge det indre av matvare- og drikkevarebokser fordi fri formaldehyd tilstede i tvrrbindingsmiddelet enten som en restforbindelse eller

som et resultat av herding negativt kan påvirke maten eller drikkevaren pakket i boksen, spesielt følsomme matvarer eller drikkevarer slik som øl.

- De ovenfor beskrevne testene utført på metallsubstrater belagt med en herdet
5 belegningssammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen er velkjent for fagfolk og er summert som følger:

Krysskraveringsadhesjonstest

- 10 Adhesjonen til en herdet belegningssammensetning til metallsubstratet testes etter en spesiell fremgangsmåte. Adhesjon ble testet ved krysskraveringsadhesjonstesten hvor barberblader skjærer perpendikulære krysskraveringsmønstre i et herdet belegg. Adhesiv tape påføres de krysskraverte mønstrene, deretter fjernes den adhesiv tape ved en 90° vinkel ved en hurtig bevegelse. Mengden av ekstrudert belegg som er tilbake
15 på metallsubstratet bestemmes deretter. Det herdede belegget ble vurdert med hensyn til adhesjon ifølge det følgende system:

0 - - perfekt (best)

1 - - meget lett opptak fra kantene til kvadratene

- 20 2 - - lett opptak (1-2%)

3 - - moderat opptak (2-50%)

4 - - kraftig opptak (>50%)

5 - - meget kraftig, krysskravering fjerner belegget (verst).

25

30

35

Bearbeidningstestløsninger	
Løsning D	Demineralisert vann
Løsning S ³⁴	40g konsentrert eddiksyre 24 g gelatin 24 g natriumklorid 0.4 g krystallinsk natriumsulfid (Na ₂ S • 9 H ₂ O) q.s. Vann opp til 800 ml
Løsning R ³⁴	16 g sitronsyrekrystaller 3.2 g vitamin C (askorbinsyre) q.s. Vann opp til 800 ml
Løsning O ³⁴	16 g sitronsyrekrystaller 0.2 g H ₂ O ₂ hydrogenperoksid (30% løsning) 0.8 g NH ₄ NO ₃ ammoniumnitrat q.s. vann opp til 800 ml

³⁴ Testløsningene D, S,, R, O er blitt valgt for bokser inneholdende et bredt utvalg av matvarefylninger. Disse testrester ble utført i 1 time ved 121°C.

5 **Mi (melkesyre), Cy (cystein), NaCl/HAc (natriumklorid/eddiksyre) og buljongplasmaltester**

Et belagt substrat puttes vertikalt ned i en metallboks, deretter tilsettes en testløsning til boksen og holdes ved 128°C i en time. Melkesyreløsningen er en 1% vandig melkesyre-
 10 løsning. Cysteinløsningen inneholder 0.45 g cystein omkring 10 g fosfat pr liter vandig løsning. NaCl/HAc-løsningen inneholder 2% natriumklorid og 3% eddiksyre i vann. Plasmalbuljongtesten anvender 132 g buljongkonsentrat og 22 g plasmal i 11 liter vann.

Altekverdi

15 Altekverdien er et mål for friksjonskoeffisienten til et belagt metallsubstrat. Verdien bestemmes anvendende et kommersielt testeapparat tilgjengelig fra Altek Company, Torrington, CT.

20 **Dur-O-test**

Denne test måler hardhetene anvendende et hardhetsmål tilgjengelig fra BYK-Gardner GmbH, Tyskland. Dette er en standardtest og den er velkjent for fagfolk til bestemmelse av skrammefastheten til en herdet belegningssammensetning på et metallsubstrat.

25 **Erichson Cup/Cup sterilisasjon**

Dette er en standardtest kjent for fagfolk og den utføres anvendende et kommersielt tilgjengelig testeapparat fra Erichson GmbH og Co., Hemer, Tyskland.

5 Tydeligvis kan mange modifikasjoner og variasjoner av oppfinnelsen som den er fremsatt heri gjøres uten å avvike fra grunnidéen og definisjonen herav og derfor bør kun slike begrensninger pålegges som er indikert ved de medfølgende kravene.

P a t e n t k r a v

1.

Vannbåren belegningssammensetning til anvendelse på et metallsubstrat, k a r -
5 a k t e r i s e r t v e d å omfatte en blanding av:

- (a) omkring 50 vekt% til omkring 90 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale av en epoksyharpiks med en epoksyekvivalentvekt på omkring 5.000 til omkring 12.000;
- 10 (b) omkring 10 vekt% til omkring 50 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale av en vanddispergerbar akrylharpiks, nevnte harpiks har karboksyregrupper i en mengde på omkring 3.5 til omkring 20 milliekvivalenter pr gram av harpiksen;
- 15 (c) en flyktig base i en mengde tilstrekkelig til å nøytralisere omkring 20% til omkring 200% av en støkiometrisk mengde av karboksylsyregruppene; og
- (d) en tilstrekkelig mengde av en bærer omfattende vann og flyktige organiske forbindelser, slik at den vannbårne belegningssammensetningen inneholder
20 omkring 10 vekt% til omkring 60 vekt% i forhold til sammensetningen av den totale vekten av (a), (b), (c) og slik at sammensetningen inneholder 450 gram eller mindre flyktige organiske forbindelser pr kilogram ikke-flyktig materiale.

2.

25 Sammensetningen ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d ytterligere å omfatte:

- (e) inntil omkring 30 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale av et fast fyllstoff.

30

3.

Sammensetningen ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at sammensetningen er selv-tverrbindbar og er fri for et anhydrid, en fenolharpiks, et aminoplast, en karbodiimidforbindelse, en melaminharpiks, en ureaharpiks, en
35 ureaformaldehydforbindelse og blandinger herav.

4.

Sammensetningen ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at epoksyharpiksen har en epoksyekvivalentvekt på 5.500 til omkring 10.000.

5 5.

Sammensetningen ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at epoksyharpiksen har en vektmidlere molekylvekt på omkring 10.000 til omkring 25.000.

6.

10 Sammensetningen ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at epoksyharpiksen er en lineær epoksyharpiks med en gjennomsnitt på omkring 1.5 til omkring 2.5 epoksygrupper pr molekyl av epoksyharpiksen.

7.

15 Sammensetningen ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at epoksyharpiksen omfatter en aromatisk epoksyharpiks.

8.

20 Sammensetningen ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at akrylharpiksen omfatter omkring 25 vekt% til omkring 75 vekt% i forhold til akrylharpiksen av en α , β -umettet karboksylsyre, og omkring 10 vekt% til omkring 60 vekt% i forhold til akrylharpiksen av en α , β -umettet ester.

9.

25 Sammensetningen ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at akrylharpiksen videre omfatter inntil omkring 65 vekt% i forhold til akrylharpiksen av en vinylmonomer.

10.

30 Sammensetningen ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at den α , β -umettede karboksylsyren er valgt blant gruppen bestående av akrylsyre, metakrylsyre, krutonsyre, itakonsyre, maleinsyre, mesakonsyre, sitrakonsyre, fumarsyre og blandinger herav.

35 11.

Sammensetningen ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at den α , β -umettede esteren er valgt blant gruppen bestående av C₂-C₁₂ alkylakrylat,

C₂-C₁₂ alkylmetakrylat, C₂-C₁₂ alkylkrotonat, en diester til en α , β -umettet dikarboksytsyre og blandinger herav.

12.

- 5 Sammensetningen ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at vinylmonomeren er valgt blant gruppen bestående av styren, etylen, en halogenstyren, isopren, en konjugert butadien, α -metylstyren, vinyltoluen, vinylnaftalen, vinylklorid, akrylonitril, akrylamid, metakrylamid, metakrylnitril, vinylacetat, vinylpropionat, vinylstearat, isobutoksymetylakrylamid og blandinger herav.

10

13.

- Sammensetningen ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at akrylharpiksen omfatter etylakrylat, butylakrylat, hydroksyetylakrylat, hydroksyetylmetakrylat, akrylsyre, metakrylsyre, styren, metylakrylat, metylmetakrylat og blandinger
15 herav.

14.

- Sammensetningen ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at akrylharpiksen har en vektmidlere molekylvekt på minst omkring 1.500.

20

15.

- Sammensetningen ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den flyktige basen er tilstede i en tilstrekkelig mengde til å nøytralisere omkring 50% til omkring 175% av den støkiometriske mengden av karboksylsyregruppene.

25

16.

- Sammensetningen ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den flyktige basen har tilstrekkelig flyktighet til å bli utdrevet fra sammensetningen i løpet av en herdefremgangsmåte og er valgt blant gruppen bestående av
30 ammoniumhydroksid, en primæramin, en sekundæramin, en tertæramin, en alkanolamin, en alkylammonium-hydroksid, en arylammoniumhydroksid og blandinger herav.

17.

- 35 Sammensetningen ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det faste fyllstoffet er tilstede i en mengde på omkring 5 vekt% til omkring 25 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale.

18.

Sammensetningen ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det faste fyllstoffet er vannuoppløselig og er valgt blant gruppen bestående av et metalloksid, et uorganisk sulfat, et uorganisk silikat, et uorganisk fosfat, aluminium-
5 hydrat, et metallpigment, et organisk pigment, et polymermikrohulrom og blandinger herav.

19.

Sammensetningen ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d å
10 inneholde omkring 400 til 450 gram flyktige organiske forbindelser pr kilogram ikke-flyktig materiale.

20.

Sammensetningen ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d å
15 omfatte en blanding:

- (a) omkring 55 vekt% til omkring 85 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale, epoksyharpiks med en epoksyekvivalentvekt på omkring 6.000 til omkring 9.000;
- 20 (b) omkring 15 vekt% til omkring 45 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale av en akrylharpiks omfattende en α , β -umettet syre og en α , β -umettet ester;
- (c) en flyktig base i en mengde tilstrekkelig til å nøytralisere omkring 75% til omkring 150% av den støkiometriske mengden av karboksylsyregruppene; og
- 25 (d) en tilstrekkelig mengde av en bærer omfattende vann og flyktige organiske forbindelser slik at den vannbårne belegningssammensetning inneholder omkring 15 vekt% til omkring 50 vekt% i forhold til sammensetningen av totalvekten av (a), (b) og (c), og slik at sammensetningen inneholder omkring 350 til 450 gram
30 flyktige organiske forbindelser pr kilogram ikke-flyktig materiale.

21.

Sammensetningen ifølge krav 20, k a r a k t e r i s e r t v e d
ytterligere å omfatte:

- 35 (e) omkring 10 vekt% til omkring 25 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale av et fast fyllstoff; og

- (f) inntil omkring 0.05 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale av et formaldehydholdig tverrbindingsmiddel.

22.

Anvendelse av en vannbåren belegningssammensetning omfattende en blanding av:

5

- (a) omkring 50 vekt% til omkring 90 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale av en epoksyharpiks med en epoksyekvivalentvekt på omkring 5.000 til omkring 12.000;
- 10 (b) omkring 10 vekt% til omkring 50 vekt% i forhold til ikke-flyktig materiale av en vanddispergerbar akrylharpiks, nevnte harpiks omfattende karboksylsyregrupper i en mengde på omkring 3.5 til omkring 20 millickvivalenter pr gram av harpiksen;
- (c) en flyktig base i en mengde tilstrekkelig til å nøytralisere omkring 20% til
15 omkring 200% av en støkiometrisk mengde av karboksylsyregruppene; og
- (d) en tilstrekkelig mengde av en bærer omfattende vann og flyktige organiske forbindelser, slik at den vannbåre belegningssammensetningen omfatter omkring 10 vekt% til omkring 60 vekt% i forhold til sammensetningen av
20 totalvekten av (a), (b), (c), og slik at sammensetningen omfatter 450 gram eller mindre flyktige organiske forbindelser pr kilogram ikke-flyktig materiale,

for belegning av et metallsubstrat.

25 23.

Anvendelse ifølge krav 22, hvor sammensetningen videre omfatter:

- (e) inntil omkring 30 vekt% av et fast fyllstoff i forhold til ikke-flyktig materiale.

30

24.

Anvendelse ifølge krav 22, hvor sammensetningen er selv-tverrbindende og er fri for en fenolharpiks, en aminoplast, et anhydrid, en karbodiimidforbindelse, en melaminharpiks, en ureaharpiks, en

35 ureaformal-dehydforbindelse og blandinger herav.

25.

Anvendelse ifølge krav 22, hvor det belagte metallsubstratet oppvarmes i omkring 6 sekunder til omkring 15 minutter ved en temperatur på omkring 175°C til omkring 260°C.

5

26.

Metallgjenstand, k a r a k t e r i s e r t v e d å ha minst én overflate hertil belagt med et adherent sjikt av en herdet belegningssammensetning, nevnte herdede belegningssammensetning resulterende fra herdning av en vannbåren

10 belegningssammensetning omfattende en blanding av:

(a) omkring 50 vekt% til omkring 90 vekt% på basis av ikke-flyktig materiale av en epoksyharpiks med en epoksyekvivalentvekt på omkring 5.000 til omkring 12.000;

15

(b) omkring 10 vekt% til omkring 50 vekt% på basis av ikke-flyktig materiale av en vanddispergerbar akrylharpiks, nevnte harpiks omfattende karboksylsyregrupper i en mengde på omkring 3.5 til omkring 20 milliekvivalenter pr gram av harpiksen;

20

(c) en flyktig base i en mengde tilstrekkelig til å nøytralisere omkring 20% til omkring 200% av en støkiometrisk mengde av karboksylsyregruppene; og

(d) en tilstrekkelig mengde av en bærer omfattende vann og flyktige organiske forbindelser, slik at den vannbårne belegningssammensetningen inneholder

25

omkring 10 vekt% til omkring 60 vekt% på basis av sammensetningen av den totale vekten av (a), (b), (c) og slik at sammensetningen inneholder 450 gram eller mindre flyktige organiske forbindelser pr kilogram ikke-flyktig materiale.

27.

30 Metallgjenstand ifølge krav 26, k a r a k t e r i s e r t v e d at sammensetningen videre omfatter:

(e) inntil omkring 30 vekt% fast fyllstoff på basis av ikke-flyktig materiale.

28.

Metallgjenstanden ifølge krav 27, k a r a k t e r i s e r t v e d at sammensetningen er selv-tverrbindende og er fri for en fenolharpiks, en aminoplast, et anhydrid, en karbodiimidforbindelse, en melaminharpiks, en ureaharpiks, en
5 ureaformaldehydforbindelse og blandinger herav.