

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5752784号  
(P5752784)

(45) 発行日 平成27年7月22日 (2015. 7. 22)

(24) 登録日 平成27年5月29日 (2015. 5. 29)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C09D 171/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 171/00	
<b>B65D 23/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B65D 23/08	B
<b>C08G 59/62</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G 59/62	

請求項の数 10 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2013-505191 (P2013-505191)	(73) 特許権者	503026211
(86) (22) 出願日	平成23年4月15日 (2011. 4. 15)		ヴァルスパー・ソーシング・インコーポレ ーテッド
(65) 公表番号	特表2013-529226 (P2013-529226A)		アメリカ合衆国ミネソタ州55440-1 461, ミネアポリス, サード・アベニュー ・サウス 901 ビー・オー・ボック ス 1461
(43) 公表日	平成25年7月18日 (2013. 7. 18)	(74) 代理人	100140109
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/032738		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開番号	W02011/130671	(74) 代理人	100075270
(87) 国際公開日	平成23年10月20日 (2011.10.20)		弁理士 小林 泰
審査請求日	平成26年3月18日 (2014. 3. 18)	(74) 代理人	100096013
(31) 優先権主張番号	61/333, 133		弁理士 富田 博行
(32) 優先日	平成22年5月10日 (2010. 5. 10)	(74) 代理人	100092967
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 星野 修
(31) 優先権主張番号	61/324, 997		
(32) 優先日	平成22年4月16日 (2010. 4. 16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パッケージ物品用のコーティング組成物及びコーティング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

食品若しくは飲料の容器又はこれらの一部の金属基材と、  
前記金属基材の主表面の少なくとも一部の上に塗布されたコーティングとを含む物品で  
あって、前記コーティングが、

次の式 I : - O - A r - ( R<sub>n</sub> - A r )<sub>n</sub> - O -

(式中、それぞれの A r は、独立にアリール又はヘテロアリール基であり、

それぞれの n は独立に 0 又は 1 であり、

R は、存在する場合には、二価の有機基であり、そして

前記 2 つの酸素原子はそれぞれエーテル酸素である) の 1 つ以上のセグメントを有し、  
少なくとも 70 のガラス転移温度 ( T g ) を示す膜形成量のポリエーテルポリマーを  
含み、そして、

前記ポリエーテルポリマーの骨格鎖が - C H<sub>2</sub> - C H ( O H ) - C H<sub>2</sub> - セグメントを  
含み、前記ポリエーテルポリマーの数平均分子量が少なくとも 2 , 0 0 0 であり、

前記コーティング組成物が、少なくともビスフェノール A 及びビスフェノール A のジグ  
リシジルエーテルを実質的に含まない、

上記物品。

【請求項 2】

前記ポリエーテルポリマーが 70 ~ 150 の T g を示す、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】

前記ポリエーテルポリマーが 80 ~ 110 の Tg を示す、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 4】

アリール又はヘテロアリール基が、前記ポリマーの重量に対してポリマー中に存在するアリール及びヘテロアリール基の総重量に基づいてポリエーテルポリマーの少なくとも 20 重量パーセントを構成する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の物品。

【請求項 5】

前記ポリエーテルポリマーが、ポリエポキシド及び多価フェノールを含む成分の反応生成物である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の物品。

【請求項 6】

前記ポリエポキシド及び前記多価フェノールのそれぞれがアリール又はヘテロアリール基を独立に含む、請求項 5 に記載の物品。

10

【請求項 7】

R が、存在する場合には、

- C ( C H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - 以外の二価の基である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の物品。

【請求項 8】

n が 1 であり、R が 2 つの Ar 基を接続する骨格鎖セグメント中に四級炭素原子を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の物品。

【請求項 9】

R が少なくとも 1 つの環式基を含む、請求項 8 に記載の物品。

【請求項 10】

20

次の式 I : - O - A r - ( R <sub>n</sub> - A r ) <sub>n</sub> - O -

( 式中、

それぞれの Ar は、独立にアリール又はヘテロアリール基であり、

それぞれの n は独立に 0 又は 1 であり、

R は、存在する場合には、二価の有機基であり、そして

前記 2 つの酸素原子はそれぞれエーテル酸素である) の 1 つ以上のセグメントを有し、少なくとも 70 のガラス転移温度 ( T g ) 及び少なくとも 2 , 0 0 0 の数平均分子量を示し、前記ポリエーテルポリマーの骨格鎖が - C H <sub>2</sub> - C H ( O H ) - C H <sub>2</sub> - セグメントを含む、膜形成量のポリエーテルポリマー及び

液体キャリアを含む、コーティング組成物であって、

30

前記コーティング組成物が、少なくともビスフェノール A 及びビスフェノール A のジグリシジルエーテルを実質的に含まない、

コーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

( 関連出願の相互参照 )

本出願は、それぞれが、参照により全体として本明細書に組み込まれている、2010 年 4 月 16 日に出願され、「COATING COMPOSITIONS FOR CONTAINERS AND METHODS OF COATING」と題された、米国特許仮出願第 61 / 324 , 997 号、2010 年 5 月 10 日に出願され、「COATING COMPOSITIONS FOR CONTAINERS AND METHODS OF COATING」と題された、米国特許仮出願第 61 / 333 , 133 号の利益を主張する。

40

【背景技術】

【0002】

コーティングを金属に塗布することによって腐食を遅延又は防止することはすでに確立されている。このことは、金属製の食品及び飲料缶などのパッケージング容器の分野で特に当てはまる。コーティングは、典型的には、このような容器の内部に塗布されて、内容物が金属が容器に接触するのを防止する。金属とパッケージされた製品との接触は、金属

50

容器の腐食を生じる恐れがあり、パッケージされた製品を汚染する可能性がある。このことは、容器の内容物が化学的に浸蝕性である場合に特に当てはまる。保護コーティングも、食品及び飲料容器の内部に塗布されて、食物製品の充填線と容器の蓋との間の容器のヘッドスペース中の腐食を防止する。

#### 【 0 0 0 3 】

パッケージ用コーティングは、好ましくは基材に高速塗布可能であり、硬化時には必要な性質を提供して、この要求の厳しい最終使用において機能しなければならない。例えば、このコーティングは、好ましくは食品との接触に対して安全でなければならず、パッケージされた食品又は飲料製品の味に悪影響を与えてはならず、基材に対して優れた接着性を有し、汚れ及び「ポッピング」、「白化」及び/又は「発泡」などの他のコーティング欠陥に対する耐性を有し、そして厳しい環境に曝される場合でも長期間にわたって劣化への耐久性を示さなければならない。加えて、このコーティングは、一般に、容器加工時に好適な膜の一体性を維持し、容器が製品のパッケージング時に受ける処理条件に耐える能力がなければならない。

10

#### 【 0 0 0 4 】

ポリ塩化ビニル系コーティング及びビスフェノール A (「BPA」) を組み入れたエポキシ系コーティングを含む、様々なコーティングが内部保護缶コーティングとして使用されてきた。しかしながら、これらのコーティングの各タイプは、潜在的な欠点を有する。例えば、ポリ塩化ビニル又は関連するハロゲン含有ビニルポリマーを含有する材料のリサイクルは問題である可能性がある。一部には食品と接触するエポキシコーティングの配合に通常使用される特定の BPA 系化合物を低減又は削除したいという欲求も存在する。

20

#### 【 発明の概要 】

#### 【 発明が解決しようとする課題 】

#### 【 0 0 0 5 】

市場で必要とされているものは、例えば、パッケージ用コーティングなどのコーティングで使用するための改善されたバインダーシステムである。

#### 【 課題を解決するための手段 】

#### 【 0 0 0 6 】

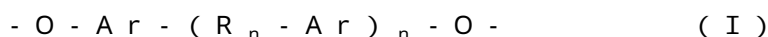
本発明は、パッケージング物品の金属基材を含む様々な基材のコーティングにおいて有用なコーティング組成物を提供する。好ましい実施形態では、このコーティング組成物は、食品又は飲料容器、又はこれらの一部の 1 つ以上の、内部の食品との接触表面を含む外部又は内部表面をコーティングするのに有用である。

30

#### 【 0 0 0 7 】

好ましい実施形態では、このコーティング組成物は、有効な量 (例えば、膜形成量) のポリマー、好ましくは、ビスフェノール A (「BPA」) 又は BPA のジグリシジルエーテル (「BADGE」) から誘導される構造単位を含まないポリエーテルポリマーを含む。特定の好ましい実施形態では、このポリマーは、(i) 少なくとも 70、及びより好ましくは 70 ~ 150 のガラス転移温度 (「Tg」) を示し、そして/又は (ii) 少なくとも 1 つ及びより好ましくは複数の多環式基を含む。一部の実施形態では、このポリマーは、少なくとも 70 の Tg を示し、1 つ以上の多環式基を含む。加えて、このポリマーは、好ましくは、下記の式 I :

40



(式中、それぞれの Ar は、独立にアリーール又はヘテロアリーール基 (典型的には二価のアリーレン又はヘテロアリーレン基) であり、それぞれの n は独立に 0 又は 1 であり、R は、存在する場合には、二価の有機基であり、そして式 I に示されている 2 個の酸素原子は好ましくはそれぞれエーテル酸素である) の 1 つ以上のセグメントを有する。

#### 【 0 0 0 8 】

一部の実施形態では、このコーティング組成物が、食品又は飲料容器の外側表面上での使用を意図されているか、又は化学的に浸蝕性でない食品又は飲料製品のパッケージでの使用を意図されている場合には、このポリエーテルポリマーは、70 未満の Tg を示し

50

てもよい。

【0009】

式I中のRは、存在する場合には、ポリマーに対する特定の要求によって、変わることができる。一部の実施形態では、Rは、好ましくは $-C(CH_3)_2-$ 以外の基である。一部の実施形態では、Rは、所望により環式基中に存在してもよい1つ以上の四級炭素原子を含む。このような一実施形態では、Rは、環式基、より好ましくは6員の炭素環（例えば、好ましくは二価である、置換又は非置換シクロヘキサン基）、更により好ましくは環の炭素原子がAr基対を連結する鎖中に存在する四級炭素原子である、6員の炭素環を含む。一部の実施形態では（例えば、式Iのセグメントが、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチル-シクロヘキサン、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、又はこれらの置換変異体から誘導される場合）、環式基の四級炭素原子はそれぞれのAr基の炭素原子に直接に結合してもよい。

10

【0010】

好ましい実施形態では、このポリマーは、好ましくはオキシランから誘導される、二級ヒドロキシル基、より好ましくは1つ以上の $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ セグメントを含む。

【0011】

本発明のコーティング組成物は、好ましくは少なくとも膜形成量の本明細書に記載のポリマーを含み、所望により、例えば、任意のキャリア及び/又は任意の架橋剤などの追加の成分を含んでもよい。所望ならば、このポリマー及びコーティング組成物は、食品と接触するパッケージングコーティングとしての使用に好適なように配合可能である。このコーティング組成物は、食品又は飲料パッケージングコーティング業界の外側で様々なコーティング最終使用において有用性を有し得るとも考えられる。

20

【0012】

一実施形態では、本発明は、食品と接触する表面の少なくとも一部が本明細書に記載のコーティング組成物によりコーティングされている、食品と接触する表面を含む容器を提供する。

【0013】

一実施形態では、食品と接触する表面を有する基材を含む容器を作製する方法が提供される。この方法は、好ましくは液体キャリアを含む、本明細書に記載のコーティング組成物を準備する工程と、基材を容器に成形する前又は後に、このコーティング組成物を基材の食品と接触する表面の少なくとも一部に塗布する工程とを含む。典型的には、この基材は金属基材である。

30

【0014】

一実施形態では、本明細書に記載のコーティング組成物を金属基材に塗布し（例えば、この組成物を平面コイル又はシートの形の金属基材に塗布し）、組成物を硬化させ、そして基材を食品又は飲料缶又はこれらの一部に成形することを含む、食品又は飲料缶又はこれらの一部を成形する方法が提供される。

【0015】

特定の実施形態では、基材を物品に成形することは、基材を缶端又は缶胴に成形することを含む。特定の実施形態では、この物品は、ツーピース絞り加工食品缶、スリーピース食品缶、食品缶端、食品又は飲料容器用クロージュア、絞りしごき加工食品又は飲料缶、飲料缶端などである。好適な金属基材としては、例えばスチール又はアルミニウムが挙げられる。

40

【0016】

特定の実施形態では、コーティング組成物は、易動性及び/又は結合BPA及びBADGEを実質的に含まない。より好ましくは、コーティング組成物は、BPA及びBADGEを全く含まない。

【0017】

本発明の上記の「課題を解決するための手段」は、本発明が開示する各実施形態又はあ

50

らゆる実施例を説明することを意図したものではない。以下の説明は、実例となる実施形態をより詳細に例示するものである。本明細書にわたっていくつかの箇所で、実施例の一覧を通してガイダンスを提供するが、実施例は様々な組合せにおいて使用できる。それぞれの場合において記載される一覧はあくまで代表的な群として与えられるものであって、排他的な羅列として解釈されるべきものではない。

**【 0 0 1 8 】**

## 定義

本明細書で使用する時、用語「有機基」は、脂肪族基、環式基、又は脂肪族と環式基との組み合わせ（例えば、アルカシル及びアラルキル基）として分類される、置換又は非置換の炭化水素基（酸素、窒素、硫黄及びケイ素などの炭素及び水素以外の任意の元素を有する）を意味する。

10

**【 0 0 1 9 】**

本発明の化合物の有機基上において、置換が予想される。本明細書全体で使用される所定の用語の説明及び引用を簡略化するために、用語「基」及び「部分」は、置換され得る、又は置換されていてもよい化学種と、このように置換され得ない、又は置換されていなくてもよい化学種とを区別するために使用される。したがって、化学置換基の記載に用語「基」が使用されている場合、記載された化学物質は、非置換基と、例えば、鎖中に（アルコキシ基中などに）O、N、Si又はS原子を有する基、並びにカルボニル基又は他の従来の置換とを含む。用語「部分」を化学化合物又は置換基を説明するために使用するとき、非置換化学物質だけを包含することを意図する。例えば、語句「アルキル基」は、純粋な開放鎖からなる飽和の炭化水素基である、例えば、メチル、エチル、プロピル、t-ブチル及び同様物などのアルキル置換基のみでなく、ヒドロキシ、アルコキシ、アルキルスルホニル、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アミノ、カルボキシル等の当技術分野にて公知の更なる置換基を支持するアルキル置換基も含むように意図されている。したがって、「アルキル基」は、エーテル基、ハロアルキル、ニトロアルキル、カルボキシアルキル、ヒドロキシアルキル、スルホアルキルなどを含む。一方、語句「アルキル部分」は、メチル、エチル、プロピル、t-ブチル及び同様物などの、純粋な解放した鎖からなる飽和の炭化水素基アルキル置換基のみを含むように限定される。本明細書で使用する時、用語「基」は、特定の部分の詳述、並びに部分を含むより広い部類の置換及び非置換構造体の詳述であるように意図される。

20

30

**【 0 0 2 0 】**

用語「環式基」は、脂環式基又は芳香族基として分類され、これらの両方ともヘテロ原子を含んでもよい、閉鎖有機環である、炭化水素基を意味する。

用語「脂環式基」は、脂肪族基の性質と類似した性質を有する環状有機基を意味する。

**【 0 0 2 1 】**

用語「多環式」は、基の文脈で使用されるとき、1つ以上の原子（及びより典型的には2つ以上の原子）が少なくとも2つの環式基の両方の環中に存在する少なくとも2つの環式基を含む有機基を指す。したがって、例えば、単一のメチレン基により連結された2つのシクロヘキサン基からなる基は、多環式基でない。

**【 0 0 2 2 】**

用語「三環式」基は、それぞれの環式基の環が、他の環式基の環の一方又は両方と1つ以上の原子を共有する3つの環式基を含む多環式基を指す。

40

用語「Ar」は、二価アリーール基（すなわち、アリーレン基）を指し、これは、フェニレン、ナフチレン、ピフェニレン、フルオレニレン及びインデニルのような閉じた芳香環又は環系、並びにヘテロアリーレン基（すなわち、環内の1つ以上の原子が炭素以外の元素（例えば、窒素、酸素、硫黄など）である閉じた芳香族又は芳香族様環の炭化水素又は環系）を指す。適切なヘテロアリーール基は、フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、イソキノリニル、インドリル、イソインドリル、トリアゾリル、ピロリル、テトラゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、カルバゾリル、ベンゾオキサゾリル、ピリミジニル、ベンゾイミダゾリル、キ

50

ノキサリニル、ベンゾチアゾリル、ナフチリジニル、イソオキサゾリル、イソチアゾリル、プリニル、キナゾリニル、ピラジニル、1-オキシドピリジル、ピリダジニル、トリアジニル、テトラジニル、オキサジアゾリル、チアジアゾリルなどを含む。これらの基が二価の場合、それらは一般に、「アリレン」又は「ヘテロアリーレン」基（例えば、フリレン、ピリジレンなど）と称される。

【0023】

同じであっても異なってもよい基は、「独立して」であると称される。

用語「多価フェノール」は、本明細書で使用するとき、1つ以上のアリール又はヘテロアリール基、より典型的には1つ以上のフェニレン基の1つ以上の環にそれぞれ結合した少なくとも2つの合計のヒドロキシル基を有する、任意の化合物を幅広く参照する。したがって、例えば、ヒドロキノン及び4,4'-ビフェノールは両方とも多価フェノールと考えられる。本明細書で使用するとき、他の大きさの環を有するアリール又はヘテロアリール基を使用してもよいと考えられるが、多価フェノールは、典型的には、アリール環中に6個の炭素原子を有する。

10

【0024】

用語「フェニレン」は、本明細書で使用するとき、任意の置換基（例えば、水素原子、ハロゲン、炭化水素基、酸素原子、ヒドロキシル基などを含む）を有することができる、6個の炭素原子アリール環（例えば、ベンゼン基中のように）を指す。したがって、例えば、次のアリール基はそれぞれフェニレン環である： $-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_3(CH_3)-$ 、及び $-C_6H(CH_3)_2Cl-$ 。加えて、例えば、ナフタレン基のアリール環のそれぞれはフェニレン環である。

20

【0025】

特定の易動性化合物を「実質的に含まない」という用語は、列挙したポリマー及び/又は組成物が、100パーセント未満の詳述した易動性化合物を含有するということを意味する。特定の易動性化合物を「本質的に含まない」という用語は、列挙したポリマー及び/又は組成物が、5パーセント未満の詳述した易動性化合物を含有するということを意味する。特定の易動性化合物を「完全に含まない」という用語は、列挙したポリマー及び/又は組成物が、20パーセント未満の詳述した易動性化合物を含有するということを意味する。

【0026】

用語「易動性」は、最終使用により依存して、一部の規定された条件組に対してコーティング（典型的には約 $1\text{ mg/cm}^2$  ( $6.5\text{ mg/in}^2$ ) 厚)を試験媒体に暴露したとき、硬化したコーティングからこの化合物が抽出可能であるということの意味する。これらの試験条件の例は、硬化したコーティングをHPLCグレードのアセトニトリルに25で24時間暴露することである。前述の語句を用語「易動性」無しで使用する場合（例えば、「BPAを実質的に含まない」）、列挙ポリマー及び/又は組成物は、前述の量未満の化合物を含有し、この化合物は、このコーティング中で易動性であるか、又はこのコーティングの構成成分に結合されている。

30

【0027】

用語「架橋剤」は、ポリマーとの間又は同一のポリマーの異なる領域の間で共有結合を形成する能力のある分子を指す。

40

用語「上」は、表面又は基材上に塗布したコーティングの文脈で使用される場合には、表面又は基材に直接又は間接に塗布したコーティングの両方を含む。したがって、例えば、基材に重なるプライマー層に塗布されるコーティングは、基材上に塗布されるコーティングを構成する。

【0028】

特記しない限り、用語「ポリマー」は、ホモポリマー及びコポリマーの両方（すなわち、2つ以上の異なるモノマーのポリマー）を含む。同じように、特記しない限り、「ポリエーテル」などのポリマー類を表示する用語の使用は、ホモポリマー及びコポリマーの両方（例えば、ポリエーテル-エステルポリマー）を含むように意図されている。

50

## 【 0 0 2 9 】

用語「含む」及びその変化形は、これらの用語が説明文及び「特許請求の範囲」において用いられている場合には限定的な意味を有するものではない。

用語「好ましい」及び「好ましくは」は、所定の状況下で所定の利益を提供し得る、本発明の実施形態を指す。しかしながら、同じ、又は他の状況下において他の実施形態が好ましい場合もある。更に、1つ以上の好ましい実施形態の引用は、他の実施形態が有用ではないことを示唆するものではなく、他の実施形態を本発明の範囲から除外することを目的とするものではない。

## 【 0 0 3 0 】

本明細書で使用するところの「a」、「an」、「the」、「少なくとも1つの」及び「1つ以上の」は、互換可能に使用される。したがって、例えば、ポリエーテルを含むコーティング組成物は、コーティング組成物が「1つ以上の」ポリエーテルを含むことを意味すると解釈可能である。

10

## 【 0 0 3 1 】

また、本明細書における端点による数の範囲の記載には、その範囲に含まれるすべての数が含まれる（例えば、1～5には、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5、などが含まれる）。更に、範囲の開示は、より広い範囲内に含まれるすべての部分範囲を含む（例えば、1～5は、1～4、1.5～4.5、1～2などを開示する）。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 3 2 】

本発明は、好ましくは(i)少なくとも70のTgを示し、そして/又は(ii)1つ以上の多環式基を有するポリマーを提供する。好ましい実施形態では、このポリマーはポリエーテルポリマーである。便宜上、本発明のポリマーは、以下ポリエーテルポリマーと呼ぶことにする。

20

## 【 0 0 3 3 】

このポリエーテルポリマーは、多くの異なる最終使用において有用性を有し得る。好ましい実施形態では、このポリエーテルポリマーは、コーティング組成物用のバインダーポリマーとして特に有用である。したがって、別の態様では、本発明は、好ましくは少なくとも膜形成量のポリマーを含むコーティング組成物を提供する。いかなる好適な硬化機構を使用してもよいが、熱硬化型コーティング組成物が好ましい。好ましいコーティング組成物は、1つ以上の液体キャリアを含み、水系及び/又は溶剤系コーティング組成物である。液体キャリアを含むコーティング組成物が本発明では好ましいが、このポリエーテルポリマーは、例えば粉末コーティングなどの他のコーティング塗布技術において有用性を有し得ると考えられる。

30

## 【 0 0 3 4 】

好ましい実施形態では、本発明のコーティング組成物は、接着性パッケージングコーティング、より好ましくは、食品又は飲料容器の内部及び/又は外部表面上のコーティングとして好適である。したがって、特定の好ましい実施形態では、このコーティング組成物は、内部の食品と接触するコーティングとしての使用に好適である。例えば、金属製定量吸入器缶の内部表面上などの薬物と接触するパッケージング用途でこのコーティング組成物を使用することも当然本発明の範囲内である。

40

## 【 0 0 3 5 】

好ましい実施形態では、このポリエーテルポリマーは、好ましくはこのポリマーの骨格に結合した1つ以上の二級ヒドロキシル基、より好ましくは複数のこのような基を含む。好ましい実施形態では、この骨格は、好ましくはオキシラン基から誘導される、1つ以上の-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-セグメントを含む。例えば、このようなセグメントは、オキシラン基及びヒドロキシル基（より好ましくは、多価フェノールのヒドロキシル基）の反応を経由して形成され得る。

## 【 0 0 3 6 】

所望ならば、ポリエーテルポリマーの骨格は、例えば、アミド結合、カーボネート結合

50

、エステル結合、ウレア結合、ウレタン結合などのエーテル結合（すなわち、エーテル結合に加えて、又はその代わりに）以外の段階成長又は縮合結合を含んでもよい。一部の実施形態では、この骨格は、エステル及びエーテル結合の両方を含む。

【 0 0 3 7 】

パッケージされた食品又は飲料製品と長期接触した場合の好適な耐食性を含めて、食品と接触するコーティングとしての使用のためのコーティング特性の好適なバランスを示すためには、このポリエーテルポリマーは、好ましくは少なくとも60、より好ましくは少なくとも70、及び更により好ましくは少なくとも80のガラス転移温度（「T<sub>g</sub>」）を示す。好ましい実施形態では、T<sub>g</sub>は、150未満、より好ましくは130未満、更により好ましくは110未満である。いかなる理論によっても拘束されるのを意

10

図するものではないが、このポリマーが、コーティング組成物が高温（例えば、約100又はそれ以上の温度で及び場合によっては大気圧以上の圧力を伴って）でのレトルト処理時、特に化学的により浸蝕性の性状の製品をレトルトする場合に食品又は飲料製品と接触する用途で上述のようなT<sub>g</sub>を示すということは、特に重要であると考えられる。例えば、コーティング組成物が食品又は飲料容器上の外部ニスとしての使用に意図されているような一部の実施形態では、ポリマーのT<sub>g</sub>は上述のもの（例えば、約30と低い）よりも低くともよく、コーティング組成物は最終使用において特性の好適なバランスをなお示し得ると考えられる。

【 0 0 3 8 】

好ましいポリエーテルポリマーは、例えばエポキシ及び/又はヒドロキシル基（例えば、末端アリアル又はヘテロアリアル基に結合したヒドロキシル基）を含む、任意の好適な末端基を含む骨格を含んでもよい。このポリマーは様々な分子量で作製されてもよい。好ましいポリエーテルポリマーは、少なくとも2,000、より好ましくは少なくとも3,000、更により好ましくは少なくとも4,000の数平均分子量（「M<sub>n</sub>」）を有する。このポリマーの分子量は、所望の用途に必要とされるのと同じ量であってもよい。

20

【 0 0 3 9 】

特定の実施形態によって、このポリエーテルポリマーは非晶質又は少なくとも半結晶性であってもよい。

このポリエーテルポリマーは、所望ならば、分岐を含むことができる。しかしながら、好ましい実施形態では、このポリエーテルポリマーは、線状又は実質的に線状ポリマーである。

30

【 0 0 4 0 】

好ましい実施形態では、このポリエーテルポリマーは、複数のアリアル又はヘテロアリアル基を含み、二価のアリアル基が本発明では好ましい。フェニレン基が特に好ましい。アリアル及び/又はヘテロアリアル基が、このポリマー中上記の式Iの1つ以上のセグメント、1つ以上の他のセグメント、又はこれらの組み合わせ中に存在してもよい。一部の実施形態では、このポリマーは、(i) 1つ以上のアリアル又はヘテロアリアル基を有するポリエポキシド、(ii) 1つ以上のアリアル又はヘテロアリアル基を有する多価フェノール、又は(iii) 1つ以上のアリアル又はヘテロアリアル基を有するモノマーの1つ以上を含む成分の反応により形成されてもよい。

40

【 0 0 4 1 】

いかなる理論によっても拘束されるように意図するのではないが、十分な数のアリアル及び/又はヘテロアリアル基をポリエーテルポリマー中に包含させることは、食品と接触するコーティングに対して特に、パッケージ対象の製品がいわゆる「保存が困難な」食品又は飲料製品である場合には、好適なコーティング性能を達成するのに重要なファクターであると考えられる。ザウアクラウトは保存が困難な製品の例である。好ましい実施形態では、アリアル及び/又はヘテロアリアル基は、このポリマーの重量に対するこのポリマー中のアリアル及びヘテロアリアル基の総重量に基づいて、このポリマーの少なくとも20重量パーセント、より好ましくは少なくとも30重量%、及び更により好ましくは少なくとも45重量%を構成する。アリアル/ヘテロアリアル基の上の濃度は特に限定されな

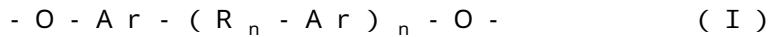
50



いが、好ましくはこのような基の量は、このポリマーのT<sub>g</sub>が前述のT<sub>g</sub>範囲を超えないように設定される。このポリマー中のアリール及び/又はヘテロアリール基の全量は、典型的には、このポリエーテルポリマーの約80重量%未満、より好ましくは約70重量%未満、及び更により好ましくは60重量%未満を構成する。このポリマー中のアリール及び/又はヘテロアリール基の全量は、このポリマーの中に組み込まれたアリール又はヘテロアリール含有モノマーの重量及びアリール又はヘテロアリール基を構成するこのようなモノマーの重量分率を基準として決定可能である。

【0042】

好ましい実施形態では、このポリエーテルポリマーは、下記の式I：



(式中、

- ・それぞれのArは、独立にアリール基(例えば、アリーレン基)又はヘテロアリール基(例えば、ヘテロアリーレン基)であり、
- ・それぞれのnは独立に0又は1であり、
- ・Rは、存在する場合には、二価の有機基であり、但し、特定の実施形態では、Rは好ましくは-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-以外の基であり、そして
- ・式Iに示される2つの酸素原子はそれぞれ好ましくはエーテル酸素である(例えばエステル結合の酸素と相対して)の1つ以上のセグメント(より好ましくは、複数)を含む。

【0043】

式Iでは、それぞれのArは、好ましくは20個未満の炭素原子、より好ましくは11個未満の炭素原子、更により好ましくは8個未満の炭素原子を有する。好ましくは、それぞれのArは、少なくとも4個の炭素原子、より好ましくは少なくとも5個の炭素原子、及び更により好ましくは少なくとも6個の炭素原子を有する。特定の実施形態では、それぞれのArはフェニレン基である。特定の実施形態では、それぞれのArは、式-C<sub>6</sub>(R<sup>1</sup>)<sub>4</sub>-のフェニレン基であり、式中、それぞれのR<sup>1</sup>は独立に水素、ハロゲン、又は有機基であり、2つのR<sup>1</sup>基は、連結して、所望により1つ以上のヘテロ原子を含有する有機環を形成することができる。好ましくは、それぞれのR<sup>1</sup>は水素である。

【0044】

式I中のRの分子量は、任意の好適な分子量であってもよい。特定の好ましい実施形態では、Rは、500未満、200未満、150未満、又は100未満の分子量を有する。一部の実施形態では、Rは、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-基の分子量よりも大きい、又は75よりも大きい分子量を有する。

【0045】

一部の実施形態では、式IのRは、1つ以上の環式基(例えば、1つ以上の脂環式(所望によりヘテロ原子を含むことができる)、アリール、及び/又はヘテロアリール基など)を含む。一部のこのような実施形態では、式IのRは、エステル結合又は他の段階成長結合(例えば、縮合結合)の一方又は両方を含まない。一部の実施形態では、Rは、構造-C<sub>6</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>q</sub>- (式中、(i)qは2~10、より典型的には6~10、更により典型的には8~10、及び更により典型的には10であり、そして(i)それぞれのR<sup>2</sup>は独立に水素、ハロゲン、又は有機基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基)であり、2つのR<sup>2</sup>基は連結して、環を形成し得る)の二価の環式基を含む。1つ以上の環式基が、式Iの2つのAr基を接続する鎖中又はこの鎖に結合するペンダント基中に存在することができる。典型的には、2つのAr基を接続する鎖中の原子の全数(鎖に結合するいかなる水素又は置換基原子も数えずに)は、10未満、より典型的には6未満、更により典型的には3未満、及び一部の実施形態では1である。一部の実施形態では、2つのAr基を接続する鎖中の原子のすべては炭素原子である。

【0046】

一部の実施形態では、式IのRは、2つのAr基を接続する鎖中に少なくとも三級炭素原子、及びより好ましくは四級炭素原子である少なくとも1個の炭素原子を含む。一部の

10

20

30

40

50

このような実施形態では、式 I の R は、構造： $-(X)_r-C(R^3)_2-(X)_r-$ （式中、それぞれの X は独立に所望により 1 つ以上のヘテロ原子（例えば、O、N、S、Si）を含むことができる、二価の有機基であり、それぞれの  $R^3$  は独立に水素、ハロゲン、又は有機基であり、そして (i) 少なくとも 1 つの  $R^3$  基（及びより好ましくは両方の  $R^3$  基）は少なくとも 1 個の炭素原子を有する有機基であり、そして (ii) 2 つの  $R^3$  基は連結して、例えば、6 員環（例えば、飽和又は不飽和、より典型的には飽和の 6 員の炭素環）などの環を形成することができる）のセグメントである。このような環基の好ましい例は、置換又は非置換シクロヘキサン基（例えば、 $-C_6(R^2)_{10}-$ （式中、それぞれの  $R^2$  は独立に前述の通りであり、そして 2 つの  $R^2$  基は連結して、環を形成してもよい））である。

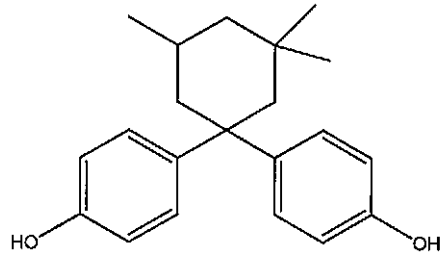
10

## 【0047】

四級炭素原子を有する R と共に式 I のセグメントを形成するための本発明で好ましい材料としては、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチル-シクロヘキサン、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、1,1-ジ(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-シクロヘキサン、1,1-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-シクロヘキサン、これらの置換変異体、及び構造を下記に示すジエポキシドが挙げられる。

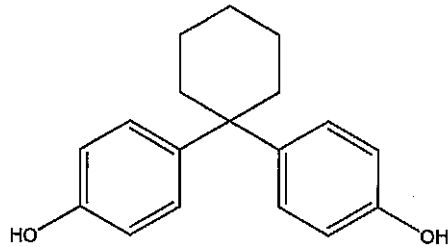
## 【0048】

## 【化1】



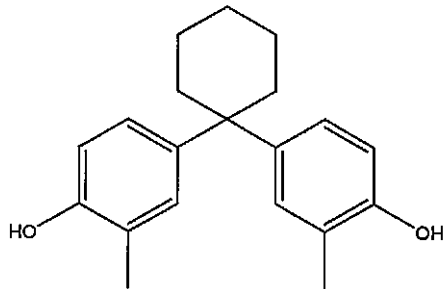
1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン

10



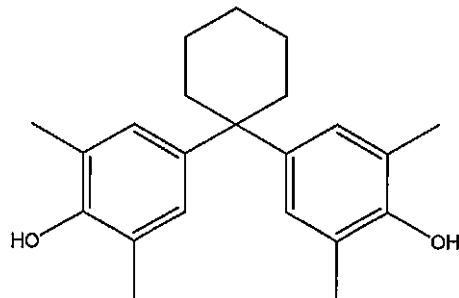
1, 1-ジ (4-ヒドロキシフェニル) -シクロヘキサン

20



1, 1-ジ (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) -シクロヘキサン

30



1, 1-ジ (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -シクロヘキサン

## 【0049】

特定の好ましい実施形態では、このポリエーテルポリマーは、式 I (式中、それぞれの n は 1 であり、R は 1 つ以上の多環式基を含む) の上記のセグメントの 1 つ以上を含む。別の実施形態では、R は多環式基を含まず、1 つ以上の多環式基はポリマー中に存在しないか、又はポリマーの異なるセグメント中に含まれる。

40

## 【0050】

好ましい実施形態では、このポリエーテルポリマーは、好ましくはポリマーの骨格、より好ましくはポリエーテル骨格にわたって分散した、式 I の複数のセグメントを含む。好ましい実施形態では、式 I のセグメントは、ポリマーの全体の構造単位の実質的な部分を構成する。典型的には、式 I のセグメントは、重量パーセントで、このポリマーの少なくとも 10 重量%、好ましくは少なくとも 30 重量%、及び更により好ましくは少なくとも 40 重量%を構成する。ポリエーテルポリマー中の式 I のセグメントの重量パーセントは

50

、特定の場合には上述の量以下であってもよく、そして実質的にそれ以下であることができる。例としては、例えば、このポリマーがアクリル含有コポリマー（例えば、本発明のポリエーテルポリマー上にアクリルをグラフトすることにより形成されるアクリル - ポリエーテルコポリマー）などのコポリマーである場合に起こり得るように、ポリエーテルポリマーが大きな分子量の追加の構成成分を含む場合には、式 I のセグメントの濃度は、上述の範囲外であってもよい。このような実施形態では、このポリマー中に存在する式 I のセグメントの重量パーセントは、ポリマー（例えば、アクリル部分などの非ポリエーテル部分の全重量を考慮せずに）の全ポリエーテル分率に対して式 I のセグメントの重量パーセント基準で上述の通りである。一般に、このポリマーの全ポリエーテル分率は、このポリマーの中に組み込まれたポリエポキシド及び多価フェノール反応試剤（例えば、多価モノフェノール及びノ又はジフェノール）の総重量に基づいて計算可能である。

10

## 【0051】

任意の好適な反応試剤を使用して、ポリエーテルポリマーを形成してもよい。好ましい実施形態では、このポリエーテルポリマーは、ポリエポキシド化合物（すなわち、2つ以上のオキシラン基を有する化合物）及び多価フェノールを含む反応試剤の反応生成物である。このポリエーテルポリマーは、典型的には、1つ以上の二価フェノール化合物と反応させた1つ以上のジエポキシド化合物の反応生成物である。

## 【0052】

ポリエーテルポリマーの形成での使用に好適な二価フェノールの例としては下記の式 I の化合物が挙げられる：

20



式中、Ar、R、及びnは式 I に対して規定されている通りである。したがって、一部の実施形態では、式 I I の化合物を使用して、式 I のセグメントを本発明のポリマーの中に組み込んでよい。式 I I の好適なジヒドロキシフェノールの例としては、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチル - シクロヘキサン、1, 1 - ジ(4 - ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサン、1, 1 - ジ(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - シクロヘキサン、1, 1 - ジ(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - シクロヘキサン、ジヒドロキシナフタレン、4, 4' - ビフェノール、下記の式 I I I のジフェノール化合物、又はこれらの混合物が挙げられる。

30

## 【0053】

本発明のポリエーテルポリマーは、式 I I の化合物の分子量の増大を含む方法により作製可能である。特定の実施形態では、式 I I の化合物をポリエポキシド（より好ましくは、ジエポキシド）と反応させて、分子量を増大させることができる。例えば、式 I I の化合物を非 B P A 系ジエポキシドと反応させて、架橋剤及び添加物と共に剛直なパッケージング用のコーティングに配合可能な、骨格に結合した好ましくは二級ヒドロキシル基を有するポリエーテルポリマーを形成することができる。あるいは、式 I I の化合物をエピクロロヒドリンと反応させて、式 I I の化合物のジエポキシド類似体を形成し、次いで、これを式 I I の他の化合物と反応させて、 $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 -$ セグメントを含むポリマーを形成することができる。例としては、1, 1 - ジ(4 - ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサン（又はこれらの置換変異体）と1, 1 - ジ(4 - ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサン（又はこれらの置換変異体）のジグリシジルエーテルとを反応させることにより、本発明のポリエーテルポリマーを形成することができる。このような反応のための条件は、当業者には既知であるか、又は実施例の部で例示されている標準的な方法を用いて、一般に、実施可能である。

40

## 【0054】

式 I I の化合物のジエポキシド類似体の作製には、任意の好適な方法を使用してもよい。例えば、必要とされる比率の式 I I の化合物（例えば、二価フェノール）及びエピクロロヒドリンをアルカリ性媒体中で反応させることにより、ジエポキシド類似体（例えば、この二価フェノールのジグリシジルエーテル又はエステル）を作製することができる。所

50

望のアルカリ性は、典型的には、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムなどの塩基性物質を、好ましくはエピクロロヒドリンに対して化学量論的に過剰に添加することにより、得られる。この反応は、好ましくは50 ~ 150 の温度で行われる。加熱を典型的には、数時間継続して、反応を完結させ、次いで、生成物を洗浄して、塩及び塩基を除く。このような反応に対する手順は一般に周知であり、例えば、米国特許第2,633,458号で開示されている。

【0055】

本発明で使用されるとき、好ましいジエポキシドは、好ましくは1つ以上のエーテル結合を有するBPAを含まないジエポキシド、及びより好ましくはBPAを含まないジグリシジルエーテル化合物である。BPAを含まないジグリシジルエステル化合物を使用することも本発明の範囲内にある。

10

【0056】

ポリエーテルポリマーの形成での使用に好適なジエポキシドの例は、上記の式IIの化合物のジエポキシド類似体を含む。このような化合物の例としては、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチル-シクロヘキサン、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、1,1-ジ(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-シクロヘキサン、1,1-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-シクロヘキサン、ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ピフェノール、又はこれらの混合物のジグリシジルエステル又はジグリシジルエーテル)、1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル(CHDMDE)、フタルジグリシジルエステル、テレフタルジグリシジルエステル、イソフタルジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタルジグリシジルエステル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、2-メチル-1,3-プロパンジオールジグリシジルエーテル、テトラメチルシクロブタンジオール(例えば、1,3-ジヒドロキシ-2,2,4,4,テトラメチルシクロブタン)ジグリシジルエーテル、トリシクロデカンジメタノールジグリシジルエーテル、下記の式IIIの化合物から誘導されるジエポキシド、下記の式VIの化合物から誘導されるジエポキシド、又はこれらの誘導體又は混合物が挙げられる。

20

【0057】

所望ならば、1つ以上のモノマー及び/又はコオリゴマーを使用される反応試剤に包含させて、本発明のポリマーを生成させてもよい。このような材料の非限定的な例としては、アジピン酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、及びこれらの組み合わせが挙げられる。モノマー及び/又はコオリゴマーをポリエポキシド及び多価フェノールの初期の反応混合物に包含させるか、及び/又は得られるポリエーテルオリゴマー/ポリマーと後で反応させてもよい。本発明で好ましい実施形態では、モノマー及び/又はコオリゴマーは、本発明のポリエーテルポリマーの作製に使用されない。

30

【0058】

ポリエーテルポリマーの分子量の増大は、ジエポキシド(それが式IIのジエポキシド類似体又は別のジエポキシドであれ)と式IIの化合物との反応において触媒を使用することにより促進され得る。本発明のエポキシ材料の分子量の増大において使用可能な典型的な触媒としては、アミン、水酸化物(例えば、水酸化カリウム)、ホスホニウム塩などが挙げられる。本発明で好ましい触媒はホスホニウム触媒である。本発明で有用なホスホニウム触媒は、好ましくは所望の縮合反応の促進に充分な量で存在する。

40

【0059】

あるいは、本発明のエポキシ末端ポリマーを脂肪酸と反応させて、不飽和(例えば、空気酸化可能な)反応性基を有するポリマーを形成させるか、又はアクリル酸又はメタクリル酸と反応させて、フリーラジカル硬化型ポリマーを形成させてもよい。

【0060】

本発明のエポキシ末端ポリマーと好適な二塩基酸(アジピン酸などの)とを反応させることによってこのポリマーの分子量の増大を促進してもよい。

食品と接触するコーティング又は良好な耐食性が所望される他の用途(例えば、定量吸

50

入器容器の内部で使用されるような特定の薬剤と接触するコーティング)での使用を意図する場合には、式 I I のジエポキシド及び化合物は、得られるポリマーが本明細書に前述の好ましい範囲の 1 つのうちの T g を呈するように、好ましくは選択される。

【 0 0 6 1 】

下記の表 1 は、ジエポキシド及び二価フェノールの表示された組み合わせから作製された、ポリエーテルポリマーの T g の測定値を含む。このポリマーのそれぞれは、3,000 ~ 6,000 の数平均分子量(「Mn」)を有するものであった。この T g 値は、試験方法の項で開示されている方法を用い D S C により測定された。表 1 には B P A 及び B A D G E から作製されるポリエーテルポリマーを比較目的のために含める。前述のように、本発明の好ましいポリマーは、B P A 又は B A D G E から誘導されたものでない。表 1 の好ましいポリマーは、少なくとも 70 の T g を示す B P A 及び B A D G E を含まないものを含む。

【 0 0 6 2 】

【表 1】

表 1

Tg(°C)	レゾルシノール	4,4'- ビフェノール	BPA	1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル)- 3,3,5-トリメチル- シクロヘキサン	1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)- シクロヘキサン	1,5-ジヒドロキシ- ナフタレン	9-フルオレン- ビスフェノール
NPGDGE	8	9	16	--	25	32	59
CHDMDGE	19	30	31	60	38	41	72
RDGE	--	63	65	98	74/80*	86	110
BADGE	74	87	78	--	85	96	106

\* 2つの異なる試料を試験した。

\*\* NPDGEはネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルであり、CHDMDGEはシクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテルであり、RDGEはレゾルシノールジグリシジルエーテルであり、そしてBADGEはビスフェノールAジグリシジルエーテルである。

表 1 には示さないが、表 1 のそれに類似の分子量を有するポリエーテルポリマーを 1, 1 - ジ ( 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル ) - シクロヘキサン及び 4, 4' - ブチリデンビス ( 6 - t - ブチル - 3 - メチルフェノール ) ジグリシジルエーテルから作製した。得られるポリマーは 72 の T g を示した。

【 0 0 6 4 】

前述のように、一部の実施形態では、この骨格はエステル及びエーテル結合の両方を含む。一部のこのような実施形態では、このポリエーテルポリマーは、式 I の 1 つ以上のセグメントを含む。式中、R は  $-R^5_t - C(O) - O - R^4 - O - C(O) - R^5_t -$  セグメントであり、 $R^4$  は二価の有機基であり、それぞれの  $R^5$  は、存在する場合には、独立に二価の有機基であり、そしてそれぞれの t は独立に 0 又は 1 である。このような一実施形態では、 $R^4$  は、例えば、二価の多環式基、二価のアリール又はヘテロアリーレン基 ( 例えば、置換又は非置換フェニレン基 ) 又は二価の脂環式基 ( 例えば、置換又は非置換の、シクロヘキサン又はシクロヘキセン基 ) などの少なくとも 1 つの二価の環式基を含む。このようなセグメントをこのポリエーテルポリマーの中に組み込むためのエステル結合及び材料を含有する好適なセグメントの更なる議論は、米国特許第 7, 9 1 0, 1 7 0 号に提供されている。

10

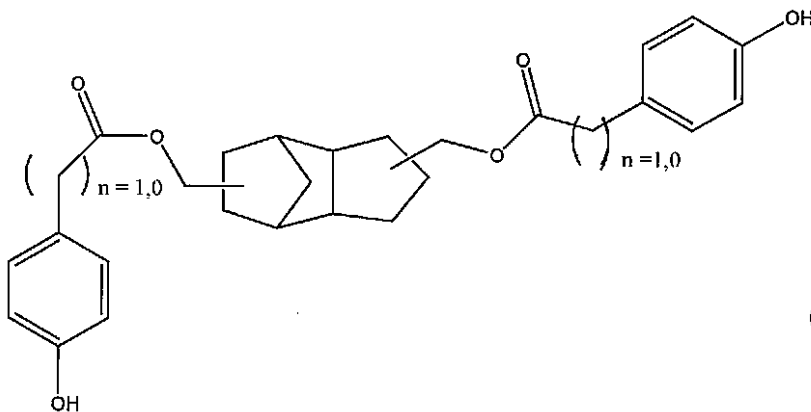
【 0 0 6 5 】

$R^4$  中に多環式基を有する  $-R^5_t - C(O) - O - R^4 - O - C(O) - R^5_t -$  セグメントを含む式 I のセグメントを形成するための好適な材料の例は、下記の式 I I I の化合物、又はこれらのジエポキシド類似体である。

20

【 0 0 6 6 】

【 化 2 】



30

【 0 0 6 7 】

一実施形態では、式 I I I の化合物は、ヒドロキシル基及びヒドロキシル反応性基 ( 例えば、カルボキシル基 ) を有する 2 モルのフェノール含有化合物と 1 モルの多環式基を含むジオール化合物とを反応させることにより形成される。このような一例は、2 モルの 4 - ヒドロキシフェニル酢酸 ( H P A A ) と 1 モルのトリシクロデカンジメタノール ( T C D M ) との反応生成物であり、これは式 I I I の構造を有する反応生成物を生じる。

【 0 0 6 8 】

一部の実施形態では、1 つ以上の多環式基をこのポリエーテルポリマーの骨格中に含めることは有利であることもある。一部のこのような実施形態では、1 つ以上の多環式基は式 I の R 中にもたらされる。この多環式基は、任意の好適な有機多環式基であることができる。例えば、この多環式基は、飽和又は不飽和の、二環式基、三環式基、又は 4 つ以上の融合環からなる多環式基であってもよい。好ましい多環式基は二環式基及び三環式基を含む。この多環式基の環は 1 つ以上のヘテロ原子 ( 例えば、N、S、O、Si など ) を含むことができると考えられるが、この環の原子は、典型的には、炭素原子である。一部の実施形態では、この多環式基は、( i ) 1 つ以上の原子及び ( i i ) ブリッジヘッド原子の両方が少なくとも 2 つの環により共有されている、ブリッジヘッド原子との間に配置された、1 つ以上の原子 ( 典型的には、1 つ以上の炭素原子 ) を有する少なくとも 1 つのブ

40

50



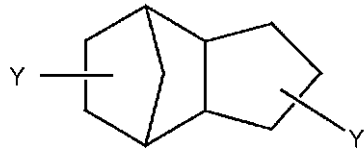
リッジを含む。したがって、例えば、ビシクロ[4.4.0]デカンはこのようなブリッジを含まないが、ノルボルナンはこのようなブリッジを含む。

【0069】

好適な多環式基の一部の非限定的な例を下記に示す。

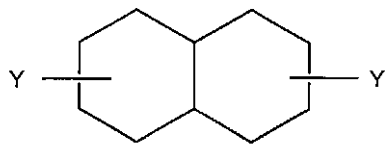
【0070】

【化3】

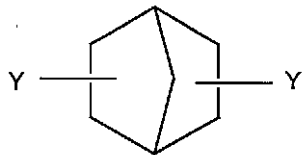


トリシクロデカン

10

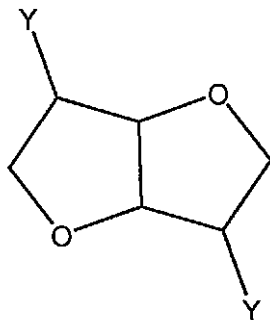


ビシクロ[4.4.0]デカン



ノルボルナン

20



イソソルビド

30

【0071】

上記の多環式基は、それぞれ「Y」は多環式基（示されているイソソルビド基を例外として）の任意の好適な原子に結合することができる、このポリマーの別の部分を独立に表し、1つのYが末端基であってもよい、ポリマー（例えば、二価の骨格単位）の二価の単位としてそれぞれ表される。

40

【0072】

例えば、これらの置換変異体又はこれらの不飽和変異体などの上記の多環式構造体のいずれかの変異体を使用してもよいとも考えられる。ノルボルナン基の不飽和変異体の例はノルボルネン基である。本発明のポリマーでの使用に好適な多環式基の追加の例は、2010年4月9日に出願され、「Polymer Having Unsaturated Cycloaliphatic Functionality and Coating Compositions Formed Therefrom」と題された、PCT出願No. PCT/US2010/0030584、及び2010年4月9日に出願され、「Polyester Coating Composition」と題された、PCT出願No. PCT/US2010/0030576に提供されている。

50

## 【0073】

一部の実施形態では、このポリマーは、少なくとも二環式、より好ましくは二環式であり、そして下記の表現(IV)のIUPAC(国際純正・応用化学連合)命名法により表される、不飽和構造を含む1つ以上の多環式基を含んでもよい。

## 【0074】

ビシクロ[x・y・z]アルケン (IV)

表現(IV)中、

- ・ xは2以上の値を有する整数であり、
- ・ yは1以上の値を有する整数であり、
- ・ zは0以上の値を有する整数であり、そして
- ・ 用語「アルケン」は、与えられた二環式分子に対するIUPAC命名法表示(例えば、ヘキセン、ヘプテン、ヘプタジエン、オクテンなど)を指し、二環式基は1つ以上の二重結合(より典型的には、1つ以上の炭素-炭素二重結合)を含む。

10

## 【0075】

しかるべき好ましい実施形態では、表現(IV)中のzは1以上である。言い換えれば、このような二環式基は、少なくとも1つの原子(典型的には、1つ以上の炭素原子)が1対のブリッジヘッド原子の間に介在され、少なくとも1つの原子が少なくとも2つの環により共有されているブリッジを含む。例としては、ビシクロ[4・4・0]デカンはこのようなブリッジを含まない。

## 【0076】

特定の好ましい実施形態では、xは2又は3(より好ましくは2)の値を有し、y及びzはそれぞれ独立して1又は2の値を有する。

式(IV)により表される二環式構造体は、1つ以上の炭素-炭素二重結合(例えば、1、2、3など)を含む。式(IV)により表されるいくつかの好適な不飽和二環式基の非限定的な例としては、ビシクロ[2・1・1]ヘキセン、ビシクロ[2・2・1]ヘプテン(すなわち、ノルボルネン)、ビシクロ[2・2・2]オクテン、ビシクロ[2・2・1]ヘプタジエン及びビシクロ[2・2・2]オクタジエンが挙げられる。

20

## 【0077】

式(IV)により表される二環式基は、1つ以上のヘテロ原子(例えば、窒素、酸素、硫黄など)を含有してもよく、1つ以上の追加置換基を含有するように置換してもよいと考えられる。例えば、1つ以上の環式基(例えば、ペンダント環式基及び二環式基の環に縮合する環式基を含む)又はアクリル基が、式(IV)により表される二環式基に結合されていてよい。したがって、例えば、一部の実施形態では、式(IV)の二環式基が、三環式又はそれ以上の基中に存在してもよい。

30

## 【0078】

一部の実施形態では、式(IV)の二環式基の一部又は全部が飽和していてもよい。飽和した二環体の非限定的な例としては、例えば、ビシクロ[2・1・1]ヘキサン、ビシクロ[2・2・1]ヘプタン、ビシクロ[2・2・2]オクタン、及びビシクロ[3・2・1]オクタン、ビシクロ[4・3・2]ウンデカン、ビシクロ[5・2・0]ノナンなどの式(IV)(すなわち、前述のx、y、及びzのビシクロ[x・y・z]アルカン)により表される構造体の飽和同族体が挙げられる。

40

## 【0079】

上述のように、一部の実施形態では、このポリエーテルポリマーは、少なくとも1つの多環式基又は複数の多環式基(例えば、2、3、4、5、10など)を含む。このポリマー中の多環式基の数を評価するための1つの有用な尺度は、このポリマー全重量に対する多環式基の重量パーセントである。特定の実施形態では、多環式基は、このポリエーテルポリマーの少なくとも約5重量%、少なくとも約15重量%、又は少なくとも約25重量%を構成する。上端が特に限定されるのではないが、一部の実施形態では、多環式基は、このポリエーテルポリマーの約75重量%未満、約50重量%未満、又は約35重量%未満を構成する。多環式基の重量パーセントを解釈するときには、多環式基の重

50

量の直接測定が可能でないかもしれないために、注意を払わなければならない。したがって、このポリマー中に存在する多環式基の全量を、このポリマー中に組み込まれる多環含有モノマーの重量及び多環式基を構成するこのようなモノマーの重量分率に基づいて理論計算により求めることが必要であり得る。

【 0 0 8 0 】

存在する場合には、1つ以上の多環式基をこのポリマーの構造（例えば、骨格及び／又はペンダント位置）内の任意の位置に配置することができる。

任意の好適な反応試剤又は反応試剤の組み合わせを用いて、任意の多環式基をこのポリエーテルポリマーの中に組み込むことができる。例えば、多環含有ポリエポキシド及び／又は多価フェノール化合物を用いて、この多環式基をこのポリマーの中に組み込むことができる。例えば、好ましくはフェノールヒドロキシル基及び／又はオキシラン基と反応して、共有結合を形成することができる少なくとも2つの官能基を有する多環式モノマーなどの1つ以上の他の多環式反応試剤を使用してもよいとも考えられる。

10

【 0 0 8 1 】

前述のように、一部の実施形態では、式 I 及び／又は I I の R は、1つ以上の多環式基を含む。一部のこのような実施形態では、R は、構造 - R<sup>6</sup> - Y - R<sup>6</sup> - （式中、それぞれの Y は少なくとも1つの多環式基を含む二価の有機基であり、それぞれの R<sup>6</sup> は独立に二価の有機基である）を有する。一部の実施形態では、一方又は両方の R<sup>6</sup> 基は、例えば、アミド、カーボネート、エステル、エーテル、ウレア、又はウレタン結合などの段階成長ポリマー結合を含み、エステル結合が好ましい。一実施形態では、それぞれの R<sup>6</sup> 基は

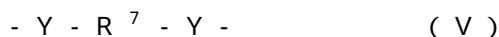
20

【 0 0 8 2 】

例としては、式 I I の多環含有化合物は、( a ) フェノールヒドロキシル基及びカルボン酸又は他の活性水素基を有する好適な量（例えば、約2モル）の化合物 A と ( b ) 1つ以上の多環式基及び化合物 A の活性水素基と反応することができる2つ以上の活性水素基を有する、好適な量（例えば、約1モル）の2官能性又はそれ以上の化合物 B とを反応させることにより形成されてもよい。好ましい化合物 A の例としては、4 - ヒドロキシフェニル酢酸、4 - ヒドロキシ安息香酸、及びこれらの誘導体又は混合物が挙げられる。好ましい化合物 B の例としては、トリシクロデカンジメタノール ( T C D M ) などの多環含有ジオール、ナディック酸及び／又は酸無水物、イソソルビド、イソマンニド、又はイソイジドなどの多環式無水糖、及びこれらの誘導体又は混合物が挙げられる。一部の実施形態では、この多環式基は、化合物 A 及び B の反応の後形成されてもよい。例えば、ディールス - アルダー反応（例えば、シクロペンタジエンを反応試剤として使用して）を使用して、ノルボルネン基などの不飽和二環式基を化合物 B の中に組み込むことができる。その場合、未反応の形の化合物 B は、少なくとも1つの非芳香族の炭素 - 炭素二重結合を含んで、ディールス - アルダー反応に加わることが必要である。このようなディールス - アルダー反応に関する好適な材料及び方法の追加の議論については、例えば、2010年4月9日に出願され、及び「Polymer Having Unsaturated Cycloaliphatic Functionality And Coating Compositions Formed Therefrom」と題する P C T 出願 No . P C T / U S 2 0 1 0 / 0 0 3 0 5 8 4、及び2010年4月9日に出願され、「Polyester Coating Composition」と題する P C T 出願 No . P C T / U S 2 0 1 0 / 0 0 3 0 5 7 6 を参照されたい。一部の実施形態では、このポリエーテルポリマーが以下の構造（式 V ）を有する1つ以上の多環含有骨格セグメントを含むことが有利であることがある：

30

40



式中、

- ・それぞれの Y は独立に多環式基であり、
- ・ R<sup>7</sup> は二価の有機結合基（典型的には、1つ以上のヘテロ原子を鎖中に含んでもよい置換又は非置換のヒドロカルビル結合基）であり、そして

50

・この2つの多環式基は好ましくは近接している。

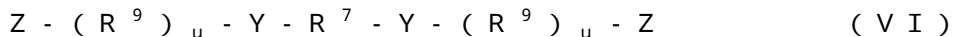
【0083】

いかなる理論によっても拘束されるものではないが、このような骨格セグメントをポリエーテルポリマー中に含むことは、このポリマーを組み込んだコーティングに対して1つ以上の有利なコーティング特性に付与してもよい。R<sup>7</sup>は、2つのX基を連結する骨格鎖中で好ましくは10個以下の原子の鎖長（より好ましくは5、4、3、2、又は1個の原子の鎖長）を有する。一実施形態では、R<sup>7</sup>は、構造 - C(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub> -（式中、それぞれのR<sup>8</sup>は独立に水素、ハロゲン、又は有機基（例えば、メチル基又は1つ以上のヘテロ原子を含むことができる置換又は非置換炭化水素）であり、及び2つのR<sup>8</sup>基は両方とも環基中に存在することができる）を有する。

10

【0084】

任意の好適な化合物を用いて、式Vの構造を有するセグメントを本発明のポリマーの中に組み込んでよい。例えば、次の式VIの二官能性ダイマー化合物を使用してもよい：



式中、

- ・Y及びR<sup>7</sup>は式Vに対して上述した通りであり、
- ・それぞれのuは独立に0又は1であり、
- ・それぞれのR<sup>9</sup>は、存在する場合には、独立に二価の有機基（より好ましくは、1つ以上のヘテロ原子を含むことができる置換又は非置換のC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>炭化水素基）であり、

20

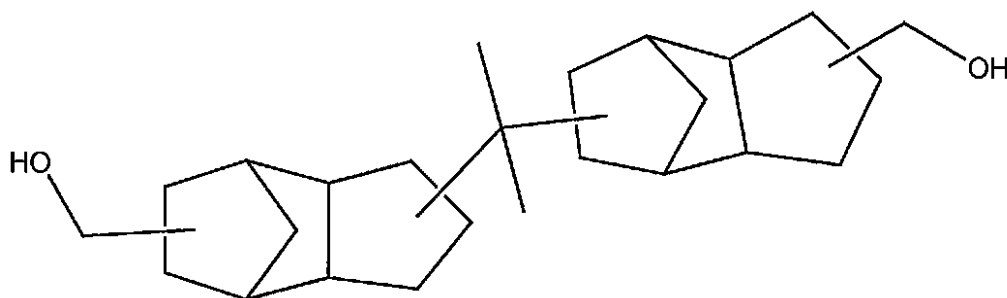
- ・それぞれのZは、独立に反応性官能基、より好ましくは相補的な官能基と反応して、例えば、アミド、カーボネート、エーテル、エステル、ウレア、又はウレタン結合などの段階成長の結合を形成することができる官能基である。ヒドロキシル基及びオキシラン基（例えば、グリシジルエーテル又はグリシジルエステル基のオキシラン基）が好ましい反応性官能基である。

【0085】

式VIの代表的な化合物の例を下記に示す。

【0086】

【化4】



30

【0087】

ここで、結合基は、トリシクロデカン基の任意の好適な炭素原子に独立に結合することができる2,2イソプロピリデン基である。オキシラン官能基は、例えば、ヒドロキシル基とエピクロロヒドリンとを反応させることにより、式VIの上記の化合物中に包含されてもよい。

40

【0088】

特定の好ましい化合物では、式V及びVIのY及びR<sup>7</sup>のそれぞれは、-Y-R<sup>7</sup>-Y-構造の単位長さが、ビスフェノールAにより作られる骨格エポキシ単位の長さ（例えば、ビスフェノールAの単位長さの30%、20%、10%以内など）に類似となるように、独立に選択される。

【0089】

本発明のポリエーテルポリマーは、液体キャリアを含むコーティング組成物の一部分として基材に塗布可能である。液体キャリアは、水、有機溶剤、又は様々なこのような液体

50

キャリアの混合物であってもよい。有機溶剤の例としてはグリコールエーテル、アルコール、芳香族又は脂肪族炭化水素、二塩基酸エステル、ケトン、エステルなど及びこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、このような液体キャリアは、追加の配合物のためにポリエーテルポリマーの分散液又は溶液をもたらすように選択される。

【0090】

当業界で既知のパッケージ用コーティング組成物中に存在する任意の慣用のエポキシポリマー（本明細書で参照されている特許刊行物中で開示されているもののいかなるものも含めて）の代わりに本明細書で述べられているポリエーテルポリマーを用いることにより、パッケージ用コーティング組成物を配合することは当然本発明の範囲内である。したがって、例えば、本発明のポリエーテルポリマーは、例えば、エポキシ/アクリルラテックスコーティングシステムのBPA/BADGE含有ポリマー、溶剤系エポキシコーティングシステムのBPA/BADGE含有ポリマーなどの代わりに用いてもよい。

10

【0091】

水系システムを所望する場合には、米国特許第3,943,187号；同第4,076,676号；同第4,247,439号；同第4,283,428号；同第4,285,847号；同第4,413,015号；同第4,446,258号；同第4,476,262号；同第4,963,602号；同第5,296,525号；同第5,527,840号；同第5,830,952号；同第5,922,817号；同第6,034,157号；同第7,037,584号；同第7,189,787号；及び米国特許出願第20100068433号で述べられているものなどの技術が使用され得る。本発明の水系コーティングシステムは、所望により、典型的には水に混和性であるように選択される1つ以上の有機溶剤を含んでもよい。水系コーティング組成物の液体キャリアシステムは、典型的には、少なくとも50重量%の水、より典型的には少なくとも75重量%の水、そして一部の実施形態では90重量%以上又は95重量%以上の水を含む。本発明のポリエーテルポリマーを水に混和性とせしめるために、任意の好適な手段を使用してもよい。例えば、このポリマーは、ポリマーを水混和性とせしめるのに好適な量のイオン性又はカチオン性の塩グループなどの塩グループ（又はこのような塩グループを形成する能力のあるグループ）を含んでもよい。中和された酸又は塩基グループが好ましい塩グループである。

20

【0092】

したがって、一実施形態では、本発明の水分散型ポリマーを、三級アミンの存在において予備形成されたポリマー（例えば、好ましくは式Iの少なくとも1つのセグメントを有するオキシラン官能性ポリマー及び酸官能性ポリマー）から形成してもよい。

30

【0093】

別の実施形態では、本発明の水分散型ポリマーを、好ましくは式Iの少なくとも1つのセグメントを有し、エチレン型不飽和モノマーと反応させて、酸官能性ポリマーを形成し、次いで、例えば三級アミンにより中和され得る、オキシラン官能性ポリマーから形成してもよい。したがって、例えば、一実施形態では、好ましくは式Iの少なくとも1つのセグメントを有する水分散型ポリマーを、米国特許第4,285,847号及び/又は同第4,212,781号のアクリル重合の教示に従って形成してもよい。別の実施形態では、アクリル重合を、好ましくは式Iの少なくとも1つのセグメントを含有するポリマー中に存在する不飽和結合を有するエチレン型不飽和モノマーの反応により行ってもよい。このような技術の例としては、例えばBariatinsky, et alによる米国特許第4,517,322号及び/又は米国特許出願第2005/0196629号を参照されたい。

40

【0094】

所望ならば、好ましくは式Iの少なくとも1つのセグメントを有するオキシラン官能性ポリマーとの反応に先立って、酸官能性ポリマーをアミン、より好ましくは三級アミンと組み合わせて、それを少なくとも部分的に中和することができる。

【0095】

水系コーティング組成物に加えて、溶剤系エポキシ含有パッケージングコーティング組

50

成物が当該技術分野において既知である。例えば、エポキシ含有溶剤系パッケージ用コーティング組成物を開示している、米国特許第3,943,187号及び同第3,997,694号を参照されたい。一実施形態では、本発明のコーティング組成物は、最少量にとどめた水（例えば、約2重量%未満の水）を含む、有機溶剤系システムである。

【0096】

別の実施形態では、好ましくは式Iのセグメントを含有し、オキシランから誘導される -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-セグメントを含むポリマーを、酸無水物と反応させる。これは、アミン又は他の好適な塩基と組み合わせると、酸官能基を少なくとも部分的に中和し、水分散性である酸官能基を提供する。

【0097】

本発明のコーティング組成物中に含まれるポリエーテルポリマーの量は、コーティング組成物が水系又は溶剤系システムなどであろうと、例えば、塗布方法、他の膜形成性材料の存在などの様々な考慮によって広く変わってもよい。しかしながら、液体系コーティング組成物には、本発明のポリエーテルポリマーは、典型的には、コーティング組成物中の樹脂固形物の総重量に基づいて少なくとも約10重量%、少なくとも約30重量%、又は少なくとも約50重量%のコーティング組成物を構成する。このような液体系コーティング組成物には、ポリエーテルバインダーポリマーは、典型的には、コーティング組成物中の樹脂固形物の総重量に基づいて少なくとも約90重量%未満、少なくとも約80重量%未満、又は少なくとも約70重量%未満のコーティング組成物を構成する。

【0098】

本発明のコーティング組成物は、コーティング組成物又はそれから得られる硬化したコーティング組成物に悪影響を及ぼさない他の任意の成分も含んでもよい。このような任意の成分は、典型的には、コーティング組成物中に含まれて、組成物の外観を増大させ、組成物の作製、加工、取扱い、及び塗布を容易にし、そしてコーティング組成物又はそれから得られる硬化したコーティング組成物の特定の機能性を更に改善する。例えば、本発明のポリエーテルポリマーを含む組成物は、所望の膜特性の提供の必要に応じて、架橋剤、充填剤、触媒、潤滑剤、顔料、界面活性剤、染料、トナー、融着剤、増量剤、腐食防止剤、流動性制御剤、チクソトロピー剤、分散剤、酸化防止剤、酸素掃去材料、接着促進剤、光安定剤、及びこれらの混合物を所望により含む。それぞれの任意の成分は、好ましくは意図された目的を果たすのに十分な量で含まれるが、コーティング組成物又はそれから得られる硬化したコーティング組成物に悪影響を及ぼすような量では含まれない。

【0099】

好ましい本発明のポリエーテルポリマー及びコーティング組成物は、易動性及び/又は結合BPA及びBADGEを実質的に含まないか、より好ましくはこれらの化合物を本質的に含まないか、最も好ましくはこれらの化合物を全く含まない。

【0100】

前述のポリマーを含有する組成物を用いるコーティング組成物が、1つ以上の任意の硬化剤（すなわち、しばしば「架橋剤」と呼ばれる架橋性樹脂）を用いて配合され得ることが判明した。特定の架橋剤の選択は、典型的には、配合される特定の製品に依存する。例えば、一部のコーティング組成物は高度に着色（例えば、金色に着色したコーティング）している。これらのコーティングは、通常、それ自身黄色味がかかった色を有する傾向がある架橋剤を用いて、配合される。対照的に、白色コーティングは、一般に、非黄色化架橋剤、又は僅少量の黄色化架橋剤を用いて配合される。

【0101】

好ましい硬化剤は、易動性BPA及びBADGEを実質的に含まず、より好ましくは結合BPA及びBADGEを全く含まない。このような硬化剤の好適な例は、フェノプラスト及びアミノプラストなどのヒドロキシル反応性硬化型樹脂である。

【0102】

フェノプラスト樹脂は、アルデヒドとフェノールとの縮合生成物を含む。ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドは、好ましいアルデヒドである。フェノール、クレゾール、p

10

20

30

40

50

- フェニルフェノール、p - t e r t - ブチルフェノール、p - t e r t - アミルフェノール、シクロペンチルフェノール、及び式 I I の化合物などの様々なフェノールを使用することができる。

【 0 1 0 3 】

アミノプラスト樹脂は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、及びベンズアルデヒドなどのアルデヒドとウレア、メラミン、及びベンゾグアナミンなどのアミノ - 又はアミド基含有物質との縮合生成物である。好適なアミノプラスト架橋樹脂の例として、ベンゾグアナミン - ホルムアルデヒド樹脂、メラミン - ホルムアルデヒド樹脂、エーテル化メラミン - ホルムアルデヒド、及びウレア - ホルムアルデヒド樹脂が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【 0 1 0 4 】

他の概ね好適な硬化剤の例は、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシル - 1 , 4 - ジイソシアネートなどのブロック又は非ブロックの脂肪族、脂環式又は芳香族二価 - 、三価 - 又は多価イソシアネートである。

【 0 1 0 5 】

概ね好適なブロックイソシアネートの追加の非限定的な例としては、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、及びこれらの混合物の異性体が挙げられる。一部の実施形態では、少なくとも約 3 0 0、より好ましくは少なくとも約 6 5 0、及び更により好ましくは少なくとも約 1 , 0 0 0 の M n を有する、ブロックイソシアネートが使用される。

20

【 0 1 0 6 】

特定の実施形態では、ポリマー型ブロックイソシアネートを使用してもよい。好適なポリマー型ブロックイソシアネートの一部の例としては、ジイソシアネートのビウレット又はイソシアヌレート、3官能性の「三量体」、又はこれらの混合物が挙げられる。好適なブロックポリマー型イソシアネートの例としては、T R I X E N E B I 7 9 5 1、T R I X E N E B I 7 9 8 4、T R I X E N E B I 7 9 6 3、T R I X E N E B I 7 9 8 1 ( T R I X E N E 材料は、Baxenden Chemicals, Ltd. (Accrington, Lancashire, England) から入手可能)、D E S M O D U R B L 3 1 7 5 A、D E S M O D U R B L 3 2 7 2、D E S M O D U R B L 3 3 7 0、D E S M O D U R B L 3 4 7 5、D E S M O D U R B L 4 2 6 5、D E S M O D U R P L 3 4 0、D E S M O D U R V P L S 2 0 7 8、D E S M O D U R V P L S 2 1 1 7、及び D E S M O D U R V P L S 2 3 5 2 ( D E S M O D U R 材料は Bayer Corp. (Pittsburgh, PA, USA) から入手可能)、又はこれらの組み合わせが挙げられる。好適な三量体の例としては、平均で3つのジイソシアネート分子から調製される三量化生成物又は例えば、トリオール(例えば、トリメチロールプロパン)などの1モルの別の化合物と反応させた平均で3モルのジイソシアネート(例えば、HMDI)から調製される三量体が挙げられ得る。

30

【 0 1 0 7 】

必要とされる硬化剤(すなわち、架橋剤)のレベルは、硬化剤の型、ベークの時間及び温度、ポリエーテルポリマーの分子量、及び所望の膜の性質に依存する。使用される場合には、架橋剤は、典型的には、50重量%まで、好ましくは30重量%まで、より好ましくは15重量%までの量で存在する。使用される場合には、架橋剤は、好ましくは少なくとも0.1重量%、より好ましくは少なくとも1重量%、最も好ましくは少なくとも1.5重量%の量で存在する。これらの重量パーセントは、コーティング組成物中の樹脂固成分の全重量を基準とする。

40

【 0 1 0 8 】

本発明のコーティング組成物は、コーティング組成物又はこれから得られる硬化したコーティング組成物に悪影響を及ぼす、他の任意のポリマーも含んでもよい。このような任

50

意のポリマーは、所望の性質をもたらすのに、架橋材料として包含可能であるが、通常、コーティング組成物中に充填剤材料として通常含まれる。1つ以上の任意のポリマー（例えば、充填剤ポリマー）は、意図した目的を果たすのに十分な量で含まれ得るが、コーティング組成物又はそれから得られる硬化したコーティング組成物に悪影響を及ぼすような量では含まれない。

**【0109】**

このような追加のポリマー型材料は非反応性であることができ、それゆえ、単に充填剤として機能することができる。このような任意の非反応性充填剤ポリマーとしては、例えば、ポリエステル、アクリル、ポリアミド、ポリエーテル、及びノボラックが挙げられる。あるいは、このような追加のポリマー材料又はモノマーは、組成物の他の構成成分（例えば、酸官能性ポリマー）と反応性であることができる。所望ならば、反応性ポリマーを本発明の組成物の中に組み入れて、架橋を含む、様々な目的のための追加の官能基をもたらすことができる。このような反応性ポリマーの例としては、例えば、官能化ポリエステル、アクリル、ポリアミド、及びポリエーテルが挙げられる。好ましい任意のポリマーは、易動性BPA及びBADGEを実質的に含まず、より好ましくはこのような化合物を全く含まない。

10

**【0110】**

1つの好ましい任意の成分は、硬化速度を増大させる触媒である。触媒の例としては、強酸（例えば、CYCAT 600としてCytacから入手可能なドデシルベンゼンスルホン酸（DDBSA））、メタンスルホン酸（MSA）、p-トルエンスルホン酸（pTSA）、ジニルナフタレンジスルホン酸（DNDSA）、及びトリフリン酸）；四級アンモニウム化合物；リン化合物；及びスズ、チタン、及び亜鉛化合物；及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。具体的な例としては、テトラアルキルアンモニウムハライド、テトラアルキル又はテトラアリアルホスホニウムヨージド又はアセテート、スズオクトエート、亜鉛オクトエート、トリフェニルホスフィン、及び当業者には既知の類似の触媒が挙げられるが、これらに限定されない。使用される場合には、触媒は、好ましくはコーティング組成物中の非揮発性材料の重量基準で少なくとも0.01重量%、より好ましくは少なくとも0.1重量%の量で存在する。使用される場合には、触媒は、好ましくはコーティング組成物中の非揮発性材料の重量基準で3重量%以下、より好ましくは1重量%以下の量で存在する。

20

30

**【0111】**

別の有用な任意の成分は、コーティングされた金属基材のシートに潤滑性を付与することにより、加工金属物品（例えばクロージュア及び食品又は飲料缶端）の製造を容易化する、潤滑剤（例えば、ワックス）である。好適な潤滑剤の非限定的な例としては、例えば、カルナバワックス又はラノリンワックスなどの天然ワックス、ポリテトラフルオロエタン（PTFE）及びポリエチレン型の潤滑剤が挙げられる。使用される場合には、潤滑剤は、コーティング組成物中の不揮発性材料の総重量に基づいて好ましくは少なくとも0.1重量%、好ましくは2重量%以下、より好ましくは1重量%以下の量でコーティング組成物中に存在する。

**【0112】**

別の有用な任意の成分は二酸化チタンなどの顔料である。使用される場合には、顔料は、コーティング組成物中の固形分の総重量に基づいて好ましくは70重量%以下、より好ましくは50重量%以下、更により好ましくは40重量%以下の量でコーティング組成物中に存在する。

40

**【0113】**

界面活性剤をコーティング組成物に所望により添加して、流れ及び基材の濡れを助けることができる。界面活性剤の例としては、ニルフェノールポリエーテル及び塩、及び当業者には既知の類似の界面活性剤が挙げられるが、これらに限定されない。使用される場合には、界面活性剤は、好ましくは樹脂固形分の重量基準で少なくとも0.01重量%、より好ましくは少なくとも0.1重量%の量で存在する。使用される場合には、界面活性

50



剤は、好ましくは樹脂固形分の重量基準で10重量%以下、より好ましくは5重量%以下の量で存在する。

【0114】

本発明のコーティング組成物は、単層コーティングシステムの層又は多層コーティングシステムの1つ以上の層として存在することができる。このコーティング組成物は、プライマーコート、中間コート、トップコート、又はこれらの組み合わせとして使用可能である。特定の層及びコーティングシステム全体のコーティング厚さは、使用コーティング材料、基材、コーティング塗布方法、及びコーティングされた物品に対する最終使用に依存する。本発明のコーティング組成物から形成される1つ以上の層を含む単層又は多層のコイルコーティングシステムは、任意の好適な全体のコーティング厚さを有してもよいが、典型的には、約2～約60マイクロメートル及びより典型的には約3～約12マイクロメートルの全体の平均乾燥コーティング厚さを有する。

10

【0115】

本発明のコーティング組成物は、基材を、例えば食品又は飲料容器又はこれらの一部などの物品に成形する前又は後に、基材に塗布され得る。一実施形態では、本明細書に記載のコーティング組成物金属基材に塗布する（例えば、組成物を平面的なコイル又はシートの形の金属基材に塗布する）工程と、組成物を硬化させる工程と、そして基材をパッケージ缶又はこれらの一部（例えば、食品又は飲料缶又はこれらの一部）に成形する工程（例えば、スタンプ法により）とを含む、方法が提供される。例えば、本発明の硬化したコーティングをその表面上に有するリベット付き飲料缶端をこのような方法で成形することができる。

20

【0116】

コーティング組成物を基材の上に塗布した後、例えば、慣用の方法又は対流方法のいずれかによるオープンベーク法、又はコーティングの硬化に好適な高温をもたらす任意の他の方法を含む様々な方法を用いて組成物を硬化させることができる。硬化工程を分離した工程又は組み合わせた工程のいずれかで行ってもよい。例えば、基材を外周温度で乾燥して、コーティング組成物を大部分非架橋の状態に残すことができる。次いで、コーティングした基材を加熱して、組成物を十分に硬化させることができる。特定の場合には、本発明のコーティング組成物を一工程で乾燥及び硬化させることができる。

【0117】

硬化条件は、塗布方法及び意図される最終使用によって変わる。硬化工程を、例えば約100～約300、より典型的には及び約177～約250の範囲のオープン温度を含む任意の好適な温度で行ってもよい。金属コイルがコーティングすべき基材である場合には、好適な時間にわたってコーティングした金属基材を好ましくは約350°F（177）超のピーク金属温度（「PMT」）まで加熱することにより、コーティングしたコーティング組成物の硬化を行ってもよい。より好ましくは、コーティングした金属コイルを好適な時間（例えば、約5～900秒間）少なくとも約425°F（218）のPMTまで加熱する。

30

【0118】

本発明のコーティング組成物は金属基材のコーティングに特に有用である。このコーティング組成物を使用して、食品又は飲料容器、又はこれらの一部などのパッケージ物品をコーティングしてもよい。好ましい実施形態では、容器は食品又は飲料缶であり、容器の表面は金属基材の表面である。缶端又は缶胴であれ、缶（例えば、ツーピース缶、スリーピース缶）又はこれらの一部に基材を成形する前又は後のいずれかでポリマーを金属基材に塗布することができる。好ましい本発明のポリマーは、食品と接触する状態での使用に好適であり、このような缶の内側で使用され得る。このコーティング組成物は、ツーピース又はスリーピースの、缶端又は缶胴の内部上で特に有用である。

40

【0119】

このコーティング組成物は、スプレーコーティング、コイルコーティング、ウォッシュコーティング、シートコーティング、及びサイドシームコーティング（例えば、食品缶サ

50

イドシームコーティング)に好適であり得る。このような塗布方法の追加の記述を下記に示す。本発明のコーティング組成物は、それと関連する最終使用を含む、後述の塗布方法のそれぞれで好適に使用され得ると考えられる。

【0120】

スプレーコーティングは、コーティングされる組成物を予備成形したパッケージング容器の内側の中に導入することを含む。スプレーコーティングに好適な典型的な予備成形したパッケージング容器は、食品缶、ビール及び飲料容器などを含む。スプレーは、好ましくは予備成形したパッケージング容器の内側を均一にコーティングすることができるスプレーノズルを利用する。次いで、スプレーした予備成形容器を加熱して、いかなる残存するキャリア(例えば、水又は溶剤)も除去し、そしてコーティングを硬化させる。

10

【0121】

コイルコーティングは、金属(例えば、スチール又はアルミニウム)から構成される連続コイルのコーティングとして説明される。コーティングされたならば、コーティングコイルは、コーティングの硬化(例えば、乾燥及び硬化)のために短い加熱、紫外線、及び/又は電磁線の硬化サイクルに曝される。コイルコーティングは、ツーピース絞り加工食品缶、スリーピース食品缶、食品缶端、絞りしごき加工缶、飲料缶端などの成形物品に加工可能なコーティング済み金属(例えば、スチール及び/又はアルミニウム)基材を提供する。

【0122】

ウォッシュコーティングは、ツーピース絞りしごき加工(「D&I」)缶の外部の保護コーティングの薄層によるコーティングと商品的には説明される。予備成形したツーピースD&I缶をコーティング組成物のカーテンの下に通すことにより、これらのD&I缶の外部を「ウォッシュコート」する。この缶を反転する、すなわち、カーテンに通す時、缶の開いた端を「下」の位置にする。コーティング組成物のこのカーテンは、「滝のような」外観を呈する。これらの缶がこのコーティング組成物のカーテンの下を通ると、液体コーティング材料は、それぞれの缶の外部を有効にコーティングする。過剰のコーティングを「エアナイフ」を使用して除去する。所望量のコーティングをそれぞれの缶の外部に塗布したならば、それぞれの缶を加熱、紫外、及び/又は電磁硬化オープンに通して、コーティングを硬化(例えば、乾燥及び硬化)する。硬化オープンの区域内のコーティングした缶の滞留時間は、典型的には、1分~5分である。このオープン内の硬化温度は、典型的には、150 ~ 220 の範囲である。

20

30

【0123】

シートコーティングは、正方形又は長方形の「シート」に予め切断した、様々な材料(例えば、スチール又はアルミニウム)のばらばらな片のコーティングと記述される。これらのシートの典型的な寸法はほぼ1平方メートルである。コーティングしたならば、それぞれのシートを硬化させる。硬化(例えば、乾燥及び硬化)したならば、コーティングした基材のシートを集め、以降の加工の準備をする。シートコーティングは、ツーピース絞り加工食品缶、スリーピース食品缶、食品缶端、絞りしごき加工缶、飲料缶端(例えば、プルタブを取り付けるためのリベットを有するリベット付きの飲料缶端を含む)などの成形物品に問題なく加工可能な、コーティングした金属(例えば、スチール又はアルミニウム)基材を提供する。

40

【0124】

サイドシームコーティングは、成形されたスリーピース食品缶の溶接された領域にわたる液体コーティングのスプレー塗布と記述される。スリーピース食品缶を調製する場合には、コーティングされた基材の長方形の片を円筒に成形する。長方形のそれぞれの側を加熱溶接により溶接することにより、円筒の構造を長続きするものとする。溶接したならば、それぞれの缶は、典型的には、それ以降の腐食又は含有されている食品への他の影響から露出した「溶接部」を防護する、コーティングの層を必要とする。この役割において機能するコーティングは、「サイドシームストライプ」という用語が与えられている。典型的なサイドシームストライプは、スプレー塗布され、そしてわずかな加熱、紫外、及び/

50

又は電磁オーブンに加えて溶接操作からの残存する熱により急速硬化される。

【0125】

例えば、電着コーティング、押し出しコーティング、貼り合わせ、粉末コーティングなどの他の商用のコーティング塗布及び硬化方法も想起される。

一実施形態では、本発明のコーティング組成物は、好ましくは少なくとも20重量%の非揮発性構成成分（すなわち、「固形分」）、より好ましくは少なくとも25重量%の非揮発性構成成分を有する、有機溶剤系組成物である。一実施形態では、このコーティング組成物は、好ましくは40重量%以下の非揮発性構成成分（すなわち、「固形分」）、より好ましくは35重量%以下の非揮発性構成成分を有する、有機溶剤系組成物である。このような実施形態では、非揮発性の膜形成性構成成分は、好ましくは少なくとも50重量%の本発明のポリエーテルポリマー、より好ましくは少なくとも55重量%のこのポリマー、更により好ましくは少なくとも60重量%のこのポリマーを含む。このような実施形態では、非揮発性の膜形成性構成成分は、好ましくは95重量%以下の本発明のポリエーテルポリマー、より好ましくは85重量%以下のこのポリマーを含む。

10

【0126】

一実施形態では、このコーティング組成物は、好ましくは少なくとも15重量%の非揮発性構成成分（すなわち、「固形分」）を有する、水系組成物である。一実施形態では、このコーティング組成物は、好ましくは50重量%以下の非揮発性構成成分（すなわち、「固形分」）、より好ましくは40重量%以下の非揮発性構成成分を有する、水系組成物である。このような実施形態では、非揮発性の膜形成性構成成分は、好ましくは少なくとも25重量%の本発明のポリエーテルポリマー、より好ましくは少なくとも30重量%のこのポリマー、より好ましくは少なくとも40重量%のこのポリマーを含む。このような実施形態では、この非揮発性の膜形成性構成成分は、好ましくは60重量%以下の本発明のポリエーテルポリマー、より好ましくは70重量%以下のこのポリマーを含む。

20

【0127】

特定の好ましい実施形態では、本発明のコーティング組成物は、「浸蝕性の食物製品」の代わりに脱イオン水中の3重量%の酢酸を用いて実施例の項で述べる試験にかけた場合、次のコーティング特性の1つ以上（及び一部の実施形態では全部）を呈する能力がある：白化抵抗、耐食性、耐汚れ性、及び/又は少なくとも8、より好ましくは少なくとも9、及び最適には10（10が完全である）の金属基材への接着性。

30

【0128】

本発明の一部の追加の非限定的な実施形態を下記に示して、本発明の特定の態様を更に例示する。

1. コーティング組成物であって、  
多環式基（より好ましくは複数のこのような基）を含む骨格を有する膜形成量のポリエーテルポリマー、  
任意の架橋剤及び  
任意のキャリア液体、を含むコーティング組成物。

【0129】

2. コーティング組成物がBPA又はBADGEを少なくとも実質的に含まない、実施形態1のコーティング組成物。
3. 上記ポリエーテルポリマーが、骨格炭素原子に結合した1つ以上のペンダントヒドロキシル基を含む、実施形態1又は2のコーティング組成物。

40

【0130】

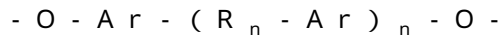
4. 上記骨格が、 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ セグメントを含む、実施形態1～3のいずれかのコーティング組成物。
5. アリール又はヘテロアリール基が、上記ポリマー中に存在するアリール及びヘテロアリール基の総重量に基づいて上記ポリマーの重量に対してこのポリエーテルポリマーの少なくとも20重量パーセントを構成する、実施形態1～4のいずれかのコーティング組成物。

50

## 【 0 1 3 1 】

6 . 上記骨格が複数のエステル結合を含む、実施形態 1 ~ 5 のいずれかのコーティング組成物。

7 . 上記ポリエーテルポリマーが、式 I :



(式中、それぞれの Ar は独立にアリール又はヘテロアリール基(より好ましくは二価のフェニレン基)であり、

それぞれの n は独立に 0 又は 1 であり、

R は、存在する場合には、二価の有機基であり、そして

上記 2 つの酸素原子はそれぞれエーテル酸素である) の 1 つ以上をセグメントを有する、実施形態 1 ~ 6 のいずれかのコーティング組成物。 10

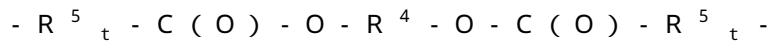
## 【 0 1 3 2 】

8 . それぞれの n が 1 であり、R が上記多環式基を含む、実施形態 7 のコーティング組成物。

9 . R が少なくとも 1 つのエステル結合を含む、実施形態 7 又は 8 のコーティング組成物。

## 【 0 1 3 3 】

10 . R が、下記の式 III :



(式中、

R<sup>5</sup> は多環式基を含む二価の有機基であり、

それぞれの R<sup>4</sup> は二価の有機基であり、そして

それぞれの t は 0 又は 1 である) の構造を有するセグメントを含む、実施形態 9 のコーティング組成物。 20

## 【 0 1 3 4 】

11 . 上記ポリエーテルポリマーが、少なくとも約 30 、より好ましくは約 50 、更により好ましくは少なくとも約 70 、更により好ましくは約 80 ~ 110 のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を示す、実施形態 1 ~ 10 のいずれかのコーティング組成物。

## 【 0 1 3 5 】

12 . 上記コーティング組成物が上記液体キャリアを含み、上記ポリエーテルポリマーが少なくとも 2 , 000 の数平均分子量を有する、実施形態 1 ~ 11 のいずれかのコーティング組成物。 30

## 【 0 1 3 6 】

13 . 上記ポリエーテルポリマーが、ポリエポキシド及び多価フェノール、より好ましくはジエポキシド及び二価フェノールを含む成分の反応生成物である、実施形態 1 ~ 12 のいずれかのコーティング組成物。

## 【 0 1 3 7 】

14 . 上記ポリエポキシド及び上記多価フェノールの一方又は両方が多環式基を含む、実施形態 13 のコーティング組成物。

15 . 上記多環式基がトリシクロデカン基を含む、実施形態 1 ~ 14 のいずれかのコーティング組成物。 40

## 【 0 1 3 8 】

16 . 上記ポリエポキシド又は多価フェノールの一方又は両方がイソソルビドから誘導される、実施形態 13 のコーティング組成物。

17 . 上記コーティング組成物が水系システムである、実施形態 1 ~ 16 のいずれかのコーティング組成物。

## 【 0 1 3 9 】

18 . 上記コーティング組成物が溶剤系システムである、実施形態 1 ~ 17 のいずれかのコーティング組成物。

19 . 上記コーティング組成物が食品と接触するコーティングとしての使用に好適であ 50

る、実施形態 1 ~ 18 のいずれかのコーティング組成物。

【0140】

20. その表面の少なくとも一部に塗布された実施形態 1 ~ 19 のいずれか 1 つのコーティング組成物を有する物品。

21. 上記物品が金属食品又は飲料容器又はこれらの一部である、実施形態 (claim) 20 の物品。

【0141】

22.

金属基材を準備する工程；

実施形態 1 ~ 19 のいずれかのコーティング組成物を準備する工程；及び

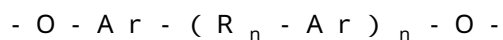
上記基材を食品又は飲料容器又はこれらの一部に成形する前又は後に、上記コーティング組成物を上記基材の主表面の少なくとも一部の上に塗布する工程；を含む方法。

10

【0142】

23.

次式 I：



(式中、

それぞれの Ar は独立にアリール又はヘテロアリール基 (より好ましくは二価のフェニレン基) であり、

それぞれの n は独立に 0 又は 1 であり、

R は、存在する場合には、二価の有機基であり、そして

上記 2 つの酸素原子はそれぞれエーテル酸素である) の 1 つ以上のセグメントを有し、

好ましくは、少なくとも 30、より好ましくは少なくとも 50、及び更により好ましくは少なくとも 70 のガラス転移温度 (Tg) を示す、ポリエーテルポリマー (好ましくは、膜形成量の) を含むコーティング組成物であって、

上記コーティング組成物が BPA 又は BADGE を少なくとも実質的に含まない、コーティング組成物。

20

【0143】

24. R が、存在する場合には、 $-C(CH_3)_2-$  でない、実施形態 23 のコーティング組成物。

30

25. 上記ポリエーテルポリマーが 70 ~ 150 の Tg を示す、実施形態 23 又は 24 のコーティング組成物。

【0144】

26. 上記ポリエーテルポリマーが 80 ~ 110 の Tg を示す、実施形態 23 ~ 25 のいずれかのコーティング組成物。

27. 上記ポリエーテルポリマーが、骨格炭素原子に結合した 1 つ以上のペンダントヒドロキシル基を含む、実施形態 23 ~ 26 のいずれかのコーティング組成物。

【0145】

28. 上記ポリエーテルポリマーの骨格が、 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$  セグメントを含む、実施形態 23 ~ 27 のいずれかのコーティング組成物。

40

29. アリール又はヘテロアリール基が、上記ポリマー中に存在するアリール及びヘテロアリール基の総重量に基づいて上記ポリマーの重量に対して上記ポリエーテルポリマーの少なくとも 20 重量パーセントを構成する、実施形態 23 ~ 28 のいずれかのコーティング組成物。

【0146】

30. 上記ポリエーテルポリマーが、ポリエポキシド及び多価フェノール、より好ましくはジエポキシド及び二価フェノールを含む成分の反応生成物である、実施形態 23 ~ 29 のコーティング組成物。

【0147】

31. 上記ポリエポキシド及び上記多価フェノールのそれぞれが、アリール又はヘテロ

50

アリール基を独立に含む、実施形態 23 ~ 30 のコーティング組成物。

32. 上記ポリエポキシド又は多価フェノールの 1 つ以上が、1, 1 - ジ ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - シクロヘキサン、1, 1 - ジ ( 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル ) - シクロヘキサン、1, 1 - ジ ( 4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル ) - シクロヘキサン、これらの混合物、これらのいずれかのジグリシジルエーテル、又はこれらの組み合わせから選択される、実施形態 23 ~ 31 のいずれかのコーティング組成物。

【 0 1 4 8 】

33. 上記ポリエポキシド又は多価フェノールの 1 つ以上が、1, 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 3, 3, 5 - トリメチル - シクロヘキサン、1, 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 3, 3, 5 - トリメチル - シクロヘキサンのジグリシジルエーテル、又はこれらの組み合わせから選択される、実施形態 23 ~ 32 のいずれかのコーティング組成物。

10

【 0 1 4 9 】

33. 5. 上記ポリエーテルポリマーが少なくとも 2, 0 0 0 の数平均分子量を有する、実施形態 23 ~ 33 のいずれかのコーティング組成物。

34. n が 1 であり、R が、式 I 中に示される 2 つの Ar 基を接続する R の骨格セグメント中に四級炭素原子を含む、実施形態 23 ~ 33. 5 のいずれかのコーティング組成物。

【 0 1 5 0 】

35. R が少なくとも 1 つの環式基を含む、実施形態 23 ~ 34 のいずれかのコーティング組成物。

20

36. 上記環式基がペンダント又は骨格の脂環式基である、実施形態 35 のコーティング組成物。

【 0 1 5 1 】

37. 上記環式基が、6 員の炭素環 ( 例えば、 $-C_6(R^2)_q$  - 環式基 ( 式中、( i ) q は 2 ~ 10、より典型的には 6 ~ 10、更により典型的には 8 ~ 10、及び更により典型的には 10 であり、( i i ) それぞれの  $R^2$  基は、独立に水素、ハロゲン、又は有機基であり、そして 2 つの  $R^2$  基は連結して、環を形成してもよい) を含む、実施形態 35 又は 36 のコーティング組成物。

【 0 1 5 2 】

30

38. 上記環式基が置換又は非置換の二価のシクロヘキサン基である、実施形態 35 ~ 37 のいずれかのコーティング組成物。

39. 上記環式基が、式 I の 2 つの Ar 基を接続する R の骨格鎖中に存在する四級炭素原子を含む、実施形態 35 ~ 38 のいずれかのコーティング組成物。

【 0 1 5 3 】

40. 式 I の R が、2 つの Ar 基を接続する R の骨格鎖中のいかなるエステル結合も含まない、実施形態 35 ~ 39 のいずれかのコーティング組成物。

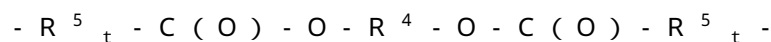
41. 上記ポリエーテルポリマーが複数のエステル結合を含む、実施形態 23 ~ 40 のいずれかのコーティング組成物。

【 0 1 5 4 】

40

42. n が 1 であり、R が少なくとも 1 つのエステル結合を含む、実施形態 23 ~ 39 及び 41 のいずれかのコーティング組成物。

43. R が、下記の式 III :



( 式中、

$R^4$  は二価の有機基であり、

それぞれの  $R^5$  は二価の有機基であり、そして

それぞれの t は 0 又は 1 である ) の構造を有するセグメントを含む、実施形態 42 のコーティング組成物。

【 0 1 5 5 】

50

44. R<sup>4</sup> が、少なくとも1つの二価のアリール又はヘテロアリール基を含む、実施形態43のコーティング組成物。

45. 上記ポリエーテルポリマーがエステル結合を含まない、実施形態23～40のいずれかのコーティング組成物。

【0156】

46. 上記コーティング組成物が水系システムである、実施形態23～45のいずれかのコーティング組成物。

47. 上記コーティング組成物が溶剤系システムである、実施形態23～45のいずれかのコーティング組成物。

【0157】

48. 上記コーティング組成物が食品と接触するコーティングとしての使用に好適である、実施形態23～47のいずれかのコーティング組成物。

49. 食品又は飲料容器又はこれらの一部の金属基材と、上記金属基材の主表面の少なくとも一部の上に塗布された実施形態23～48のいずれかのコーティング組成物とを含む物品。

【0158】

50.

金属基材を準備する工程と；

実施形態23～48のいずれかのコーティング組成物を準備する工程と；

上記基材を食品又は飲料容器又はこれらの一部に成形する前又は後に、上記コーティング組成物を上記基材の主表面の少なくとも一部の上に塗布する工程と；を含む方法。

【0159】

51.

その上に塗布された上記コーティング組成物を有する金属基材を食品若しくは飲料の容器又はこれらの一部に成形することを更に含む、実施形態50の方法。

【0160】

52. 上記金属基材が、予備成形された食品若しくは飲料の容器の一部と成る、実施形態50の方法。

53. 上記主要表面が食品と接触する表面を含む、実施形態50～52のいずれかの方法。

【0161】

54. 上記ポリエーテルポリマーが少なくとも1重量%、5重量%、10重量%、20重量%、30重量%、又は50重量%の式Iのセグメントを含む、実施形態1～53のいずれかのコーティング組成物、方法、又は物品。

【0162】

試験方法

特記しない限り、以下の実施例では次の試験方法を使用した。

示差走査熱量測定

最初にこの液体樹脂組成物をアルミニウムシートパネル上に塗布することにより、示差走査熱量測定法(「DSC」)試験用の試料を作製した。次いで、このパネルを Fisher IsoTemp 電気オープン中で149 (300 °F)で20分間ベークして、揮発性材料を除去した。室温まで冷却した後、試料をパネルから掻き落とし、標準試料パンの中に秤り込み、標準DSC加熱-冷却-加熱法を用いて、分析した。試料を-60で平衡化し、次いで1分当たり20で約200まで加熱し、-60まで冷却し、次いで1分当たり20で約200まで加熱した。ガラス転移を最終の加熱サイクルの温度記録図から計算した。ガラス転移をこの転移の変曲点で測定した。

【0163】

接着性

このコーティングが、コーティングされた基材に接着しているかどうかを評価するために、接着試験を行う。SCOTCH 610テープ(3M Company (Saint

10

20

30

40

50

Paul, Minnesota) から入手可能) を用い、ASTM D3359 - 試験方法 B に従って接着試験を行った。接着性は、一般に、0 ~ 10 の尺度で評点を付けられ、評点「10」は接着不良を起こさないことを示し、評点「9」はコーティングの90%が接着状態を保ち、評点「8」はコーティングの80%が接着状態を保つなどである。商品として生き残るコーティングには10の接着評点が通常望まれる。

#### 【0164】

##### 白化抵抗

白化抵抗は、コーティングが様々な溶液による攻撃に耐える能力の尺度である。典型的には、白化は、コーティングされた膜の中に吸収される水の量により測定される。膜が水を吸収する場合、膜は、一般に、曇化するか又は白色に見える。白化は、一般に、尺度0 ~ 10 を用いて目視的に測定され、評点「10」は白化しないことを示し、及び評点「0」は膜の完全な白色化を示す。商品的に生き残るコーティングには典型的には少なくとも7の、最適には9以上の白化評点が望まれる。

10

#### 【0165】

##### 耐食性

耐食性は、腐食性/酸性環境に耐えるコーティングの能力の尺度である。耐食性は、一般に、尺度0 ~ 10 で測定される。「0」は、コーティングが完全に浸蝕され、それがすべての領域における膜の気泡又は水泡形成により観察されるということを示す。「10」は、コーティングが浸蝕性環境に曝される前と変わらないということを示す。

#### 【0166】

##### 耐汚れ性

耐汚れ性は、媒体による汚れに耐えるコーティングの能力の尺度である。耐汚れ性は、一般に、尺度0 ~ 10 で測定される。「0」は、コーティングが、すべての領域で観察される膜の完全な色の变化を伴って完全に汚れるということを示す。「10」は、コーティングが汚染性の環境に曝される前と変わらないということを示す。

20

#### 【0167】

##### 耐溶剤性試験

コーティングの「硬化」又は架橋の程度は、メチルエチルケトン(MEK)又はイソプロピルアルコール(IPA)などの溶剤に対する抵抗性として測定される。この試験は、ASTM D5402-93に記載されているように行われる。ダブルラッピング(すなわち、1往復の運動)の回数が報告される。好ましくは、MEK耐溶剤性は少なくとも30回のダブルラッピングである。

30

#### 【実施例】

#### 【0168】

次の実施例は、本発明の理解を助けるために示されるものであり、本発明の範囲の限定として理解されるべきでない。特に断らない限り、部及びパーセントはすべて重量基準である。

#### 【0169】

##### 原材料及び成分のリスト

次表に次の実施例で使用される原材料及び成分の一部を列挙する。代替の材料又は供給元を当業者に評価されるものとして用いてもよい。

40

#### 【0170】



## 【 表 2 】

原料	供給元	所在地
PHENODUR PR 612フェニール系架橋剤	サイテック(Cytec)	Smyrna, Georgia
ERISYS GE-22 シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル	CVC Thermoset Specialties	Moorestown, NJ
1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)- 3,3,5-トリメチル-シクロヘキサン 触媒1201重合触媒	本州化学工業株式会社	日本、東京
1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン	Shell	Houston, Texas
ERISYSレゾルシノールジグリシジルエーテル	本州化学工業株式会社	日本、東京
EPON 828ビスフェノールAジグリシジルエーテル	CVC Thermoset Specialties	Moorestown, NJ
ビスフェノールA	Hexion	Houston, Texas
	Dow Chemical	Midland, MI

10

20

30

## 【 0 1 7 1 】

実施例 1 : ポリエーテルポリマー  
ラン 1 :

40

メカニカルスターラー、水冷コンデンサー、及び加熱制御素子に接続した熱電対及び加熱マントルを備えた四口丸底フラスコに138.4部のERISYS GE-22、140.3部の1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチル-シクロヘキサン、0.26部の触媒1201及び13.4部のメチルイソブチルケトンを添加した。攪拌及び加熱を開始し、バッチが130 に達するまで継続し、その時点で加熱を停止し、バッチを158 まで発熱させた。バッチを155 で180分間加熱した。その時点でエポキシ値は0.038等量/100グラムであった。この時点で84.2部のエチレングリコールブチルエーテルをゆっくりと添加し、続いて42.1部のブタノールを添加しながら、加熱を停止した。最終の樹脂は、66.9%の非揮発性の内容物を有し、

50

0.036のエポキシ値、75,000センチポアーズの80°F(約27°C)におけるブルックフィールド粘度、及び60°CのT<sub>g</sub>を示した。理論計算に基づくと、最終の樹脂は、ポリマーの重量に対するポリマー中のアリアル基の総重量に基づいて20.6重量%のアリアル基を含んでいた。

【0172】

ラン2:

メカニカルスターラー、水冷コンデンサー、及び加熱制御素子に接続した熱電対及び加熱マントルを備えた四口丸底フラスコに169.8部のERISYS GE-22、130.2部の1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、0.30部の触媒1201及び15.9部のメチルイソブチルケトンを添加した。攪拌及び加熱を開始し、バッチが125°Cに達するまで継続し、その時点で加熱を停止し、バッチを166°Cまで発熱させた。バッチを155°Cで120分間加熱した。その時点でエポキシ値は0.035等量/100グラムであった。この時点で122部のエチレングリコールブチルエーテルをゆっくりと添加し、続いて60.6部のブタノールを添加しながら、加熱を停止した。最終の樹脂は、60.2%の非揮発性の内容物を有し、0.035のエポキシ値、及び38°CのT<sub>g</sub>を示した。理論計算に基づくと、最終の樹脂は、ポリマーの重量に対するポリマー中のアリアル基の総重量に基づいて24.6重量%のアリアル基を含んでいた。

10

【0173】

ラン3:

メカニカルスターラー、水冷コンデンサー、及び加熱制御素子に接続した熱電対及び加熱マントルを備えた四口丸底フラスコに233.4部のRDGE、266.6部の1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチル-シクロヘキサン、0.5部の触媒1201及び26.3部のメチルイソブチルケトンを添加した。攪拌及び加熱を開始し、バッチが130°Cに達するまで継続し、その時点で加熱を停止し、バッチを162°Cまで発熱させた。バッチを155°Cで60分間加熱した。その時点でエポキシ値は0.034等量/100グラムであった。この時点で205.6部のエチレングリコールブチルエーテルをゆっくりと添加し、続いて101.2部のブタノールを添加しながら、加熱を停止した。最終の樹脂は、59.6%の非揮発性の内容物を有し、0.031のエポキシ値、及び98°CのT<sub>g</sub>を示した。理論計算に基づくと、最終の樹脂は、ポリマーの重量に対するポリマー中のアリアル基の総重量に基づいて42重量%のアリアル基を含んでいた。

20

30

【0174】

ラン4:

メカニカルスターラー、水冷コンデンサー、及び加熱制御素子に接続した熱電対及び加熱マントルを備えた四口丸底フラスコに250.7部のRDGE、249.3部の1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、0.50部の触媒1201及び33.5部のメチルイソブチルケトンを添加した。攪拌及び加熱を開始し、バッチが125°Cに達するまで継続し、その時点で加熱を停止し、バッチを171°Cまで発熱させた。バッチを155°Cで45分間加熱した。その時点でエポキシ値は0.037等量/100グラムであった。この時点で205部のエチレングリコールブチルエーテルをゆっくりと添加し、続いて101部のブタノールを添加しながら、加熱を停止した。最終の樹脂は、60.2%の非揮発性の内容物を有し、0.032のエポキシ値、及び80°CのT<sub>g</sub>を示した。理論計算に基づくと、最終の樹脂は、ポリマーの重量に対するポリマー中のアリアル基の総重量に基づいて45.4重量%のアリアル基を含んでいた。

40

【0175】

比較ラン5:

メカニカルスターラー、水冷コンデンサー、及び加熱制御素子に接続した熱電対及び加熱マントルを備えた四口丸底フラスコに259.8部のEPON 828、140.3部のビスフェノールA、0.4部の触媒1201及び30.2部のメチルイソブチルケトン

50

加熱を停止し、バッチを 162 まで発熱させた。バッチを 155 で 75 分間加熱した。その時点でエポキシ値は 0.039 等量 / 100 グラムであった。この時点で 369.4 部のエチレングリコールブチルエーテルをゆっくりと添加しながら、加熱を停止した。最終の樹脂は、51.4% の非揮発性の内容物を有し、0.038 のエポキシ値、39,000 センチポアーズの 80 °F (約 27 ) におけるブルックフィールド粘度、及び 78 の Tg を示した。理論計算に基づくと、最終の樹脂は、ポリマーの重量に対するポリマー中のアリール基の総重量に基づいて 52 重量% のアリール基を含んでいた。

#### 【0176】

実施例 2 ~ 6 : コーティング組成物

実施例 2 ~ 6 のコーティング組成物を作製するために、実施例 1、ラン 1 ~ 5 のポリエーテルポリマーのそれぞれをシクロヘキサン : 芳香族 150 溶剤の 1 : 1 比により 35% の非揮発性内容物までカットした。次いで、20% (固形物対固形物 (solids on solids)) の PHENODUR PR 612 を添加し、続いて 0.1%  $H_3PO_4$  (固形物対固形物) をブタノール中の 10% 溶液として添加した。このようにして、ラン 1 ~ 5 のそれぞれに対して酸触媒による 80 / 20 ポリエーテル / フェノール配合物をもたらした。以下の表 2 は、実施例 2 ~ 6 のそれぞれの中に存在する実施例 1 のラン 1 ~ 5 の特定のポリエーテルポリマーを示す。

#### 【0177】

コーティングの性質

実施例 2 ~ 6 のコーティング組成物をそれぞれ適切なサイズのワイヤバーによりドロウダウンして、4.5 ~ 5.0 ミリグラム / 平方インチ (メートル等量は 1 平方メートル当たり 7 ~ 7.8 グラムである) の乾燥膜厚を得た。このコーティング組成物を 0.25 mm の 75 # スズメッキスチール (「ETP」) 及び 75 # スズメッキ無しのスチール (「TFS」) の両方に塗布し、ベークして、コーティングを硬化した。ベークは、ガス燃焼の強制通風ボックスオープン中 403 °F (約 206 ) で 12 分間であった。202 清浄食品缶端を、コーティングされたプレートから成形した。それぞれの缶端に缶端のコーティングされていない面の中心において 14 インチ - ポンド (1.58 Nm) 裏面衝撃 (適切な高さから落下させた 2 ポンド (0.91 kg) の錘を用いて) を加えた。缶端を、180 °F (82 ) の初期温度を有する 2 つの異なる浸蝕性の食品製品 (すなわち、表 2 中の浸蝕性の食品製品 1 及び 2) 中に浸漬し、120 °F (約 49 ) で 2 週間貯蔵した。2 週間後、缶端を食品製品から取り出し、水ですすぎ、そして接着、腐食、汚れ、及び白化の評価をした。結果を以下の表 2 に示す。

#### 【0178】

表 2 に示すように、実施例 4 及び 5 の RDGE 含有配合物は、比較例 6 の BPA 含有配合物に類似の性能を示す。実施例 2 及び 3 の低 Tg の CHDMGE 含有配合物は、この試験では実施例 4 及び 5 の高 Tg の RDGE 含有配合物よりも劣っていた。

#### 【0179】

10

20

30

【表3】

表2

コーティング組成物	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例6
樹脂	実施例1、ラン1	実施例1、ラン2	実施例1、ラン1	実施例1、ラン2	実施例1、ラン5
ETP					
浸蝕性食物製品1					
接着／白化	8／10	8／10	10／10	10／10	10／10
汚れ／腐食	7／7	5／7	10／10	10／10	10／10
浸蝕性食物製品2					
接着／白化	8／10	8／10	10／10	10／10	10／10
汚れ／腐食	7／7	5／5	9／9	10／9	10／10
TFS					
浸蝕性食物製品1					
接着／白化	8／7	8／7	10／10	10／10	10／10
汚れ／腐食	9／7	9／5	10／10	10／10	10／10
浸蝕性食物製品2					
接着／白化	8／5	8／5	10／10	10／10	10／10
汚れ／腐食	9／7	9／5	10／9	10／8	10／10

## 【0180】

下記の実施例7～13は、任意の多環式基を有するポリエーテルポリマーを含む本発明の実施形態に関する。

実施例7：2モルの4-ヒドロキシフェニル酢酸（HPAA）と1モルのトリシクロデカンジメタノール（TCDM）との付加物

メカニカルスターラー、ディーン-スタルクトラップの頂部上の水冷コンデンサー、及び加熱制御素子に接続した熱電対及び加熱マントルを備えた四口丸底フラスコに705.6部のTCDM（OXEAから）、1094.4部のHPAA（Acetoから）、1.8部の触媒4201重合触媒（Atofinaからのジブチルスズオキシド）を添加した。攪拌及び加熱を開始し、バッチが230 に達するまで4時間継続した。バッチを230 で更に4時間加熱した。その時点で酸値は2.0mg KOH/グラムであった。この時点で、バッチが120 に達するまで加熱を停止し、その時点でバッチを排出した。この材料は室温で粘着性の半固体であった。

## 【0181】

実施例8：2モルの4-ヒドロキシフェニル酢酸（HPAA）と1モルのイソソルビドとの付加物

メカニカルスターラー、ディーン-スタルクトラップの頂部上の水冷コンデンサー、及び加熱制御素子に接続した熱電対及び加熱マントルを備えた四口丸底フラスコに162.2部のイソソルビド（ADMからのポリマーグレード）、337.8部のHPAA、0.5部の触媒4201重合触媒を添加した。攪拌及び加熱を開始し、バッチが240 に達するまで5時間継続した。その時点で酸値は2.0mg KOH/グラムであった。バッチが150 に達するまで加熱を停止し、その時点でバッチを排出した。この材料は室温で粘着性の固体であった。

## 【0182】

実施例9：実施例7の付加物を組み込んだポリエーテルポリマー

メカニカルスターラー、水冷コンデンサー、及び加熱制御素子に接続した熱電対及び加熱マントルを備えた四口丸底フラスコに80.5部の1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3,3,5-トリメチル-シクロヘキサンのジグリシジルエーテル（Sachem（The Netherlands））、73.4部の実施例7のHPAA-TCDM付加物、0.15部の触媒1201重合触媒（Shellから）及び8部のメチルイソブチルケトン（MIBK）を添加した。攪拌及び加熱を開始し、バッチが125 に達するまで継続し、その時点でバッチを147 まで発熱させた。バッチを120 まで戻し、2時間保持した。この時点で及びエポキシ値は0.040等量/100グラムであった。この時点で、

140部のキシレン：シクロヘキサノン：プロピレングリコールメチルエーテルアセテートの2：1：1混合物を添加しながら、加熱を停止した。最終の樹脂組成物は、52.2%の非揮発性内容物を有し、0.033のエポキシ値、3800センチポアーズの粘度、及び88のTgを示した。

【0183】

実施例10：実施例7の付加物を組み込んだポリエーテルポリマー

メカニカルスターラー、水冷コンデンサー、及び加熱制御素子に接続した熱電対及び加熱マントルを備えた四口丸底フラスコに55.4部のヒドロキシノンのジグリシジルエーテル、94.7部の実施例7のHPAA-TCDM付加物、0.15部の触媒1201重合触媒(Shellから)及び16.7部のメチルイソブチルケトンを添加した。攪拌及び加熱を開始し、バッチが120に達するまで継続した。この時点でバッチを125~130で3時間保持した。この時点でエポキシ値は0.041等量/100グラムであった。この時点で、136部のシクロヘキサノンをゆっくりと添加しながら、加熱を停止した。最終の樹脂組成物は、50.7%の非揮発性内容物を有し、0.034のエポキシ値、及び48のTgを示した。

10

【0184】

実施例11：実施例8の付加物を組み込んだポリエーテルポリマー

メカニカルスターラー、水冷コンデンサー、及び加熱制御素子に接続した熱電対及び加熱マントルを備えた四口丸底フラスコに68.1部の1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル(Emerald Materials(New Jersey)からのCHDMDGE)、89.2部の実施例8のHPAA-イソソルビド付加物、0.15部の触媒1201重合触媒及び8部のメチルイソブチルケトンを添加した。攪拌及び加熱を開始し、バッチが130に達するまで継続し、その時点でバッチを125~130で4時間保持した。その時点でエポキシ値は0.033等量/100グラムであった。この時点で23部シクロヘキサノンをゆっくりと添加し、続いて23部のプロピレングリコールメチルエーテルアセテート及び46部のキシレンを添加しながら、加熱を停止した。最終樹脂組成物は、61.9%の非揮発性内容物を有し、0.034のエポキシ値、及び36のTgを示した。

20

【0185】

実施例12：コーティング組成物

シクロヘキサノ：芳香族150の1：1混合物を用いて、実施例9のポリエーテルポリマー組成物を35%の非揮発性内容物にカットした。次いで、20%(固形物対固形物)のPHENODUR PR 612フェノール系架橋剤(Cyttec(Smyrna, Georgia))を添加し、続いて、0.1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(固形物対固形物)をブタノール中の10%溶液として添加した。このように、酸触媒の80：20ポリエーテル：フェノール系コーティング組成物を得た。

30

【0186】

業界標準のBPA系ポリエーテルコーティング組成物と共に、実施例12のコーティング組成物をETP及びTFSの両方にそれぞれ塗布した。コーティングを適切なサイズのワイヤバーによりドロダウンして、4.5~5.0ミリグラム/平方インチ(「msi」)(0.69~0.78mg/cm<sup>2</sup>)の乾燥膜厚を得た。次いで、コーティングされた金属試料をガス燃焼オーブン中403°F(約206)で12分間でベークした。202清浄食品缶端を、得られたコーティング済みプレートから成形した。それぞれの缶端に缶端のコーティングされていない面の中心において14インチ-ポンド(1.58Nm)裏面衝撃を加えた。次いで、缶端を、180°F(82)の初期温度を有する2つの異なる浸蝕性の食物製品(すなわち、表2中の浸蝕性の食物製品1及び2)中に浸漬し、120°F(約49)で2週間貯蔵した。2週後、缶端を食物製品から取り出し、水ですすぎ、そして接着、腐食、汚れ、及び白化の評価をした。結果を以下の表3に示す。

40

【0187】

## 【表 4】

表 3

コーティング組成物	市販品対照	実施例12
ETP		
浸蝕性食物製品1		
接着／白化	10／10	10／10
汚れ／腐食	10／10	10／10
浸蝕性食物製品2		
接着／白化	10／10	10／10
汚れ／腐食	10／10	10／10
TFS		
浸蝕性食物製品1		
接着／白化	10／10	10／10
汚れ／腐食	10／10	10／10
浸蝕性食物製品2		
接着／白化	10／10	10／10
汚れ／腐食	10／9	10／10

10

20

## 【 0 1 8 8 】

表 3 のデータにおいて示すように、実施例 1 2 のコーティング組成物は、B P A 系市販品対照に類似の性能を示した。

## 実施例 1 3 : コーティング組成物

実施例 1 1 の C H D M D G E / H P A A - イソソルビドポリエーテルポリマー組成物をシクロヘキサノンにより 4 0 % 固形分まで希釈した。9 0 部の希釈したポリマー混合物、8 . 6 部の C Y M E L 1 0 5 4 架橋剤 ( C y t e c から )、0 . 4 5 部の L a n c o T F 1 7 8 0 ワックス ( L u b r i z o l から )、及び 0 . 9 9 部の L a n o c e r i n 製品 ( L u b r i z o l から ) を混合することにより、金属パッケージング用の外部コーティング配合物を作製した。この配合物は、4 1 . 9 重量 % の固形分内容物及び 8 7 . 5 : 1 2 . 5 のポリエーテル : 架橋剤比 ( 固形分基準 ) を有していた。このコーティングをワイパーにより平面金属基材上にドロウダウンして、T F S 金属シート上に 3 . 5 ~ 4 . 0 m s i ( 0 . 5 4 ~ 0 . 6 2 m g / c m <sup>2</sup> ) の乾燥膜厚のコーティングを得、4 0 0 ° F ( 約 2 0 4 ) のオープン中で 2 回の 1 0 分間のベークを用いて二重ベークし、様々な膜特性を試験した。市販の B P A 系エポキシパッケージングコーティング製品を対照として使用し、同じ方法で塗布及び硬化した。次いで、硬化したコーティング済み基材を様々な試験にかけて、様々なコーティング特性を評価した。これらの試験に対するデータを下記の表 4 に示す。表 4 のデータ中に示すように、この実験的なコーティング組成物は、M E K 耐溶剤性 ( 5 5 ~ 6 0 M E K ラビングは許容し得るものであるが ) を例外として市販品対照と同等の性能を示した。

30

40

## 【 0 1 8 9 】

【表 5】

表 4

サンプル	コントロール	実施例 13
コーティング済みパネル外観	良好、平滑	良好、平滑
乾式接着	10	10
28インチポンド(3.16Nm)裏面衝撃クレー징	10	10
28インチポンド(3.16Nm)裏面衝撃接着	10	10
MEK耐溶性	>100	55~60
絞り加工缶加工	100%合格	100%合格
絞り加工缶加工+250°F(121°C)で90分のレトルトファジー (絞り加工缶のレトルト後の接着性低下試験)	100%合格	100%合格

10

## 【0190】

表 4 のコーティングデータは、実施例 13 のコーティング組成物が、特定のパッケージングコーティング物品上の外部コーティングの形成における使用に好適であり得るということを示唆する。

## 【0191】

本明細書に引用するすべての特許、特許出願及び公開公報、並びに電子的に入手可能な資料の開示内容の全体を援用する。上記の詳細な説明及び実施例はあくまで理解を助けるために示したものである。これらによって不要な限定をするものと理解されるべきではない。本発明は、示され記載された厳密な詳細事項に限定されるべきではないが、それは当業者に対して明らかな変形が特許請求の範囲において規定された本発明の範囲に包含されるからである。

20

以下、本願の出願時の特許請求の範囲の内容を記載する。

## [請求項 1]

食品若しくは飲料の容器又はこれらの一部の金属基材と、前記金属基材の主表面の少なくとも一部の上に塗布されたコーティングとを含む物品であって、前記コーティングが、

30

次の式 I :  $-O-Ar-(R_n-Ar)_n-O-$

(式中、それぞれの Ar は、独立にアリール又はヘテロアリール基であり、

それぞれの n は独立に 0 又は 1 であり、

R は、存在する場合には、二価の有機基であり、そして

前記 2 つの酸素原子はそれぞれエーテル酸素である) の 1 つ以上のセグメントを有し、少なくとも 70 のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を示す膜形成量のポリエーテルポリマーを含み、そして、

前記コーティング組成物が、少なくともビスフェノール A 及びビスフェノール A のジグリシジルエーテルを実質的に含まない、上記物品。

## [請求項 2]

前記ポリエーテルポリマーが 70 ~ 150 の T<sub>g</sub> を示す、請求項 1 に記載の物品。

40

## [請求項 3]

前記ポリエーテルポリマーが 80 ~ 110 の T<sub>g</sub> を示す、請求項 1 に記載の物品。

## [請求項 4]

前記ポリエーテルポリマーが骨格鎖炭素原子に結合した 1 つ以上のペンダントヒドロキシル基を含む、請求項 1 に記載の物品。

## [請求項 5]

前記骨格鎖が  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$  セグメントを含む、請求項 4 に記載の物品。

## [請求項 6]

50

アリール又はヘテロアリール基が、前記ポリマーの重量に対してポリマー中に存在するアリール及びヘテロアリール基の総重量に基づいてポリエーテルポリマーの少なくとも20重量パーセントを構成する、請求項1に記載の物品。

[請求項7]

前記ポリエーテルポリマーが、ポリエポキシド及び多価フェノールを含む成分の反応生成物である、請求項1に記載の物品。

[請求項8]

前記ポリエポキシド及び前記多価フェノールのそれぞれがアリール又はヘテロアリール基を独立に含む、請求項7に記載の物品。

[請求項9]

前記ポリエポキシド又は多価フェノールの1つ以上が、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、1,1-ジ(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-シクロヘキサン、1,1-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-シクロヘキサン、又はこれらのいずれかのジグリシジルエーテルから選択される、請求項7に記載の物品。

10

[請求項10]

前記ポリエポキシド又は多価フェノールの1つ以上が、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチル-シクロヘキサン又は1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチル-シクロヘキサンのジグリシジルエーテルから選択される、請求項7に記載の物品。

20

[請求項11]

前記ポリエーテルポリマーが少なくとも2,000の数平均分子量を有する、請求項1に記載の物品。

[請求項12]

Rが、存在する場合には、

-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-以外の二価の基である、請求項1に記載の物品。

[請求項13]

nが1であり、Rが2つのAr基を接続する骨格鎖セグメント中に四級炭素原子を含む、請求項1に記載の物品。

[請求項14]

Rが少なくとも1つの環式基を含む、請求項13に記載の物品。

30

[請求項15]

(i) Rがエステル結合を含まず、そして(ii)少なくとも1つの環式基が二価の脂環式基である、請求項14に記載の物品。

[請求項16]

nが1であり、Rが少なくとも1つのエステル結合を含む、請求項1に記載の物品。

[請求項17]

Rが、下式：

-R<sup>5</sup><sub>t</sub>-C(O)-O-R<sup>4</sup>-O-C(O)-R<sup>5</sup><sub>t</sub>-

(式中、

R<sup>4</sup>は二価の有機基であり、

それぞれのR<sup>5</sup>は二価の有機基であり、そして

それぞれのtは0又は1である)のセグメントを含む、請求項16に記載の物品。

40

[請求項18]

前記ポリエーテルポリマーがエステル結合を含まない、請求項1に記載の物品。

[請求項19]

前記コーティング組成物が液体キャリアを含み、水系システムからなる、請求項1に記載の物品。

[請求項20]

前記コーティング組成物が液体キャリアを含み、有機溶剤系システムからなる、請求項

50



1 に記載の物品。

[ 請求項 2 1 ]

前記コーティング組成物が食品と接触するコーティングである、請求項 1 に記載の物品。

[ 請求項 2 2 ]

金属基材を準備する工程と；

次の式 I :  $-O-Ar-(R_n-Ar)_n-O-$

(式中、

それぞれの Ar は、独立にアリール又はヘテロアリール基であり、

それぞれの n は独立に 0 又は 1 であり、

R は、存在する場合には、二価の有機基であり、そして

前記 2 つの酸素原子はそれぞれエーテル酸素である) の 1 つ以上のセグメントを有し、少なくとも 70 のガラス転移温度 ( T g ) を示すポリエーテルポリマーを含むコーティング組成物を準備する工程と、ここで、前記コーティング組成物が、少なくともビスフェノール A 及びビスフェノール A のジグリシジルエーテルを実質的に含まない；及び

前記基材を食品若しくは飲料の容器又はこれらの一部に成形する前又は後に、前記コーティング組成物を前記基材の主表面の少なくとも一部の上に塗布する工程と；

を含む方法。

[ 請求項 2 3 ]

その上に塗布された前記コーティング組成物を有する金属基材を食品若しくは飲料の容器又はこれらの一部に成形することを更に含む、請求項 2 2 に記載の方法。

[ 請求項 2 4 ]

前記金属基材が、予備成形された食品若しくは飲料の容器の一部と成る、請求項 2 2 に記載の方法。

[ 請求項 2 5 ]

次の式 I :  $-O-Ar-(R_n-Ar)_n-O-$

(式中、

それぞれの Ar は、独立にアリール又はヘテロアリール基であり、

それぞれの n は独立に 0 又は 1 であり、

R は、存在する場合には、二価の有機基であり、そして

前記 2 つの酸素原子はそれぞれエーテル酸素である) の 1 つ以上のセグメントを有し、少なくとも 70 のガラス転移温度 ( T g ) を示す、膜形成量のポリエーテルポリマー及び

液体キャリアを含む、コーティング組成物であって、

前記コーティング組成物が、少なくともビスフェノール A 及びビスフェノール A のジグリシジルエーテルを実質的に含まない、コーティング組成物。

10

20

30

## フロントページの続き

- (74)代理人 100108899  
弁理士 松本 謙
- (72)発明者 エヴァンス, リチャード・エイチ  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州15090, ウェックスフォード, セント・ジェームズ・プレイ  
ス 1801
- (72)発明者 ニーダースト, ジェフリー  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州15656, リーチバーグ, サンライズ・ドライブ 596
- (72)発明者 オブライエン, ロバート・エム  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州15063, マノンガヒラ, リッジ・ロード 163
- (72)発明者 ブルーヴォ, ブノワ  
フランス国 71290 ラベルジュモン・ド・キュイズリー, アン・ブライユ
- (72)発明者 ロマノリ, ケヴィン  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州15216, ピッツバーグ, グリーンマウント・アベニュー 1  
516
- (72)発明者 シュッテ, グラント  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州15228, ピッツバーグ, アカデミー・アベニュー 114
- (72)発明者 ステンソン, ポール  
スイス国 8136 ガッティコン, ブーヘンヴェーク 1
- (72)発明者 ヴァン クレン, トム  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州16046, マーズ, ウエスト・ヴァンダービルト・ドライブ  
206

審査官 吉 澤 英一

- (56)参考文献 特開2006-176658(JP, A)  
特開平08-151428(JP, A)  
特開平02-055727(JP, A)  
特開2003-012763(JP, A)  
特開2004-053016(JP, A)  
特開2002-220563(JP, A)  
国際公開第2009/015493(WO, A1)  
特表2008-512271(JP, A)  
特表2005-523981(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 171/00  
B65D 23/08  
C08G 59/62