

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6170433号
(P6170433)

(45) 発行日 平成29年7月26日 (2017. 7. 26)

(24) 登録日 平成29年7月7日 (2017. 7. 7)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 15/09 (2006. 01)

B 3 2 B 15/09 A

B 0 5 D 7/14 (2006. 01)

B 0 5 D 7/14 F

B 0 5 D 7/24 (2006. 01)

B 0 5 D 7/24 3 0 2 V

B 6 5 D 8/00 (2006. 01)

B 6 5 D 8/00 A

C 0 9 D 167/00 (2006. 01)

C 0 9 D 167/00

請求項の数 8 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-534037 (P2013-534037)
 (86) (22) 出願日 平成23年10月14日 (2011. 10. 14)
 (65) 公表番号 特表2014-501634 (P2014-501634A)
 (43) 公表日 平成26年1月23日 (2014. 1. 23)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/056376
 (87) 国際公開番号 W02012/051540
 (87) 国際公開日 平成24年4月19日 (2012. 4. 19)
 審査請求日 平成26年10月10日 (2014. 10. 10)
 (31) 優先権主張番号 61/393, 584
 (32) 優先日 平成22年10月15日 (2010. 10. 15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 503026211
 ヴァルスパー・ソーシング・インコーポレ
 ーテッド
 アメリカ合衆国ミネソタ州55440-1
 461, ミネアポリス, サウス・サード・
 ストリート 1101 ビー・オー・ボッ
 クス 1461
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行
 (74) 代理人 100092967
 弁理士 星野 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属基材用ポリエルテル系コーティング組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属基材を有する食品容器若しくは飲料容器、又はその一部と、前記金属基材の少なくとも一部に塗布されたコーティング組成物とを含む物品であって、前記コーティング組成物がコポリエステル樹脂と架橋剤とを含み、当該コポリエステル樹脂が、

10 ~ 50 のガラス転移温度を示し、かつ交互のハードセグメントとソフトセグメントとからなる非ランダム分布を含む主鎖を有するコポリエステル樹脂であって、ここで、ハードセグメントは環状基含有ポリエステルオリゴマー若しくはポリマーにより与えられ、ソフトセグメントは脂肪族反応物により与えられ、ここで、前記脂肪族反応物が、アジピン酸、アゼライン酸、脂肪酸系二酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、又はこれら

10

らの誘導体若しくは混合物を含む、

前記物品。

【請求項 2】

前記コポリエステル樹脂が、15 ~ 35 のガラス転移温度を示す、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】

前記ポリエステルオリゴマー又はポリマーが、少なくとも約 500 の数平均分子量を有する、請求項 1 または 2 に記載の物品。

【請求項 4】

前記コポリエステル樹脂が、ヒドロキシル官能性ポリエステルオリゴマー又はポリマー

20

、及び二酸又は二酸等価物を含む反応物の反応生成物であり、ポリエステルオリゴマー又はポリマーと二酸又は二酸等価物との重量比が8 : 1 ~ 20 : 1である、請求項1 ~ 3のいずれかに記載の物品。

【請求項5】

前記コーティング組成物が、全樹脂固形物を基準に、少なくとも60重量%のコポリエステル樹脂、および2重量% ~ 20重量%のアクリレートコポリマーを含み、前記アクリレートコポリマーが1個以上のグリシジル基を含む請求項1 ~ 4のいずれかに記載の物品。

【請求項6】

前記コーティング組成物が、結合されたビスフェノールA及び芳香族グリシジルエーテル化合物を実質的に含有せず、前記物品が、前記缶端部の少なくとも一部に塗布されたコーティング組成物を有する飲料用缶のリベット端部を含む、請求項1 ~ 5のいずれかに記載の物品。

【請求項7】

全樹脂固形物を基準に、少なくとも60重量%のコポリエステル樹脂と、架橋剤とを含むコーティング組成物であって、当該コポリエステル樹脂は、

10 ~ 50 のガラス転移温度を示し、かつ交互のハードセグメントとソフトセグメントを含み、ここで、該コポリエステル樹脂は、

10 ~ 100 のガラス転移温度を示すポリエステルオリゴマー又はポリマーと二酸又は二酸等価物とを含む成分からなる反応生成物であり、前記ソフトセグメントが該二酸又二酸等価物により与えられ、

前記コーティング組成物は、適切に硬化された場合、食品と接触する包装用コーティングとして使用するのに適している、

前記コーティング組成物。

【請求項8】

前記コーティング組成物が、乾燥被覆厚さ7ミリグラム/平方インチ(1.09 mg / cm²)で飲料用缶のリベット端部上に存在する場合、水に溶解した1重量%のNaClを含有する室温の電解質溶液に4秒間暴露された後、1ミリアンペア未満の電流を通す、請求項7に記載の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、2010年10月15日にProuvostらによって出願された「Polyester-Based Coating Composition for Metal Substrates」と題される米国仮特許出願第61/393,584号の優先権を主張し、当該特許出願は参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

2ピース食品用及び飲料用缶の表面をコーティングするために、多種多様なコーティングが使用されている。これら缶は、一般に、「コイルコーティング」作業によりコーティングされる、即ち、好適な金属基材(例えば、スチール若しくはアルミニウム金属)の平面シートを好適な組成物でコーティングした後、コーティングされた基材を缶の端部若しくは胴に成形する。コーティングは、基材に対する高速塗布が可能であり、かつ、硬化されたときに、この難度が高い最終用途において機能するのに必要な特性を提供することができなければならない。例えば、コーティングは、食品と接触しても安心であり、基材への優れた接着性を示し、成形工程中に絞り加工されることが可能であり、端部コーティングとして使用される場合、端部が開かれたときにギザギザのない縁部を提供し、汚染並びに他のコーティング欠陥、例えば「ワキ(発泡跡)(popping)」、「白化」、及び/又

10

20

30

40

50

は「膨れ」などに対する耐性があり、かつ、過酷な環境に暴露される場合であっても、長期間にわたる耐劣化性を有する必要がある。これまでのコーティングは、1つ以上の欠点に悩まされてきた。

【0003】

エポキシ系コーティング及びポリ塩化ビニル系コーティングなどの様々なコーティングが、缶内面保護コーティングとして使用されてきた。しかしながら、これらコーティングタイプのそれぞれは、潜在的な短所を有する。例えば、ポリ塩化ビニル若しくは関連するハロゲン化合物含有ビニルポリマーを含有する材料のリサイクルは、多くの問題を有し得る。一部には、食品と接触するエポキシコーティングを調製するために一般的に使用される特定のエポキシ化合物を低減若しくは排除することを望む声もある。

10

【0004】

上述の短所に取り組むため、包装用コーティング業界は、ポリエステル樹脂系などの代替的な結合剤系に基づくコーティングを求めてきた。しかしながら、コーティング特性（例えば、可撓性、接着性、耐腐食性、安定性、耐亀裂割れ性等）の所望のバランスを呈するポリエステル系コーティングを調製することには、問題があった。例えば、かかるコーティングに関しては、典型的には、耐腐食性と成形加工特性との間にトレードオフが存在する。良好な成形加工特性及び亀裂割れのないことの両方を呈する、食品との接所に適しているポリエステル系コーティングは、柔軟過ぎる傾向、及び不適切な耐腐食性を呈する傾向がある。反対に、食品との接所に適している良好な耐腐食性を呈するポリエステル系コーティングは、典型的には、加工の際に不十分な可撓性及び不適切な亀裂割れを呈して

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

市場で必要なのは、例えば、包装用コーティングなどのコーティングで用いるための改善された結合剤系である。かかる包装、組成物、及び該組成物を調製する方法が本明細書で開示され、特許請求の範囲に記載される。

【課題を解決するための手段】

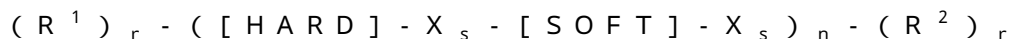
【0006】

一態様において、本発明は、様々なコーティング用途で有用なコーティング組成物に関する。コーティング組成物は、少なくとも被膜形成量のポリエステルポリマーを、好ましくは、1つ以上のソフトセグメント及び1つ以上のハードセグメント、より好ましくは少なくとも2つのハードセグメントを含む主鎖を有するコポリエステル樹脂の形態で含むのが好ましい。好ましい実施形態において、ポリエステルポリマーは、複数のハードセグメントを含み、かつ、好ましくは、約10～約50、より好ましくは10～35のガラス転移温度（「T_g」）を示す。1つ以上のハードセグメントは、約10～約100のT_gを示すのが好ましい。

30

【0007】

一実施形態において、ポリエステルポリマーは次の構造を有する。



40

（式中、

[HARD]は独立してハードセグメントを示し、

[SOFT]は独立してソフトセグメントを示し、

各Xは、存在する場合、独立して2価の有機基であり、

各sは、独立して、0又は1であり、

nは、少なくとも1（より好ましくは少なくとも2）であり、

R¹は、存在する場合、反応性官能基、有機基、若しくは、任意に末端反応性官能基を含んでもよく、かつ任意に逐次結合を介してハードセグメントに結合されていてもよいソフトセグメントであり、

R²は、存在する場合、反応性官能基、有機基、若しくは、任意に末端反応性官能基を

50

含んでいてもよいハードセグメントであり、

各 r は、独立して、0 又は 1 である。）

一実施形態において、ポリエステルポリマーは、10 ~ 50 の T_g を示し、かつ交互のハードセグメント及びソフトセグメントを含むコポリエステル樹脂である。コポリエステル樹脂は、次の (i) と (ii) とを含む成分の反応生成物であるのが好ましい：(i) 10 ~ 100 の T_g を示すポリエステルオリゴマー若しくはポリマー（好ましくはヒドロキシル基末端）、及び (ii) 酸若しくはポリ酸（好ましくは二酸）若しくは等価物（例えば、無水物、エステルなど）。好ましくは、ハードセグメントは成分 (i) によってもたらされ、ソフトセグメントは成分 (ii) によってもたらされる。

【0008】

10

好ましい本発明のコーティング組成物は、遊離状態のビスフェノール A（「BPA」）及び/又は芳香族グリシジルエーテル化合物、例えば、BPA のグリシジルエーテル（「BADGE」）、ビスフェノール F のグリシジルエーテル（「BFDGE」）、及びエポキシノボラック（例えば、NOGE）を実質的に含有せず、より好ましい組成物は、結合 BPA 及び/又は芳香族グリシジルエーテル化合物も実質的に含有しない。

【0009】

本発明はまた、例えば、包装物品（例えば、食品及び飲料容器、若しくはその一部）のようなコーティングされた物品を提供する。好ましい包装物品は、金属基材を少なくとも部分的に使用して形成される「2 ピース」缶である。これら好ましい缶は、典型的には胴部分と端部部分とを含み、胴部分及び端部部分の少なくとも一方は金属（例えば、アルミニウム若しくはスチール）であり、少なくとも 1 つの主表面上が本発明のコーティング組成物でコーティングされている。

20

【0010】

本発明はまた、適切に硬化された場合、食品と接触する包装用コーティングとしての使用に適しているのが好ましい本発明のコーティング組成物を提供することと、食品容器若しくは飲料容器若しくはその一部を形成するのに適している平面の金属基材の少なくとも一部に該コーティング組成物を塗布することと、を含む方法を提供する。好ましい実施形態において、本方法は、コイルコーティング法を利用して達成される。例えば、最初に、好適な基材（例えば、アルミニウム若しくはスチールシートメタル）のコイルの片面若しくは両面を本発明のコーティング組成物でコーティングし、硬化し（例えば、焼付け法を用いて）次に、硬化された基材を（例えば、打抜き加工若しくは絞り加工によって）食品容器若しくは飲料容器若しくはその一部（例えば、飲料用缶端部など）に成形する。

30

【0011】

本発明はまた、胴及び端部を提供する工程と、ここで、胴及び端部の少なくとも一方の少なくとも一面は、本発明のコーティング組成物でコーティングされる；胴を製品（例えば、食品若しくは飲料製品）で充填する工程と；端部を胴に取り付ける工程と、を含む方法を提供する。

【0012】

本発明の 1 つ以上の実施形態の詳細を以下に説明する。本発明のその他の特徴、目的、及び利点は、説明及び特許請求の範囲により明らかとなるであろう。

40

（選択的定義）

特に明記しない限り、本明細書で使用される以下の用語は、以下に提示する意味を有する。

【0013】

本明細書で使用するとき、用語「有機基」は、脂肪族基、環式基、若しくは脂肪族基と環式基との組み合わせ（例えば、アルカリル及びアラルキル基）として分類される炭化水素基（酸素、窒素、硫黄、及びケイ素等の炭素及び水素以外の任意の元素を有する）を意味する。用語「脂肪族基」は、炭素及び水素以外の任意の元素を有することができる、飽和若しくは不飽和で、線状若しくは分枝状の炭化水素基を意味する。この用語は、例えば、アルキル、アルケニル及びアルキニル基を包含するのに使用される。用語「環式基」は

50

、脂環式炭化水素若しくは芳香族基として分類される閉環炭化水素基を意味し、両方ともヘテロ原子を含み得る。用語「脂環式炭化水素」は、芳香族基でない環を含有する有機基を意味する。

【0014】

同じであっても異なってもよい基は、「独立して」何かであると称される。本発明の化合物の有機基上において、置換が予想される。本願全体で使用される所定の用語の詳細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、か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（アルコキシ基中等に）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含むことを意図する。例えば、語句「アルキル基」は、純粋な解放した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-ブチル及び同様物等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包含することを意図する。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、スルホアルキル等を含む。一方、語句「アルキル部分」は、メチル、エチル、プロピル、t-ブチル及び同様物等の、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、特定の部分の両方の詳細説明、並びに該部分を包含する広範な種類の置換及び非置換構造の詳細説明であることが意図される。

【0015】

特定の遊離化合物（mobile compound）を「実質的に含有しない」という用語は、本発明の組成物が、該遊離化合物を100パート・パー・ミリオン（ppm）未満の量で含有していることを意味している。特定の遊離化合物を「本質的に含有しない」という用語は、本発明の組成物が、該遊離化合物を10ppm未満の量で含有していることを意味する。特定の遊離化合物を「本質的に完全に含有しない」という用語は、本発明の組成物が、該遊離化合物を1ppm未満の量で含有していることを意味する。特定の遊離化合物を「完全に含有しない」という用語は、本発明の組成物が、該遊離化合物を20パート・パー・ビリオン（ppb）未満の量で含有していることを意味する。

【0016】

用語「遊離状態の（mobile）」とは、最終用途に応じて、いくつかの規定された条件一式に関して、コーティング（典型的は、 $\sim 1 \text{ mg/cm}^2$ （ 6.5 mg/in^2 ）の厚さ）を試験媒体に曝露したときに、硬化したコーティングから該化合物を抽出することができることを意味する。こうした試験条件の例は、硬化コーティングをHPLCグレードのアセトニトリルに25にて24時間曝露するというものである。上記のフレーズが「遊離状態の」という用語なしで使用されている場合には（例えば、「XYZ化合物を実質的に含有しない」）、該化合物が、コーティング中において遊離状態であろうと、あるいはコーティングの成分と結合した状態であろうと、本発明の組成物は、該化合物を上記の量未満の量で含有する。

【0017】

用語「架橋剤」は、ポリマー間若しくは同一ポリマーの2つの異なる領域間に共有結合を形成することができる分子を指す。

用語「水分散性」とは、水分散性ポリマーとの関係においては、安定混合物を形成するために、ポリマーが水（若しくは水性担体）に混合され得ることを意味する。例えば、120°F（48.9）で1週間貯蔵した後に非混和層に分離する混合物は、安定混合物ではない。用語「水分散性」は用語「水溶性」を含むことを意図する。換言すれば、定義により、水溶性ポリマーは水分散性ポリマーであるとも考えられる。

【 0 0 1 8 】

用語「分散液」は、分散性ポリマーとの関係においては、分散性ポリマーと担体との混合物を指す。用語「水分散性」は用語「水溶性」を含むことを意図する。

別途記載のない限り、「(メタ)アクリレート」化合物(「メタ」が括弧付きの場合)への言及は、アクリレート化合物及びメタアクリレート化合物の両方を含むことを意味する。

【 0 0 1 9 】

用語「ポリカルボン酸」は、ポリカルボン酸及びその無水物若しくはエステル変異型の双方を含む。

用語「上に(on)」は、表面若しくは基材の上に(on)塗布されたコーティングとの関係においては、表面若しくは基材に直接塗布されたコーティング若しくは間接的に塗布されたコーティングの双方を含む。したがって、例えば、基材の上にあるプライマー層に塗布されたコーティングは、基材に塗布されたコーティングを構成する。

【 0 0 2 0 】

別途記載のない限り、用語「ポリマー」は、ホモポリマー及びコポリマー(即ち、2種以上の異なるモノマーのポリマー)の双方を含む。同様に、別途記載のない限り、例えば、「ポリエステル」などといったポリマークラスを表す用語は、ホモポリマー及びコポリマー(例えば、コポリエステルポリマー)の双方を含むことを意図する。

【 0 0 2 1 】

用語「不飽和(unsaturated)」又は「不飽和(unsaturation)」は、化合物との関係において用いられる場合、少なくとも1つの非芳香族二重結合、典型的には炭素-炭素二重結合を含む化合物を指す。

【 0 0 2 2 】

「含む(comprises)」という用語及びその変形は、それらの用語が説明及び請求項に出現する箇所において、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は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詳細説明は、他の実施形態が有用でないことを暗示するものではなく、他の実施形態を本発明の範囲から除外することを意図するものではない。

【 0 0 2 3 】

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以上の」は、互換可能に使用される。したがって、例えば「an」添加剤を含有する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」添加剤を含有することを意味すると解釈し得る。

【 0 0 2 4 】

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全ての数が含まれる(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、より広範な範囲内に含まれる部分範囲の全ての特定の開示であることが意図される(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 2 5 】

本発明はポリエステルポリマーを提供し、該ポリエステルポリマーは、好ましい実施形態では、1つ以上のハードセグメント及び1つ以上のソフトセグメントの両方を有するコポリエステルポリマーである。ポリエステルポリマーは、例えば、金属製食品若しくは飲料容器などの包装物品上で使用するための接着性コーティング中の結合剤ポリマーとして特に有用である。したがって、本発明はまた、好ましくは少なくとも被膜形成量で本発明のポリエステルポリマーを含むコーティング組成物を提供する。典型的には、コーティング組成物は、1種以上の任意の液体担体と、架橋剤、触媒、顔料などの1つ以上の他の任

意成分とを更に含む。

【 0 0 2 6 】

本発明の好ましい組成物は、遊離状態のビスフェノール A (B P A) 及び芳香族グリシジルエーテル化合物 (例えば、 B P A のグリシジルエーテル (B A D G E) 、ビスフェノール F のグリシジルエーテル (B F D G E) 、及びエポキシノボラック) を実質的に含有しない、より好ましくは、遊離状態の B P A 及び芳香族グリシジルエーテル化合物を本質的に含有しない、更により好ましくは、遊離状態の B P A 及び芳香族グリシジルエーテル化合物を本質的に完全に含有しない、及び最も好ましくは、遊離状態の B P A 及び芳香族グリシジルエーテル化合物を完全に含有しない。コーティング組成物はまた、より好ましくは、結合 B P A 及び芳香族グリシジルエーテル化合物を実質的に含有しない、より好ましくは、結合 B P A 及び芳香族グリシジルエーテル化合物を本質的に含有しない、更により好ましくは、結合 B P A 及び芳香族グリシジルエーテル化合物を本質的に完全に含有しない、並びに最も好ましくは、結合 B P A 及び芳香族グリシジルエーテル化合物を完全に含有しない。

10

【 0 0 2 7 】

本発明のポリエステルポリマーは、典型的には、1つ以上のポリ酸分子及び1つ以上のポリオール分子を含む反応物から形成される。本明細書に含まれるポリエステルの反応させる方法及び反応物の種々の考察では、ポリエステルの合成する際に、特定の酸は、カルボン酸、無水物、エステル (例えば、アルキルエステル) の形態、若しくは等価形態であってもよいことを理解すべきである。ポリエステルの製造するのに有用なポリ酸及びポリ

20

【 0 0 2 8 】

好適なポリ酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フマル酸、イソフタル酸、マレイン酸、フタル酸、セバシン酸、コハク酸、テレフタル酸、これらの無水物及びエステル変異型、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

好適なポリオール分子としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール (「 N P G 」 であるが、N P G は特定の実施形態では好ましくない) 、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ヘキサンジオール、置換プロパンジオール (例えば、2 - メチル、1 , 3 - プロパンジオール) 、置換ブタンジオール、置換ペンタンジオール、置換ヘキサンジオール、メチロールシクロアルカン (例えば、ジメチロールシクロアルカン、イソソルビド等) 、ジエチレングリコール及びトリオール、並びにこれらの混合物が挙げられる。

30

【 0 0 3 0 】

ポリエステルのポリマーのガラス転移温度 (「 T g 」) は、様々な要因 (例えば、意図される最終用途の性能要件) によって変化し得る。食品若しくは飲料用缶コーティングなどの特定の最終用途、特に飲料用缶端部 (例えば、ビール若しくはソーダ缶のリベット端部 (riveted can ends)) では、コーティング組成物は、良好な可撓性 (例えば、打ち抜かれた若しくは絞り加工された物品の良好な成形加工性) 及び良好な耐腐食性 (例えば、許容レベルのレトルト耐性) の両方を示すのが好ましい。かかる好ましい実施形態では、ポリエステルのポリマーは、少なくとも約 1 0 、より好ましくは少なくとも約 1 5 、更により好ましくは少なくとも約 2 0 の T g を示す。好ましくは、ポリエステルのポリマーは、約 5 0 未満、より好ましくは約 3 5 未満、更により好ましくは約 3 0 未満の T g を示す。一実施形態において、ポリエステルのポリマーは、約 1 0 ~ 約 3 5 の T g を示す。示差走査熱量計によってポリエステルのポリマーの T g を測定するのに有用なプロトコルは、試験方法の項に提供されている。

40

【 0 0 3 1 】

本発明のポリエステルのポリマーは、線状ポリマー若しくは分岐ポリマーであり得る。主として線状であるポリマーが現在のところ好ましい。

必要に応じて、本発明のポリエステルのポリマーは、エステル結合以外の 1 つ以上の逐次

50

結合 (step-growth linkages) を含んでいてもよい。かかる結合の例としては、アミド結合、炭酸エステル結合、エステル結合、エーテル結合、尿素結合、ウレタン結合、若しくはこれらの組み合わせが挙げられる。一実施形態において、ポリエステルポリマーは、エステル結合以外のいかなる結合 (例えば、縮合結合) も含まない。

【0032】

好ましい実施形態において、ポリエステルポリマーの主鎖は、1つ以上のハードセグメント及び1つ以上のソフトセグメントの双方を含む。より好ましくは、主鎖は、複数のハードセグメント (即ち、2、3、4等) と少なくとも1つのソフトセグメント (例えば、1、2、3等) との組み合わせを含む。理論に拘束されることを意図しないが、ポリエステルポリマーのハードセグメントは、例えば、腐食性の食品若しくは飲料製品と接触した状態での高温及び高圧での食品若しくは飲料用缶のレトルト法などにおける、ポリエステルポリマーを用いて調製される食品接触コーティングの優れた耐腐食性に貢献していると考えられている。1つ以上のソフトセグメントは、かかるコーティングに弾性を付与し、かつ成形加工を容易にすると考えられる。

10

【0033】

特定の好ましい実施形態において、本発明のコーティング組成物は、コーティングされた金属基材を (例えば、打抜き加工によって) 飲料用缶のリベット端部などの物品に成形加工する前に、平板状の金属基材 (例えば、アルミニウム若しくはスチールコイル) に塗布される。本発明のコーティング組成物は、かかる最終用途において優れた成形加工性 (例えば、飲料用端部リベット及びそれに伴う極端な輪郭の打抜き加工に適応する可撓性) を示し、尚且つ優れた接着性、耐腐食性、及びレトルト性を示す。

20

【0034】

ハードセグメント及びソフトセグメントは、ポリエステル主鎖全体に、好ましくは非ランダム分布で分散されるのが好ましい。好ましい実施形態において、ポリエステルポリマーは、ハードセグメントとソフトセグメントの交互シーケンスを含む主鎖を有する。かかる実施形態では、交互のハードセグメント及びソフトセグメントは、典型的には、逐次結合により、より典型的にはエステル結合などの縮合結合により、互いに結合される。かかる交互のポリマーの代表例は、以下の式 I で与えられる。

【0035】

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

30

(式中、

[HARD] は独立して本発明のハードセグメントを示し、

[SOFT] は独立して本発明のソフトセグメントを示し、

各 X は、存在する場合、独立して2価の有機基、より好ましくは、例えば、縮合結合などの逐次結合であり、

各 s は、独立して、0又は1、より好ましくは1であり、

n は1以上、より好ましくは1～15であり、

R¹ は、存在する場合、反応性官能基 (例えば、-OH、-COOHなど)、有機基、若しくは任意に末端反応性官能基を含み得るソフトセグメントであり、

R² は、存在する場合、反応性官能基 (例えば、-OH、-COOHなど)、有機基、若しくは任意に末端反応性官能基を含み得る、また、任意に2価結合 (典型的には逐次結合) でハードセグメントに結合し得るハードセグメントであり、及び

40

各 r は、独立して、0又は1である。)

一実施形態では、n は少なくとも2であり、各 s は1であり、各 X はエステル結合であり、各 r は1であり、R¹ は反応性官能基、より好ましくはヒドロキシル基であり、R² は反応性官能基で終端されたハードセグメントであり、好ましくはR² はヒドロキシル末端ハードセグメントである。

【0036】

いくつかの実施形態において、本発明のポリエステルポリマーは、各末端がハードセグメント、より好ましくは末端反応性官能基を有するハードセグメント、更により好ましく

50

はヒドロキシル末端ハードセグメントによって停止されている。

【0037】

好ましい実施形態において、前記ポリエステルポリマーにおけるハードセグメントとソフトセグメントとの比は、重量基準で、平均して1:1~50:1、より好ましくは8:1~20:1、更により好ましくは10:1~15:1（ハードセグメント:ソフトセグメント）である。

【0038】

ポリエステルポリマーは、任意の数のハードセグメント及びソフトセグメントを含み得る。好ましい実施形態では、ポリエステルポリマーは、ハードセグメント及びソフトセグメントのそれぞれを、平均して、1~35、より好ましくは2~20、更により好ましくは4~10個含む。好ましい実施形態では、ポリエステルポリマーは、平均して、w個のソフトセグメント（ここで、「w」はソフトセグメントの平均数である）と、w+1個のハードセグメントとを含む（例えば、wが3の場合、w+1は4である）。

【0039】

本発明のポリエステルポリマーは、ハード若しくはソフトセグメント以外に、1個以上の任意の主鎖セグメント（例えば、モノマー、オリゴマー、若しくはポリマーセグメント）を含み得る。かかる任意のセグメントは、モノマー、オリゴマー、及び/又はポリマーセグメントであってもよい。しかしながら、いくつかの実施形態において、ハードセグメント及びソフトセグメントは、重量基準で、ポリエステルポリマーの実質的に全て、又は更には全てを構成する。かかる実施形態では、ハードセグメント及びソフトセグメントは、本発明のポリエステルポリマーの少なくとも75重量%、少なくとも90重量%、少なくとも99重量%、若しくは100重量%を構成するのが好ましい。上記の重量%は、前駆ハードセグメント及びソフトセグメント上に存在する相補的な反応官能性（例えば、例えば、ヒドロキシル基及びカルボン酸基）の反応によって形成される、ハードセグメントとソフトセグメントとを連結する任意の連結基（例えば、エステル結合基）を含む。

【0040】

ポリエステルポリマーの1つ以上のハードセグメントは、好ましくはオリゴマー若しくはポリマーセグメント、及びより好ましくはポリエステルオリゴマー若しくはポリマーセグメント、若しくはそれらの組み合わせである。ハードセグメントは、好ましくは、少なくとも500の数平均分子量（ M_n ）を有する。好ましい実施形態において、1つ以上のハードセグメントは、少なくとも10、より好ましくは少なくとも15、更により好ましくは少なくとも20のT_gを示す。好ましくは、1つ以上のハードセグメントは、約100未満、より好ましくは80未満、更により好ましくは70未満のT_gを示す。特に好ましい実施形態では、ハードセグメントは20~40のT_gを示す。ハードセグメントのT_gとは、ハードセグメントの単離構成成分のT_gを意味する。示差走査熱量計によってハードセグメントのT_gを測定するのに有用なプロトコルは、試験方法の項に提供されている。

【0041】

1つ以上のハードセグメントは、次の環式基の1つ以上を好適な量で含むのが好ましい：芳香族及び/又は脂環式基の任意の組み合わせを含み得る芳香族基（例えば、アリール基、ヘテロアリール基、若しくはそれらの組み合わせ）、飽和若しくは不飽和の単環脂環式基、飽和若しくは不飽和の多環式基（例えば、二環式基若しくは三環以上の多環式基）、あるいはそれらの組み合わせ。ハードセグメントに環式基を組み込むのに適した化合物の例としては、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサンジメタノール、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、異性体フタル酸、ナド酸無水物、テレフタル酸、オルソフタル酸無水物、イソソルビド、トリシクロデカンジメタノール、ジメチロールシクロアルカン、これらの組み合わせ、及びその変異型（例えば、カルボキシル型、エステル化型、若しくは無水物型）又は誘導体が挙げられる。異性体フタル酸及びテレフタル酸は、1つ以上のハードセグメントを形成するのに用いるのに好ましい環状基含有モノマーである。

【 0 0 4 2 】

いくつかの実施形態において、ポリマーは少なくとも1個のハードセグメントを含み、その場合、環式基、より好ましくは芳香族基が、該ハードセグメントの少なくとも20重量%、より好ましくは少なくとも40重量%、更により好ましくは少なくとも45重量%、及び最適には少なくとも50重量%を構成する。ハードセグメント中の環式基の上限濃度は特に限定されないが、かかる基の量は、ハードセグメントのTgが上述したTg範囲を超えないように設定されるのが好ましい。ハードセグメント中の環式基の総量は、典型的には、ハードセグメントの100重量%未満、より好ましくは約90重量%未満、更により好ましくは80重量%未満を構成する。上記の重量%は、ハードセグメント中に存在する環状基含有モノマーの総量によって表わされる。いくつかの実施形態では、ポリエステルポリマー中に存在する1つ以上のハードセグメントの全て若しくは実質的に全ては、上記の重量%の範囲に入る量の環式基を含む。

10

【 0 0 4 3 】

特定の好ましい実施形態において、ハードセグメントは、1種以上の芳香族モノマー、より好ましくは1種以上の芳香族ポリ酸若しくは無水物を用いて形成され、芳香族二酸若しくは無水物が特に好ましい。好ましい芳香族二酸若しくは無水物としては、オルソフタル酸無水物、イソフタル酸、テレフタル酸、及びそれらの混合物若しくは誘導体が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

いくつかの実施形態では、Tgに影響を及ぼし、その結果Tgが適切に高くなって所望のTg範囲内となるように、1種以上のポリオールもハードセグメントに含まれてもよい。好ましいこのようなポリオールとしては、メチルプロパンジオール（即ち、MPDiol）、ネオペンチルグリコール、トリシクロデカンジメタノール、イソソルビド、及びこれらの組み合わせ若しくは誘導体が挙げられる。本発明の現時点で好ましい実施形態では、ハードセグメントは、1種以上のかかるポリオールと1種以上の芳香族モノマー（より好ましくは1種以上芳香族二酸若しくは無水物）との組み合わせを含む成分から形成される。

20

【 0 0 4 5 】

ハードセグメントは、例えば、酸素原子、窒素原子、リン原子、硫黄原子、ケイ素原子、若しくは当該原子のいずれかを1個以上の原子と組み合わせて含有する基から選択される置換基（主鎖若しくはペンダントのいずれか）を含み得る。

30

【 0 0 4 6 】

ハードセグメントは任意の好適な寸法であり得る。好ましくは、ハードセグメントは、少なくとも500、より好ましくは少なくとも750、更により好ましくは少なくとも1,000のMnを有する。ハードセグメントの上限分子量は特に限定されず、いくつかの実施形態において、ハードセグメントは、約10,000未満、より好ましくは約8,000未満、更により好ましくは約5,000未満のMnを示す。

【 0 0 4 7 】

好ましい実施形態において、ハードセグメントは、ポリエステルポリマーの少なくとも55重量%、より好ましくは少なくとも65重量%、更により好ましくは少なくとも75重量%を構成する。いくつかの実施形態において、ハードセグメントは、ポリエステルポリマーの約98重量%未満、より典型的には約95重量%未満、及び更により典型的には約92重量%未満を構成する。上記の重量%は、ポリエステルポリマーを生成するのに使用する成分の総不揮発分重量に対する、1つ以上のハードセグメントを生成するのに使用する成分の不揮発分重量を指す。

40

【 0 0 4 8 】

1つ以上のソフトセグメントは、任意の好適なセグメント長のものであり得、ポリマーセグメント、オリゴマーセグメント、モノマーセグメント、若しくはそれらの組み合わせであってもよい。1つ以上のソフトセグメントがポリマー及び/又はオリゴマーセグメントである場合、ポリエステルセグメントが好ましい。ソフトセグメントは、少なくとも実

50

質的に脂肪族であるのが好ましく、より好ましくは完全に脂肪族である（即ち、芳香族基を全く含まない）。ソフトセグメントは1個以上の環式基を含んでもよいが（例えば、ポリマーの所望の特性が保たれる限りにおいて）、いくつかの実施形態において、ソフトセグメントは、芳香族基を含有しない、より好ましくは環式基を含有しない線状セグメントである。

【0049】

好ましい実施形態において、ソフトセグメントは、少なくとも4個の炭素原子、より好ましくは少なくとも6個の炭素原子を含む有機基である。ソフトセグメントは、例えば、酸素原子、窒素原子、リン原子、硫黄原子、ケイ素原子、又は当該原子のいずれかを1個以上の原子と組み合わせて含有する基から選択される置換基（主鎖又はペンダントのいずれか）であり得る。本発明の現時点で好ましい実施形態では、ソフトセグメントは、4～60個の炭素原子、より好ましくは6～36個の炭素原子を含む有機基、より好ましくは二価の炭化水素基若しくは部分である。かかる実施形態では、ソフトセグメントは、典型的には、(i) 4～60個の炭素原子と、(ii) 逐次反応（より好ましくはエステル化縮合反応などの縮合反応）に参与することができる少なくとも1個、より好ましくは2個以上の反応性基と、を有する反応物から誘導される。好ましい反応性基としては、カルボン酸基、無水物基、エステル基、及びヒドロキシル基が挙げられるが、カルボン酸基が現時点で好ましい。

【0050】

いくつかの実施形態において、ソフトセグメントは、構造： $R^3 - (CR^4)_t - R^3$ （式中、各 R^3 は、独立して、逐次反応に参与することができる反応性基、例えば、上で論じた好ましい反応性基のいずれかであり、 t は、少なくとも2、より好ましくは4～60、更により好ましくは6～36、及び最適には8～36であり、各 R^4 は、独立して、水素、ハロゲン、若しくは有機基である。）を有する化合物から誘導される。1つのかかる実施形態において、各 R^4 は水素であり、各 R^3 は、カルボン酸基若しくはその等価物であり。

【0051】

好ましい実施形態において、ソフトセグメントは、カルボキシル末端若しくはヒドロキシル末端脂肪族反応物から誘導される。いくつかの実施形態において、末端ヒドロキシル基若しくはカルボキシル末端基を連結する鎖は、主鎖ヘテロ原子を含まない炭化水素鎖である。

【0052】

ソフトセグメントの M_n が小さく場合などのいくつかの実施形態では、ソフトセグメントに対応する T_g を決定するのは実行不能であり得る。しかしながら、ポリマーの測定 T_g は分子量の増加と共に増加する傾向があるので、1つ以上のソフトセグメントの T_g の直接測定が実行不能である場合には、1つ以上のハードセグメントの T_g とポリエステルポリマーの全 T_g を比較することにより、該1つ以上のソフトセグメントが T_g に及ぼす影響に関する情報を収集してもよい。1つ以上のソフトセグメントを生成するために使用する物質は、1つ以上のソフトセグメントが、(i) ポリエステルポリマーのより低い全 T_g （例えば、1つ以上のソフトセグメントを含まない同様の分子量のポリエステルポリマーと比べた場合）、及び/又は(ii) 該ポリエステルポリマーを使用して調製されるコーティング組成物の向上した成形加工特性（例えば、可撓性）、に貢献するように選択されるのが好ましい。ソフトセグメントを形成するのに使用する物質（純粋若しくは1種以上のモノマーとの組み合わせのいずれか）の例としては、アジピン酸、アゼライン酸、脂肪酸二量体若しくは二量体脂肪ジオール（例えば、対応するジオールの水素化によって生成される）などの脂肪酸系物質、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、これらの誘導体若しくは変異型、又はこれらの混合物が挙げられる。いくつかの実施形態において、ソフトセグメントは、追加のモノマーを使用せずに上記モノマーのうちの1種つから誘導される。ソフトセグメントがポリエステルオリゴマー若しくはポリマーである場合、上述のモノマーを1種以上の好適なモノマーと組み合わせて使用して、ソフトセグメントを生

成することができる。

【 0 0 5 3 】

ソフトセグメントは、典型的には、少なくとも一端、より好ましくは両端においてポリマーの別の部分若しくは複数の部分に結合する。ソフトセグメントは、ポリエステルポリマーのハードセグメント以外のセグメントに結合されてもよいが、典型的には、ソフトセグメントの一端若しくは両端は、連結基を介してハードセグメントに結合する。現時点では好ましくないが、ソフトセグメントが主鎖末端基であり得ることが想到される。典型的には、ソフトセグメントの一端又は両端は、例えば、縮合結合などの逐次結合を介してポリマーの別の部分と結合する。逐次結合の例としては、アミド結合、炭酸エステル結合、エステル結合、エーテル結合、尿素結合、若しくはウレタン結合があり、エステル結合が好ましい。好ましい実施形態において、本発明のポリエステルポリマーは、エステル結合を介して一対のハードセグメントに各端部が結合する少なくとも1つの主鎖ソフトセグメントを含む。

10

【 0 0 5 4 】

本発明のポリエステルポリマーは、任意の好適な方法を用いて形成され得る。例えば、次の方法を種々の実施形態で用いることができる。

・ポリエステルポリマーを形成するために、予め形成されたハードセグメントを予め形成されたソフトセグメントと反応させる。

【 0 0 5 5 】

- ・ 予め形成されたハードセグメントの存在下でソフトセグメントをその場で形成する。
- ・ 予め形成されたソフトセグメントの存在下でハードセグメントをその場で形成する。

20

本発明のポリエステルポリマーを形成するための現時点で好ましい方法は、ハードセグメントを含むヒドロキシ末端ポリエステルオリゴマー若しくはポリマーを、ソフトセグメントを含むポリカルボン酸（好ましくはジカルボン酸若しくは等価物）と反応させるものである。

【 0 0 5 6 】

本発明の溶剤系コーティングの実施形態で使用するのに好ましいポリエステルは、約10を下回る、より好ましくは約5を下回る、最も好ましくは約4の酸価を有する。酸価は（本発明の組成物に関して使用されるとき）、1gの固体ポリ酸ポリマーを中和するのに必要な水酸化カリウムのミリグラム数である。無水物含有ポリマーの酸価は、最初に酸無水物含有ポリマーを加水分解して対応するポリ酸ポリマーを得ることにより決定する。次いで、ポリ酸ポリマーについて同じ方法で酸価を決定する。

30

【 0 0 5 7 】

本発明で使用するのに好ましいポリエステルは、約50を下回る、より好ましくは約40を下回るヒドロキシル基数（OH数）を有する。典型的には、ポリエステルポリマーは、少なくとも10、より好ましくは少なくとも20のヒドロキシル基数を有する。本発明のヒドロキシル基含有ポリマーのヒドロキシル基数は、（i）ポリマーを酢酸無水物及びピリジンでエステル化してエステル化ポリマー及び酢酸を得、（ii）次いでこの酢酸を水酸化カリウムで中和することにより決定される。単位は酸価と同様に表される、即ち、ヒドロキシル含有ポリマー1g当たりの、前述の通りに形成された酢酸を中和するのに必要とされる水酸化カリウムのミリグラム数である。

40

【 0 0 5 8 】

水分散性が所望される場合には、本発明のポリエステルポリマーは、水分散液若しくは水溶液の調製を容易にするために、好適な量の塩含有基及び/又は塩生成基を含有してもよい。好適な塩生成基としては、酸性基若しくは塩基性基などの中和可能な基を挙げることができる。塩生成基の少なくとも一部は、ポリエステルポリマーを水性担体に分散させるのに有用な塩基を形成するために中和され得る。酸性若しくは塩基性の塩生成基は、任意の好適な方法によってポリエステルポリマーに導入され得る。

【 0 0 5 9 】

アニオン性塩基の非限定的な例としては、中和された酸性基若しくは無水物基、硫酸基

50

($-\text{OSO}_3^-$)、リン酸基($-\text{OPO}_3^-$)、スルホン酸基($-\text{SO}_2\text{O}^-$)、ホスフィネート基($-\text{POO}^-$)、ホスホン酸基($-\text{PO}_3^-$)、及びこれらの組み合わせが挙げられる。好適なカチオン性塩基の非限定的な例としては、

【0060】

【化1】



【0061】

(それぞれ、第4級アンモニウム基、第4級ホスホニウム基、及び第三級硫酸塩基と称される)並びにこれらの組み合わせが挙げられる。非イオン性水分散基(例えば、エチレンオキシド基などの親水基)を使用することも可能である。上述の基をポリマーに導入するための化合物は、当該技術分野において既知である。

【0062】

いくつかの実施形態において、水分散性ポリエステルポリマーは、十分な数のカルボン酸基をポリマーに含ませることによって得られる。かかる基をポリマーに組み込むのに適した物質の例としては、テトラヒドロフタル酸無水物、ピロメリット酸無水物、無水コハク酸、無水トリメリット酸(「TMA」)、及びこれらの混合物などのポリ無水物が挙げられる。カルボン酸官能性ポリエステルオリゴマー若しくはポリマーは、(例えば、アミンなどの塩基を使用して)少なくとも部分的に中和されて、水分散液を生成する。

【0063】

いくつかの実施形態において、水分散性は酸官能性エチレン性不飽和モノマーの使用によってもたらされてもよいことが想到され、この酸官能性エチレン性不飽和モノマーは、ポリエステルにグラフト化され(例えば、無水マレイン酸などの不飽和モノマーをポリエステルに含ませることにより)、ポリエステル/アクリルコポリマーを形成し、それによって、好適な数の酸官能基が塩基(例えば、第3級アミンなど)で中和されて塩性基を形成する。例えば、かかる技術の例に関しては、米国特許出願第20050196629号を参照されたい。

【0064】

いくつかの実施形態において、ポリエステルポリマー(及び好ましくはコーティング組成物)は、少なくとも実質的に「エポキシ樹脂を含有しない」、より好ましくは「エポキシ樹脂を含有しない」。「エポキシ樹脂を含有しない」という用語は、ポリマーとの関係において本明細書で用いられる場合、「エポキシ樹脂主鎖セグメント」(即ち、エポキシ基と、エポキシ基と反応する基との反応から形成されるセグメント)を含まないポリマーを指す。したがって、例えば、ビスフェノール(例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ジヒドロキシビスフェノールなど)とハロヒドリン(halohydrin)(例えば、エピクロロヒドリン)との反応生成物である主鎖セグメントを有するポリマーは、エポキシ樹脂を含有しないとは考えられない。しかしながら、ビニルポリマーはエポキシ樹脂主鎖セグメントを含有しないので、エポキシ樹脂部分(例えば、グリシジルメタクリレート)を含むビニルモノマー及び/又はオリゴマーから形成されるビニルポリマーは、エポキシ樹脂を含有しないと考えられる。

【0065】

いくつかの実施形態において、本発明のポリエステルポリマーは「PVCを含有しない」、また、好ましくはコーティング組成物は「PVCを含有しない」。つまり、各組成物は、好ましくは2重量%未満の塩化ビニル材、より好ましくは0.5重量%未満の塩化ビニル材、更により好ましくは1ppm未満の塩化ビニル材を含有する。

【0066】

好ましいコーティング組成物は、本発明のポリエステルポリマーを、少なくとも約60重量%、より好ましくは少なくとも約65重量%、更により好ましくは少なくとも約70

10

20

30

40

50

重量%含む。好ましいコーティング組成物は、本発明のポリエステルポリマーを、約10重量%まで、より好ましくは約95重量%まで、更により好ましくは約80重量%まで含む。これら重量%は、コーティング組成物中に存在する樹脂固形物の総重量に基づく。

【0067】

本発明によると、コーティング組成物は、好ましい実施形態では、架橋性樹脂を更に含む。例えば、周知のヒドロキシル反応性の硬化樹脂のいずれかを使用することができる。特定の架橋剤の選択は、典型的には、調製する特定の生成物に依存する。好適な架橋剤の非限定的な例としては、アミノ樹脂、フェノール樹脂、ブロックイソシアネート、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0068】

フェノール樹脂は、アルデヒドとフェノール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。様々なフェノール、例えば、フェノール、クレゾール、p-フェニルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-アミルフェノール、及びシクロペンチルフェノールなどを使用することができる。

【0069】

アミノプラスト樹脂は、例えば、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、尿素、メラミン、及びベンゾグアニジンなどのアミノ含有若しくはアミノ基含有物質との縮合生成物を含む。好適なアミノプラスト樹脂の例としては、限定されるものではないが、ベンゾグアニジン-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、エステル化メラミン-ホルムアルデヒド、及び尿素-ホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。

【0070】

他のアミン及びアミドの縮合生成物、例えば、トリアジン、ジアジン、トリアゾール、グアニジン、グアニミン(guanamines)、並びにアルキル及びアリアル置換メラミンのアルデヒド縮合物などを使用することもできる。このような化合物の一部の例には、N,N'-ジメチル尿素、ベンゾ尿素、ジシアンジアミド、ホルムアグアニミン(formaguanamine)、アセトグアニミン、グリコールウリル、アメリン、2-クロロ-4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、6-メチル-2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、3,5-ジアミノトリアゾール、トリアミノピリミジン、2-メルカプト-4,6-ジアミノピリミジン、3,4,6-トリス(エチルアミノ)-1,3,5-トリアジンなどがある。使用するアルデヒドは、典型的には、ホルムアルデヒドであるが、他のアルデヒド、例えば、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、ベンズアルデヒド、フルフラール、グリオキサールなど、及びこれらの混合物から、他の類似の縮合生成物を製造することができる。

【0071】

好適なイソシアネート架橋剤の非限定的な例としては、ブロック若しくは非ブロックの、脂肪族、脂環式、又は芳香族の、2価、3価、又は多価イソシアネート、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、シクロヘキシル-1,4-ジイソシアネートなど、及びこれらの混合物が挙げられる。一般的に好適なブロックイソシアネート更なる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、キシレンジイソシアネートの異性体、及びこれらの混合物が挙げられる。いくつかの実施形態では、少なくとも約300、より好ましくは少なくとも約650、更により好ましくは少なくとも約1,000のMnを有するブロックイソシアネートを使用する。

【0072】

必要とされる硬化剤のレベルは、硬化剤の種類、焼付け時間及び温度、並びにポリマーの分子量に依存する。架橋剤を使用する場合、架橋剤は典型的には、約5重量%~40重量%の範囲の量で存在する。好ましくは、架橋剤は、10重量%~30重量%、より好ましくは15重量%~25重量%の範囲の量で存在する。これらの重量%は、コーティング

10

20

30

40

50

組成物中の樹脂固形物の総重量を基準としている。

【0073】

必要に応じて、コーティング組成物は、任意に、1種以上のビニルポリマーを含んでもよい。好ましいビニルポリマーの例にはアクリルコポリマーがあり、ペンダントグリシジル基を有するアクリルコポリマーが特に好ましい。好適なそのようなアクリルコポリマーは、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第6,235,102号に記載されている。存在する場合、任意のアクリルコポリマーは、典型的には、2重量%~20重量%の範囲の量で存在する。好ましくは、アクリルコポリマーは、2重量%~15重量%、より好ましくは2重量%~10重量%、最適には5重量%~10重量%の範囲の量で存在する。これらの重量%は、コーティング組成物中の樹脂固形物の総重量を基準としている。

10

【0074】

本発明で有用なペンダントグリシジル基を有する好適なアクリルコポリマーは、好ましくは約30~80重量%、より好ましくは約40~70重量%、最も好ましくは約50~70重量%のグリシジル基含有モノマー、例えば、グリシジルメタクリレートを含む。

【0075】

好適なグリシジル基含有モノマーには、脂肪族炭素-炭素二重結合とグリシジル基とを有する任意のモノマーがある。典型的には、モノマーは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^6$ - 不飽和酸若しくはその無水物のグリシジルエステルである。好適な $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^6$ - 不飽和酸としては、モノカルボン酸若しくはジカルボン酸がある。このようなカルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -メチルアクリル酸(クロトン酸)、 α -フェニルアクリル酸、 α -アクリルオキシプロピオン酸、ソルビン酸、 α -クロロソルビン酸、アングリカ酸、ケイ皮酸、 p -クロロケイ皮酸、 α -ステアリルアクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、アコニット酸、マレイン酸、フマル酸、トリカルボキシエチレン、無水マレイン酸、及びこれらの混合物などがあるが、これらに限定されない。グリシジル基含有モノマーの特定の例は、グリシジル(メタ)アクリレート(即ち、グリシジルメタクリレート及びグリシジルアクリレート)、モノ及びジグリシジルイタコネート、モノ及びジグリシジルマレエート、並びにモノ及びジグリシジルホルメートである。アリルグリシジルエーテルとビニルグリシジルエーテルも、モノマーとして使用することができると考えられる。

20

30

【0076】

アクリルコポリマーは、最初に、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^6$ - 不飽和酸とアルキル(メタ)アクリレートのコポリマーであり得、そして次いでグリシジルハライド若しくはトシレート、例えば、グリシジルクロリドと反応されて、ペンダントグリシジル基がアクリレートコポリマー上に置かれる、ということも指摘しておかなければならない。 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^6$ - 不飽和カルボン酸は、例えば、上記に列挙された酸であり得る。

【0077】

代替実施形態では、ペンダントヒドロキシ基を有するアクリレートコポリマーが最初に形成される。ペンダントヒドロキシ基を有するアクリレートコポリマーは、2-ヒドロキシエチルメタクリレート若しくは3-ヒドロキシプロピルメタクリレートのようなモノマーをアクリレートコポリマー中に組み込むことにより調製され得る。次いで、このコポリマーが反応されて、ペンダントグリシジル基がアクリレートコポリマー上に置かれる。

40

【0078】

好ましいグリシジル基含有モノマーはグリシジル(メタ)アクリレートである。

アクリルコポリマーは、任意に、構造： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{CO}-\text{OR}^6$ (式中、 R^5 は水素若しくはメチルであり、 R^6 は1~16個の炭素原子を含むアルキル基である)を有するアルキル(メタ)アクリレートを含む反応物から形成され得る。 R^6 基は、1個又はそれ以上、典型的には1~3個の、例えばヒドロキシ、ハロ、アミノ、フェニル及びアルコキシのような部で置換され得る。したがって、コポリマーにおいて用いるため

50

の好適なアルキル(メタ)アクリレートは、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及びアミノアルキル(メタ)アクリレートを包含する。アルキル(メタ)アクリレートは、典型的には、アクリル若しくはメタクリル酸のエステルである。好ましくは、 R^5 はメチルであり、 R^6 は2～8個の炭素原子を有するアルキル基である。最も好ましくは、 R^5 はメチルであり、 R^6 は2～4個の炭素原子を有するアルキル基である。アルキル(メタ)アクリレートの例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソアミル、ヘキシル、2-アミノエチル、2-ヒドロキシエチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、デシル、イソデシル、ベンジル、2-ヒドロキシプロピル、ラウリル、イソボルニル、オクチル、及びノニル(メタ)アクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0079】

アクリルコポリマーは、好ましくは、スチレン、ハロスチレン、イソブレン、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、共役ブタジエン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、及びこれらの混合物などの1種以上のビニルモノマーを含む。好適な重合性ビニルモノマーとしては、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、メタクリロニトリル、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルステアレート、イソブトキシメチルアクリルアミド等が挙げられる。

【0080】

上記のモノマーは、標準的なフリーラジカル重合法により、例えば、過酸化物若しくはペルオキシエステルなどの開始剤を使用して重合されて、好ましくは約2,000～15,000、より好ましくは約2,500～10,000、最も好ましくは約3,000～8,000の M_n を有するコポリマーをもたらすことができる。該アクリルは、ポリエステルポリマーの存在下でその場で提供され得る、及び/又はポリエステルに少なくとも部分的にグラフト化され得る(例えば、ポリエステルが、例えば無水マレイン酸を用いて導入され得る不飽和を含有する場合)。

20

【0081】

本発明のコーティング組成物は、コーティング組成物若しくは該コーティング組成物から得られる硬化コーティング組成物に悪影響を及ぼさない他の任意成分を更に含んでもよい。このような任意成分は、典型的には、組成物の美的外観を高めるために、組成物の製造、処理、取り扱い、及び塗布を容易にするために、そしてコーティング組成物又はそれから得られる硬化コーティング組成物の特定の機能特性を更に向上させるために、コーティング組成物中に組み込まれる。

30

【0082】

このような任意成分としては、例えば、触媒、染料、顔料、トナー、エキстенダー、充填剤、潤滑剤、防錆剤、流れ調整剤、チキソトロップ剤、分散剤、酸化防止剤、接着促進剤、光安定剤、及びこれらの混合物などが挙げられる。各任意成分は、意図する目的に役立つのに十分な量であるが、コーティング組成物若しくはそれから得られる硬化コーティング組成物に悪影響を及ぼさないような量で組み込まれる。

【0083】

任意成分の1つは、硬化速度及び/又は架橋の程度を高めるための触媒である。触媒の非限定的な例としては、強酸(例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸(DDBSA)、CytecからCYCAT 600として入手可能)、メタンスルホン酸(MSA)、p-トルエンスルホン酸(pTSA)、ジノニルナフタレンジスルホン酸(DNDSA)、及びトリフルオロメタンスルホン酸)、第四アンモニウム化合物、リン化合物、スズ及び亜鉛化合物、並びにこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。特定の例としては、テトラアルキルハロゲン化アンモニウム、テトラアルキルヨウ化ホスホニウム、テトラアルキルアセテート、テトラアリールヨウ化ホスホニウム、テトラアリールアセテート、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、及び当業者に公知の類似の触媒などが挙げられるが、これらに限定されない。触媒が使用される場合、触媒は、コーティング組成物中の不揮発性物質の重量を基準として、少なくとも0、

40

50

0.1重量%、より好ましくは少なくとも0.1重量%の量で存在するのが好ましい。触媒が使用される場合、触媒は、コーティング組成物中の不揮発性物質の重量を基準として3重量%以下、より好ましくは1重量%以下の量で存在するのが好ましい。

【0084】

他の有用な任意成分は潤滑剤（例えばワックス）であり、平面のコーティングされた金属基材に潤滑性を付与することによって、コーティングされた物品（例えば、食品若しくは飲料用缶端部）の製造を容易にする。潤滑剤は、不揮発性物質の0～約2重量%、好ましくは約0.1重量%～約2重量%でコーティング組成物中に存在するのが好ましい。好ましい潤滑剤としては、例えば、カルナバワックス及びポリエチレンタイプの潤滑剤が挙げられる。

10

【0085】

別の有用な任意成分は、二酸化チタンのような顔料である。二酸化チタンのような顔料は、任意に、コーティング組成物に0～約50%の量で存在する。

好ましい実施形態において、コーティング組成物は、樹脂、架橋剤及び他の任意成分が液体担体中に分散されている液状組成物である。あらゆる好適な液体担体を使用してコーティング組成物を調製することができる。好適な液体担体としては、有機溶媒、水、及びこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、液体担体は、本発明のポリエステルポリマーに更なる調製のための分散液若しくは溶液を提供するように選択される。特定の好ましい実施形態において、液体担体は非水性担体である。液体担体は、約220～260で約10～30秒の加熱中におけるような硬化プロセス中にコーティング組成物から本質的に完全に蒸発するのに十分な揮発性を有する。

20

【0086】

好適な非水性担体は、コーティング組成物分野において既知であり、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルのようなグリコールエーテル；シクロヘキサノン、エチルアリールケトン、メチルアリールケトン、及びメチルイソアミルケトンのようなケトン；アロマチック100、ブチルセロソルブ、トルエン、ベンゼン、及びキシレンのような芳香族炭化水素；ミネラルスピリット、ケロシン、及びナフサのような脂肪族炭化水素；イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、及びエチルアルコールのようなアルコール；テトラヒドロフランのような非プロトン性溶媒；塩素化溶媒；エステル（例えば、二塩基性エステル）；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル；並びにそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。コーティング組成物の溶剤系の実施形態は、水を含み得（これは好ましくはないけれども）、好ましくは多くて比較的少量の水（例えば、組成物の総重量の約5%まで）を含み得る、ということを理解すべきである。水は組成物に意図的に添加され得る、あるいは組成物中に偶然に（コーティング組成物中に含まれる特定の成分中に水が存在する場合のように）存在し得る。

30

【0087】

組成物中に含まれる任意の液体担体の量は、組成物の所望される又は必要なレオロジー特性のみにより制限される。通常、容易に加工され得る及び金属基材に容易にかつ均一に塗布され得る組成物をもたらすのに十分な量であり、かつ所望の硬化時間内で硬化中にコーティング組成物から十分に除去されるのに十分な量である液体担体が、塗コーティング組成物中に含まれる。好ましいコーティング組成物は、10～50重量%の固形分、より好ましくは20～40重量%の固形分を有する。

40

【0088】

水性コーティングのいくつかの実施形態では、コーティング組成物は、コーティング組成物の総重量に対して少なくとも約10重量%、より好ましくは少なくとも約20重量%、更により好ましくは少なくとも約25重量%の水を含むのが好ましい。そのようないくつかの実施形態では、コーティング組成物は、コーティング組成物の総重量に対して約90重量%未満、約60重量%未満、約50重量%未満、若しくは約40重量%未満の水を

50

含むのが好ましい。

【0089】

いくつかの実施形態において、硬化した本発明のコーティング組成物は、少なくとも20、より好ましくは少なくとも25、更により好ましくは少なくとも30のTgを示すのが好ましい。好ましくは、コーティング組成物のTgは、約80未満、より好ましくは約70未満、更により好ましくは約60未満である。

【0090】

本発明の硬化コーティングは、金属（例えば、スチール、電解クロム酸処理鋼板（TFS）、ブリキ、電気スズめっき（ETP）、アルミニウムなど）に良好に付着し、かつ、食品又は飲料製品などの製品に長期間暴露されることによって生じる可能性がある腐食若しくは劣化に対する高度な耐性を提供するの好ましい。コーティングは、容器の内面、容器の外表面、容器の端部、及びこれらの組み合わせといったあらゆる好適な表面に塗布され得る。

10

【0091】

本発明のコーティング組成物は、スプレーコーティング、ロールコーティング、コイルコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、メニスカスコーティング、キスコーティング、ブレードコーティング、ナイフコーティング、ディップコーティング、スロットコーティング、スライドコーティングなど、並びに他の種類のプリメータコーティングといった任意の好適な方法を用いて、基材に塗布され得る。金属シート若しくはコイルをコーティングするためにコーティングが使用される一実施形態では、コーティングはロールコーティングによって塗布され得る。

20

【0092】

コーティング組成物は、基材を物品に成形する前若しくは成形した後に基材に塗布され得る。いくつかの実施形態では、平面基材の少なくとも一部に本発明のコーティング組成物の1つ以上の層をコーティングした後、（例えば、打抜き加工、絞り加工、絞り-再絞り加工などによって）基材が物品に成形される前に、このコーティングされた基材を硬化する。

【0093】

基材にコーティング組成物を塗布した後、様々なプロセス（例えば、従来の方法若しくは対流法のいずれかによるオープン焼付け）を用いてこの組成物を硬化することができる。硬化プロセスは、個別工程若しくは併用工程のいずれかで実施され得る。例えば、コーティングされた基材は、コーティング組成物を大部分が架橋されていない状態で放置するために、周囲温度で乾燥され得る。次に、コーティング組成物を完全に硬化するために、コーティングされた基材を加熱することができる。ある場合には、コーティング組成物は1工程で乾燥及び硬化され得る。好ましい実施形態において、本発明のコーティング組成物は、熱硬化性のコーティング組成物である。

30

【0094】

本発明のコーティング組成物は、例えば、金属に直接（若しくは前処理された金属に直接）単層（mono-coat）として、プライマーコートとして、中間コートとして、トップコートとして、又は任意のそれらの組み合わせで塗布され得る。

40

【0095】

本発明のコーティング組成物は、様々なコーティング用途で有用であり得る。該コーティング組成物は、金属製包装容器の内側面及び外側面への接着性コーティングとして特に有用である。そのような物品の非限定的な例には、クロージャ（例えば、食品及び飲料容器用の絞り金属蓋の内側面など）、内部クラウン、2若しくは3ピースの金属缶（例えば、食品用及び飲料用缶など）、浅絞り加工缶、深絞り加工缶（例えば、多段階絞り加工及び再絞り加工された食品用缶など）、缶端部（例えば、飲料用缶のリベット端部及びイージーオープン缶端部など）、一体鋳造のエアゾール容器、並びに一般的な工業用容器、缶、及び缶端部が含まれる。

【0096】

50

上述のコーティング組成物は、缶のリベット端部を有する２ピース缶といった２ピース缶用コーティングとして使用するのに特によく適合している。２ピース缶は、缶胴（典型的には絞り加工された金属製胴）と缶端部（典型的には絞り加工された金属製端部）とを接合することによって製造される。本発明のコーティングは、食品と接触する状況での使用に適しており、そのような缶の内部で使用され得る。このコーティングはまた、缶の外表面での使用にも適している。留意すべきことに、本発明のコーティングは、コイルコーティング操作で用いるのによく適合している。この操作において、好適な基材（例えば、アルミニウム若しくはスチールシートメタル）のコイルが最初に本発明のコーティング組成物でコーティングされ（片面若しくは両面に関して）、硬化され（例えば、焼付け法を用いて）、次にこの硬化された基材は缶端部若しくは缶胴又はその両方に成形される（例えば、打抜き若しくは絞り加工により）。次いで、缶端部及び缶胴は、その中に入れられる食品若しくは飲料と共に一緒にシールされる。

10

【００９７】

好ましい実施形態において、本発明のコーティング組成物は、飲料用缶のリベット端部（例えば、ビール若しくはソーダ缶端部）の内部若しくは外部コーティングとして用いるのに特によく適合している。コーティング組成物の好ましい実施形態は、後に飲料用缶端部に成形加工される金属製コイルに塗布された場合、（例えば、プルタブが取り付けられるリベットの、内部表面の塗布が困難な輪郭などに関する）耐腐食性及び成形加工特性の優れたバランスを示す。

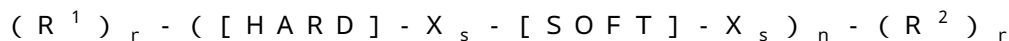
【００９８】

20

本発明を更に説明するために、いくつかの非限定的な実施形態を以下に提供する。

A．コーティング組成物であって、

好ましくは１０ ～ ５０ のガラス転移温度を示し、かつ次の構造を有するコポリエステル樹脂と、



（式中、

[HARD] は独立して、好ましくは１０ ～ １００ のＴｇを示すハードセグメントを示し、

[SOFT] は独立してソフトセグメントを示し、

各Xは、存在する場合、独立して２価の有機基であり、

30

sは１であり、

nは２以上であり、

R¹ は、存在する場合、反応性官能基、有機基、若しくは前記ソフトセグメントをハードセグメントに結合する末端反応性官能基若しくは２価連結基を任意に含むソフトセグメントであり、

R² は、存在する場合、反応性官能基、有機基、若しくは末端反応性官能基を任意に含むハードセグメントであり、

各rは、独立して、０又は１である。）

架橋剤と、を含み、

前記コーティング組成物が、適切に硬化された場合、食品と接触する包装用コーティングとして適している、コーティング組成物。

40

【００９９】

B．コーティング組成物であって、

好ましくは１０ ～ ５０ のガラス転移温度を示し、かつ交互のハードセグメント及びソフトセグメントを含むコポリエステル樹脂と、ここで該コポリエステル樹脂は、次の(i)及び(ii)を含む成分の反応生成物であり、

(i) 好ましくは１０ ～ １００ のＴｇを示すポリエステルオリゴマー若しくはポリマー、及び

(ii) 酸若しくは二酸化合物若しくは等価物（例えば、モノカルボン酸官能性化合物、ジカルボン酸官能性化合物、そのエステル若しくは無水等価物、又はこれらの混合物

50

)、

ここで、前記ソフトセグメントは前記酸若しくは二酸等価物によってもたらされる、架橋剤と、を含むコーティング組成物。

【0100】

C.

金属基材を有する食品容器若しくは飲料容器、若しくはその一部と、前記金属基材の少なくとも一部に塗布されたコーティング組成物と、を含む物品であって、前記コーティング組成物が、

10 ~ 50 のガラス転移温度を示し、かつ次の構造を有するコポリエステル樹脂と

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

(式中、

[HARD] は独立してハードセグメントを示し、

[SOFT] は独立してソフトセグメントを示し、

各Xは、存在する場合、独立して2価の有機基であり、

各sは、独立して、0又は1であり、

nは少なくとも2であり、

R^1 は、存在する場合、反応性官能基、有機基、若しくは前記ソフトセグメントをハードセグメントに結合する末端反応性官能基若しくは2価連結基を任意に含むソフトセグメントであり、

R^2 は、存在する場合、反応性官能基、有機基、若しくは末端反応性官能基を任意に含むハードセグメントであり、

各rは、独立して、0又は1である。)

架橋剤と、を含む物品。

【0101】

D.

適切に硬化された場合、食品と接触する包装用コーティングとして使用するのに適しているコーティング組成物を提供することと、ここで該コーティング組成物は、

好ましくは10 ~ 50 のガラス転移温度を示し、かつ次の構造を有するコポリエステル樹脂と、

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

(式中、

[HARD] は独立してハードセグメントを示し、

[SOFT] は独立してソフトセグメントを示し、

各Xは、存在する場合、独立して2価の有機基であり、

各sは、独立して、0又は1であり、

nは少なくとも1であり、

R^1 は、存在する場合、反応性官能基、有機基、若しくは前記ソフトセグメントをハードセグメントに結合する末端反応性官能基若しくは2価連結基を任意に含むソフトセグメントであり、

R^2 は、存在する場合、反応性官能基、有機基、若しくは末端反応性官能基を任意に含むハードセグメントであり、

各rは、独立して、0又は1であり、

前記コポリエステル樹脂は2つ以上のハードセグメントを含む。)

架橋剤と、を含む、

食品容器若しくは飲料容器若しくはその一部を形成するのに適している平面の金属基材の少なくとも一部に前記コーティング組成物を塗布することと、を含む方法。

【0102】

E. 実施形態Dの方法で形成される、あるいは金属基材の主表面の少なくとも一部に塗布された実施形態A又はBのコーティング組成物を有する、食品容器若しくは飲料容器又

10

20

30

40

50

はその一部。

【 0 1 0 3 】

F . 前記ハードセグメントが、オリゴマーセグメント、ポリマーセグメント、若しくはそれらの組み合わせである、実施形態 A ~ E のいずれか。

G . 前記コポリエステル樹脂が（硬化前に）15 ~ 35 の T g を示す、実施形態 A ~ F のいずれか。

【 0 1 0 4 】

H . 前記ハードセグメントが、少なくとも約 500 の数平均分子量を有するポリエステルオリゴマー若しくはポリマーから誘導される、実施形態 A ~ G のいずれか。

I . 前記ハードセグメントが 10 ~ 100 の T g を示す、実施形態 A ~ H のいずれか。

10

【 0 1 0 5 】

J . 前記ソフトセグメントが、少なくとも 4 個の主鎖炭素原子を有する置換若しくは非置換の炭化水素セグメントを含む、実施形態 A ~ I のいずれか。

K . 前記ソフトセグメントが、6 ~ 36 個の炭素原子を有する線状若しくは分枝状炭化水素部分を含む、実施形態 A ~ J のいずれか。

【 0 1 0 6 】

L . 前記ソフトセグメントが、化学構造： $R^3 - (C R^4)_t - R^3$ （式中、各 R^3 は、独立して、逐次反応に関与することができる反応性官能基（より好ましくはカルボン酸基）であり、 t は、少なくとも 2、より好ましくは 4 ~ 60、更により好ましくは 6 ~ 36、及び最適には 8 ~ 36 であり、各 R^4 は、独立して、水素、ハロゲン、若しくは有機基である。）を有する化合物から誘導される、実施形態 A ~ K のいずれか。

20

【 0 1 0 7 】

M . 前記ソフトセグメントが、アジピン酸、アゼライン酸、脂肪酸系二酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、又はこれらの誘導体若しくは混合物から誘導される、実施形態 A ~ L のいずれか。

【 0 1 0 8 】

N . s が 1 であり、X がエステル結合を含む、実施形態 A 及び C ~ M のいずれか。

O . r が 1 であり、 R^1 及び R^2 がそれぞれ反応性官能基である、実施形態 A 及び C ~ N のいずれか。

30

【 0 1 0 9 】

P . 前記コポリエステル樹脂が、ヒドロキシル官能性ポリエステルオリゴマー又はポリマー、及び二酸又は二酸等価物などの反応物の反応生成物であり、ポリエステルオリゴマー又はポリマーと二酸又は二酸等価物との重量比が 8 : 1 ~ 20 : 1 である、実施形態 A ~ O のいずれか。

【 0 1 1 0 】

Q . 前記コーティング組成物が、全樹脂固形物を基準に、少なくとも 60 重量%の前記コポリエステル樹脂を含む、実施形態 A ~ P のいずれか。

R . 前記コーティング組成物が、任意に 1 個以上のグリシジル基を含み得る、2 重量% ~ 20 重量%のアクリレートコポリマーを更に含む、実施形態 A ~ Q のいずれか。

40

【 0 1 1 1 】

S . 前記コポリエステル樹脂が、10 未満の酸価又は 10 ~ 50 のヒドロキシル基数の一方又は両方を有する、実施形態 A ~ R のいずれか。

T . 前記コポリエステル樹脂が、前記ポリエステル固形分を基準に、前記コーティング組成物中に存在するポリエステルの総量の 90 重量%超過を構成する、実施形態 A ~ S のいずれか。

【 0 1 1 2 】

U . コーティング組成物が、結合されたビスフェノール A を実質的に含有せず、好ましくは結合されたビスフェノール A 及び芳香族グリシジルエーテル化合物の双方を実質的に含有しない、実施形態 A ~ T のいずれか。

50

【0113】

V. 前記物品が、前記缶端部の少なくとも一部に塗布されたコーティング組成物を有する飲料用缶のリベット端部を含む、実施形態C～Uのいずれか。

W. 前記コーティング組成物が、乾燥被覆厚さ $m s i$ で飲料用缶のリベット端部上に存在する場合、水に溶解した1重量%の $N a C l$ を含有する室温の電解質溶液に4秒間暴露された後、1mA未満の電流を通す、実施形態A～Vのいずれか。

【0114】

試験方法

別途記載のない限り、以下の試験方法を以下の実施例で用いた。

示差走査熱量測定

示差走査熱量計(「DSC」)試験用の試料は、最初に液状樹脂組成物若しくはコーティング組成物をアルミニウムシートのパネルに塗布することによって調製された。樹脂試料(例えば、ハードセグメント若しくは最終ポリエステルポリマー自体を形成するために使用したポリエステルオリゴマー若しくはポリマー)に関しては、次いでこのパネルをFisher Iso temp 電気オーブンの中で $300^{\circ}F(149)$ で20分間加熱し、揮発性物質を除去した。コーティング組成物試料に関しては、このパネルを250のピークメタル温度で12秒間(総オープン時間)焼付けた。試料を室温まで冷却した後、被覆試料をパネルから削除し、標準的な試料パンに量り入れ、標準的なDSC加熱/冷却/加熱法を用いて分析した。(アルミニウムパネルからのコーティング除去が非常に困難な場合には、ガラスパネルを使用してもよい。)試料を -60 で平衡化した後、毎分1で200まで加熱し、 -60 まで冷却し、次いで再度毎分1で200まで加熱した。最後の熱サイクルのDSC熱分解曲線からガラス転移点を算出した。ガラス転移を遷移の変曲点において測定した。

【0115】

水レトルト及び低温殺菌

これら試験は、水などの液体を使用して熱(及び水レトルトの場合には圧力)に暴露された後の、コーティングされた基材のコーティング一体性の尺度となる。レトルト性能は必ずしも全ての食品用及び飲料用コーティングに必要なではないが、レトルト条件下で包装されるいくつかの製品のタイプにとっては望ましい。この試験は、食品若しくは飲料の貯蔵又は殺菌にしばしば付随する条件に耐えるコーティングの能力の指標を提供する。ここでの評価では、コーティングされた基材試料(平面パネルの形態)を容器に入れ、水中に部分的に浸漬させた。

【0116】

水レトルト法は次の通りであった。コーティングされた基材試料を、水中に部分的に浸漬させた状態でオートクレーブに入れ、 121 の熱及び大気圧よりも1atm高い圧力で90分の間加熱した。レトルト直後、コーティングされた基材試料を接着性及び白化耐性に関して試験した。

【0117】

水低温殺菌法は次の通りである。コーティングされた基材試料(1.5 インチ(3.8 cm) \times 8 インチ(20.3 cm))を 82 の蒸留水の中に30分間部分的に浸漬した。水低温殺菌直後、コーティングされた基材試料を接着性及び白化耐性に関して試験した。

【0118】

Dowfaxを使用した洗剤試験

「Dowfax」試験は、沸騰している洗剤溶液に対するコーティングの耐性を測定するように設計されている。この溶液は、 1.96 gのDOWFAX片(Dow Chemicalの製品)を1リットルの脱イオン水と混ぜ合わせることによって準備される。典型的には、コーティングされた基材のストリップを沸騰しているDowfax溶液の中に15分間浸漬させる。次に、ストリップをすすぎ、脱イオン水の中で冷却し、乾燥させ、その後白化耐性及び接着性に関して試験して評価する。

【 0 1 1 9 】

溶媒耐性試験

コーティングの「硬化」若しくは架橋の程度を、メチルエチルケトン（M E K）又はイソプロピルアルコール（I P A）などの溶媒に対する耐性として測定する。この試験は、一定圧力を加えるためにチーズクロス（907.2 g）の丸頭ハンマーに固定したことを除いて、A S T M D 5 4 0 2 - 9 3 に記載の通りに実施される。コーティング破損の前の二重摩擦（即ち、往復運動）の回数を報告し、コーティング破損が観察されない場合、二重摩擦100回で摩擦を中止する。好ましくは、M E K 溶媒耐性は、少なくとも二重摩擦30回である。

【 0 1 2 0 】

接着性試験

コーティング組成物が下層の基材に接着するかどうかを評価するために、接着性試験を行った。接着性試験は、S C O T C H 6 1 0（Saint Paul, Minnesotaの3M Companyより入手可能）を使用し、A S T M D 3 3 5 9 - 試験方法Bに従って行われた。一般的に、接着性は0～10段階で評価をつけ、ここで「10」評価は、接着の失敗がないことを示し、「9」評価は、コーティングの90%が接着した状態であることを示し、「8」評価は、コーティングの80%が接着した状態であることを示し、以下同様である。コーティングが少なくとも8評価の接着性を示すとき、このコーティングは、本明細書において、接着性試験を満たすと考えられる。

【 0 1 2 1 】

白化耐性試験

白化耐性は、様々な溶液による攻撃に耐性を示すコーティングの能力を測定する。典型的には、白化は、コーティングされた被膜に吸収される水の量によって測定される。被膜が水を吸収する場合、被膜は一般的に曇ったようになるか、若しくは白く見える。白化は、一般的に、目視で0～10段階を用いて測定され、ここで「10」評価は、白化がないことを示し、「8」評価は、被膜が僅かに白化したことを示し、「5」評価は、被膜が白化したことを示し、以下同様である。商業用包装用コーティングでは、少なくとも評価7以上の白化が典型的には望ましく、9又はそれより高い評価のものが最適である。

【 0 1 2 2 】

ウェッジ曲げ試験

この試験は、コーティングの可撓性レベル及び硬化の程度の指標を提供する。ここでの評価では、コーティングされた矩形の金属試験シート（長さ12 cm×幅10 cm）から形成された。試験用ウェッジは、コーティングされたシートをマンドレルの周囲で折り畳む（即ち、曲げる）ことによって形成された。これを達成するために、マンドレルがシートの12 cmの方の縁部と平行でこの縁部から等距離に配向されるように、マンドレルをコーティングされたシートの上に位置付けた。得られた試験用ウェッジは、ウェッジの直径6 mm及び長さ12 cmを示した。コーティングのウェッジ曲げ特性を評価するため、試験用ウェッジをウェッジ曲げ試験機の金属ブロックの中に縦方向に位置付け、2.4 kgのおもりを60 cmの高さから試験用ウェッジの上に落とした。

【 0 1 2 3 】

次いで、変形した試験用ウェッジを硫酸銅試験溶液（20部のC u S O₄・5 H₂O、70部の脱イオン水、及び10部の塩酸（36%）を混合して調製）の中に約2分間浸漬させた。露出した金属を顕微鏡により観察し、試験用ウェッジの変形軸に沿ったコーティング破損のミリメートルを測定した。

【 0 1 2 4 】

本発明に従って調製されたコーティングに関するこの試験の結果は、次の計算を用いてウェッジ曲げ率として表わされる。

$$100\% \times [(120 \text{ mm}) - (\text{破損のmm})] / (120 \text{ mm})$$

コーティングが70%以上のウェッジ曲げ率を示す場合に、コーティングは、本明細書において、ウェッジ曲げ試験を満たすと考えられる。

【0125】

成形加工試験

この試験は、コーティングされた基材が、飲料用缶のリベット端部などの成形加工物品を作製するのに必要な形成プロセスを受けたときに、このコーティングされた基材がその一体性を維持する能力を測定する。この試験は、成形端部における亀裂若しくは破損の有無の尺度となる。この端部は、典型的には、電解質溶液を充填したカップの上に配置される。カップを逆さにして、端部の表面を電解質溶液にさらす。次いで、端部を通過する電流の強度を測定する。成形加工後にコーティングが無傷のまま（亀裂若しくは破損がない状態）であれば、端部を通過する電流は僅かである。

【0126】

ここでの評価では、完全に加工された202基準による開口飲料用端部を、脱イオン水中1重量% NaClで構成される室温の電解質溶液に4秒間さらした。評価するコーティングは、飲料用端部の内部表面上に9.3~11.6g/平方メートル（若しくは6~7.5ミリグラム/平方インチ（「msi」））の乾燥被覆厚さで存在し、7msi（1.09mg/cm²）がターゲット厚であった。WACO Enamel Rater II（Wilkins-Anderson Company（Chicago, IL）から入手可能）を使用して金属露出を測定し、6.3ボルトの出力電圧を得た。測定した電流強度をミリアンペアで記録した。端部の導通は、典型的には、最初と、その後端部を低温殺菌処理、若しくはDowfax処理、若しくはレトルト処理した後とに試験される。

【0127】

本発明の好ましいコーティングは、前述のように試験したときに、最初は10ミリアンペア（mA）未満、より好ましくは5mA未満、最も好ましくは2mA未満、最適には1mA未満を通す。低温殺菌、Dowfax洗剤試験、若しくはレトルト処理の後に、好ましいコーティングは、20mA未満、より好ましくは10mA未満、更により好ましくは5mA未満、更により好ましくは1mA未満の導通をもたらす。

【実施例】

【0128】

本発明を以下の実施例によって例示する。特定の実施例、材料、量、及び手順は、本明細書で記載の本発明の範囲及び趣旨に従って広く解釈されるべきであることが理解される。指示がない限り、全ての部及びパーセントは重量基準であり、全ての分子量は重量平均分子量である。別段の指示のない限り、用いられる化学物質は全て、例えば、Sigma-Aldrich（St. Louis, Missouri）から市販されている。

【0129】

実施例1：ハードセグメントとソフトセグメントとを有するポリエステルポリマー

実施例1、Run 1及び2のポリエステルコポリマーを製造するために使用した成分、及び各成分の重量部を下の表1に列挙する。

【0130】

【表 1】

表 1

	成分	Run 1(グラム量)	Run 2(グラム量)
1	モノエチレングリコール	12	12
2	ネオペンチルグリコール	101.9	101.9
3	トリメチロールプロパン	13	13
4	プロピレングリコール	30.7	30.7
5	テレフタル酸	89.9	89.9
6	イソフタル酸	156.9	156.9
7	スズ触媒	0.7	—
8	スズ非含有触媒	—	0.8
9	二量体脂肪酸	54.1	54.1
10	SOLVESSO 100溶媒	36.2	36.2
11	メキシプロピルアセテート	292.3	292.3

10

【0131】

Run 1 及び 2 のポリエステルポリマーを同じ方法を用いて以下の通りに製造した。

20

最初にポリエステルポリマー中間体（ハードセグメントに対応）を成分 1～7 から次の通りに製造した。各ポリエステルに関し、攪拌棒、デカンタ及び全縮器が上部に取り付けられた部分充填凝縮器（partial-packed condenser topped）、温度計、並びに窒素供給装置を装備した丸底フラスコに、表 1 の成分 1～4 を加えた。温度を約 70℃ まで上昇させ、中心が流体になるまでこの温度を維持した。次いで、成分 5 及び 6 をゆっくり添加し、触媒（成分 7）を加える前に部分凝縮器の中心を 110℃ まで加熱した。次に、部分凝縮器の中心を 245℃ まで徐々に加熱する一方で、部分凝縮器の上部の温度を 98℃～102℃ に維持した。ESTASOL 溶媒（Dow から入手可能なジメチルグルタレート、アジパート、及びコハク酸塩の混合物）中 55% 非揮発含量（「NVC」）における切断粘度が 21～23 ポアズ（Noury 法）に達し、酸価が 12 未満になるまで、部分凝縮器の中心の温度を 245℃～250℃ に維持した。このプロセス中に生成された水（約 55 g）を装置から除去した。

30

【0132】

ポリエステル中間生成物を冷却し、部分凝縮器を全縮器が上部に取り付けられたデカンタと交換した後、成分 9 及び 10 を 180℃ で添加した。この混合物を 175℃ の温度で 30 分間維持した。次いで、温度を徐々に上昇させ、緩やかに連続的な還流を維持した。反応水をデカンタを介して装置から除去し、溶媒を反応槽に戻した。

【0133】

Dowanol PM（メトキシプロパノール）/Dowanol DPM（ジプロピレングリコールのモノエチルエーテル）溶媒混合液（3：1 混合物）中における 20℃ 及び 55% NVC での切断粘度が 21～23 ポアズ（Noury 法）に達し、かつ酸価が 8 未満になったら、混合物は冷却されていた。生成物の温度は約 215℃ であり、収集された反応水の量は約 57 g であった。160℃ になったら成分 11 を添加し、次の特性を有するポリエステル溶液を生成した：NVC（試料 1 g に関して 180℃ で 30 分）は約 55%、酸価（乾燥樹脂上）は 8 未満、及び 20℃ における粘度は 33～37 ポアズ（Noury 法）。

40

【0134】

実施例 2：ハードセグメントとソフトセグメントとを有するポリエステルポリマー

成分を表 2 に示されている重量部で用いて実施例 2、Run 3 及び 4 のポリエステルポリマーを製造した。プロセス条件及び Run 1 最終組成物のパラメータは実施例 1 の

50

ものと同様であった。

【 0 1 3 5 】

【表 2】

表 2

	構成成分	Run 3(グラム量)	Run 4(グラム量)
1	メチルプロパンジオール	243. 37	243. 4
2	モノエチレングリコール	39. 4	39. 4
3	シクロヘキサンジメタノール(水中90%)	59	59
4	トリメチロールプロパン	7. 9	7. 9
5	イソフタル酸	129. 8	129. 8
6	テレフタル酸	380. 4	380. 4
7	スズ触媒	1	0
8	スズ非含有触媒	0	0. 96
9	セバシン酸	129. 8	129. 8
10	SOLVESSO 100溶媒	67. 9	67. 9
11	SOLVESSO 100溶媒	159	159
12	キシレン	415	415

【 0 1 3 6 】

実施例 1 の手順に記載の通り、成分 1 ～ 6 を組み込んだヒドロキシル末端ポリエステルポリマーを最初に形成した。ポリエステルポリマー中間生成物が透明になり、メトキシプロピルアセート溶媒中の 7 0 % N V C における切断粘度が 4 0 ～ 4 5 ポアズに達し、酸価が 7 未満となるまで、反応を継続した。次に、ヒドロキシル末端ポリエステルポリマー中間体をセバシン酸（成分 9 ）と反応させ、ハードセグメント及びソフトセグメントの両方を有するポリエステルポリマーを形成した。酸価が 2 0 未満になるまで反応を継続させた。2 0 0 で成分 1 0 を添加し、キシレン溶媒中の 5 0 % N V C における切断粘度が 2 5 で 3 0 ～ 3 5 ポアズに達するまで還流を維持した。成分 1 1 及び 1 2 の添加後に次の特性を有するポリエステル溶液を得た：2 5 における粘度は 1 4 0 ～ 1 6 0 ポアズであり、酸価（固形分上）が 7 未満であり、N V C （試料 1 グラム、1 5 0 で 3 0 分）は 5 6 ～ 5 8 % である。

【 0 1 3 7 】

実施例 2、Run 4 のポリエステルポリマーは 2 3 の T g を有すると測定された。

実施例 3：コーティング組成物

成分を表 3 に示される重量部で用いて実施例 3 のコーティング組成物を調製した。表 3 の成分を 1 つずつ添加し、均一なコーティング溶液が得られるまで一緒に混合した。得られたコーティング組成物は、硬化すると 3 1 の T g を示した。

【 0 1 3 8 】

【表 3】

表 3

実施例1、Run 2のポリエステル	42.3
DOWANOL PMAメトキシプロピルアセテート(Dow)	3.5
キシレン	8.8
ブチルグリコール	5.4
アミノ架橋剤樹脂	7
アクリル樹脂*	3.9
レゾールフェノール架橋剤樹脂	0.7
83X822触媒**	0.3
潤滑ワックス分散液	1.9
SOLVESSO 100芳香族炭化水素系溶媒(Exxon)	13
DOWANOL PMA溶媒	13
	100

*アクリル樹脂は、グリシジルメタクリレートを含む成分から形成されたオキシラン官能性アクリル樹脂であり、 M_n 2,500~3,000及び重量平均分子量10,000~12,000を示した。

**83X822触媒は、Cytacから入手可能なドデシルベンゼンスルホン酸の10%ブタノール溶液である。

【0139】

実施例4：コーティングされた物品

実施例3のコーティング組成物をハンドバーコータを用いてアルミニウムパネル（厚さ0.22mmで従来のクロム前処理が施されている）に塗布し、平方メートル当たり約10gの乾燥被膜重量を得た。コーティングされたパネルを適切に加熱されたオーブンの中で12秒間（総オープン時間）硬化し、240のピークメタル温度を達成した。次に、硬化したコーティングを様々なコーティング評価に供し、硬化した被膜のコーティング特性を飲料用端部コーティングとしての使用に関して評価した。試験結果を以下の表4に要約する。

【0140】

【表 4】

表 4

算定	白化w/v*	接着性w/v*
水低温殺菌	10/10	10/10
Dowfax洗剤試験	8/10	10/10
水レトルト	10/10	10/10
フェザリング(ミリメートル単位) 85℃の水中で45分後	0.1	
MEK二重摩擦	100	

*「w」はコーティングの液相にさらされた部分のデータを示し、「v」はコーティングの蒸気相にさらされた部分のデータを示す。

【0141】

上の表4に報告されているデータは、飲料用缶のリベット端部上の内面コーティングとしての使用に適しているコーティング組成物のデータと一致する。

更に、異なるワックスパッケージを含んでいたことを除いて実施例 3 と同一である硬化したコーティング組成物を、（実施例 4 と同様の硬化条件を用いて硬化した後に）成形加工試験を用いて評価した。硬化した飲料用缶端部コーティングは、平均して 0.11 mA の電流を通した。

【0142】

実施例 5：コーティング組成物

成分を次の表 5 に示される量で用いてコーティング組成物を調製した。成分を撈拌しながら 1 つずつ加え、溶液が均一になるまで混合した。

【0143】

【表 5】

表 5

成分	量(重量部)
実施例 2、Run 2 のポリエステル	92
ブロックイソシアネート	17
グリコールエーテルタイプの溶媒	24
添加剤(ワックス、湿潤剤等)	2

【0144】

得られたワニスの粘度は約 80 秒（フォードカップ # 4、20 ）であり、NVC（3 20 0 分、180 ）は約 40 % であった。

実施例 6：コーティングされた物品

実施例 5 のワニスを、白のベースコート（変性ポリエステル型コーティング）でプレコートされたシート状で供給されるタイプのブリキのパネル（厚さ 0.20 ミリメートル、平方メートル当たりのスズの重量 2.8 g、314 クローム処理）上にオーバーコートワニスとして塗布した。オーバーコートワニスの乾燥被膜重量は平方メートル当たり約 6 g であり、この被膜を 200 のオープンの中で 10 分間（総オープン時間）硬化した。

【0145】

次いで、得られたコーティングされたパネルを様々な試験に供し、マルチコート塗装系のコーティング特性を評価した。コーティング特性は次の表 6 に報告されている。

【0146】

【表 6】

表 6

ETPI に対する接着性	10
ウェッジ曲げ	100%
MEK 耐性	>二重摩擦 25 回

【0147】

上の表 6 で報告されているコーティング特性は、シート状で供給される食品用缶のコーティングとしての使用に適しているコーティング組成物のデータと一致する。更に、コーティング組成物は、缶の製造にとっての重要な特性である優れた引っかかり抵抗性 / 硬度を示した（Shoen 試験法による）。水中における可撓性及びレトルト耐性が優れており、このコーティング組成物は非常に低い熱可塑性を示した（耐ブロッキング性で示される）。

【0148】

本明細書に引用する全ての特許、特許出願及び公開公報、並びに電子的に入手可能な資

10

20

30

40

50

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。

以下、本願出願時の特許請求の範囲の内容を以下に記載する。

[請求項 1]

金属基材を有する食品容器若しくは飲料容器、又はその一部と、前記金属基材の少なくとも一部に塗布されたコーティング組成物とを含む物品であって、前記コーティング組成物が、

10 ~ 50 のガラス転移温度を示し、かつ次の構造：

(R¹)_r - ([H A R D] - X_s - [S O F T] - X_s)_n - (R²)_r

(式中、

[H A R D] は独立してハードセグメントを示し、

[S O F T] は独立してソフトセグメントを示し、

各 X は、存在する場合、独立して 2 価の有機基であり、

各 s は、独立して、0 又は 1 であり、

n は少なくとも 2 であり、

R¹ は、存在する場合、反応性官能基、有機基、又は前記ソフトセグメントをハードセグメントに結合する末端反応性官能基若しくは 2 価連結基を任意に含むソフトセグメント

であり、
R² は、存在する場合、反応性官能基、有機基、又は末端反応性官能基を任意に含むハードセグメントであり、

各 r は、独立して、0 又は 1 である) を有するコポリエステル樹脂と、

架橋剤とを含む、

前記物品。

[請求項 2]

前記ハードセグメントが、オリゴマーセグメント、ポリマーセグメント、又はそれらの組み合わせである、請求項 1 に記載の物品。

[請求項 3]

前記コポリエステル樹脂が、15 ~ 35 のガラス転移温度を示す、請求項 1 に記載の物品。

[請求項 4]

前記ハードセグメントが、少なくとも約 500 の数平均分子量を有するポリエステルオリゴマー又はポリマーから誘導される、請求項 1 に記載の物品。

[請求項 5]

前記ハードセグメントが、10 ~ 100 のガラス転移温度を示す、請求項 4 に記載の物品。

[請求項 6]

前記ソフトセグメントが、少なくとも 4 個の主鎖炭素原子を有する置換又は非置換の炭化水素セグメントを含む、請求項 1 に記載の物品。

[請求項 7]

前記ソフトセグメントが、6 ~ 36 個の炭素原子を有する線状又は分枝状炭化水素部分を含む、請求項 1 に記載の物品。

[請求項 8]

前記ソフトセグメントが、アジピン酸、アゼライン酸、脂肪酸系二酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、又はこれらの誘導体若しくは混合物から誘導される、請求項 1 に記載の物品。

[請求項 9]

s が 1 であり、

X がエステル結合を含む、請求項 1 に記載の物品。

[請求項 1 0]

r が 1 であり、R¹ 及び R² がそれぞれ反応性官能基である、請求項 9 に記載の物品。

[請求項 1 1]

前記コポリエステル樹脂が、ヒドロキシル官能性ポリエステルオリゴマー又はポリマー、及び二酸又は二酸等価物を含む反応物の反応生成物であり、ポリエステルオリゴマー又はポリマーと二酸又は二酸等価物との重量比が 8 : 1 ~ 20 : 1 である、請求項 1 に記載の物品。

[請求項 1 2]

前記コーティング組成物が、全樹脂固形物を基準に、少なくとも 60 重量 % のコポリエステル樹脂を含む、請求項 1 に記載の物品。

10

[請求項 1 3]

前記コーティング組成物が、全樹脂固形物を基準に、2 重量 % ~ 20 重量 % のアクリレートコポリマーを更に含む、請求項 1 に記載の物品。

[請求項 1 4]

前記アクリレートコポリマーが 1 個以上のグリシジル基を含む、請求項 1 3 に記載の物品。

[請求項 1 5]

前記コポリエステル樹脂が 10 未満の酸価を有する、請求項 1 に記載の物品。

[請求項 1 6]

20

前記コポリエステル樹脂が、10 ~ 50 のヒドロキシル価を有する、請求項 1 に記載の物品。

[請求項 1 7]

前記コポリエステル樹脂が、全ポリエステル固形分を基準に、前記コーティング組成物中に存在するポリエステルの総量の 90 重量 % を超えて成る、請求項 1 に記載の物品。

[請求項 1 8]

前記コーティング組成物が、結合されたビスフェノール A 及び芳香族グリシジルエーテル化合物を実質的に含有しない、請求項 1 に記載の物品。

[請求項 1 9]

前記物品が、前記缶端部の少なくとも一部に塗布されたコーティング組成物を有する飲料用缶のリベット端部を含む、請求項 1 に記載の物品。

30

[請求項 2 0]

コーティング組成物を提供することと、

食品容器若しくは飲料容器又はその一部を形成して使用するのに適している平面の金属基材の少なくとも一部に前記コーティング組成物を塗布することと、を含む方法であって、

前記コーティング組成物は、適切に硬化された場合、食品と接触する包装用コーティングとして使用するのに適しており、当該コーティング組成物は

10 ~ 50 のガラス転移温度を示し、かつ次の構造：

(R¹)_r - ([H A R D] - X_s - [S O F T] - X_s)_n - (R²)_r

40

(式中、

[H A R D] は独立してハードセグメントを示し、

[S O F T] は独立してソフトセグメントを示し、

各 X は、存在する場合、独立して 2 価の有機基であり、

各 s は、独立して、0 又は 1 であり、

n は少なくとも 1 であり、

R¹ は、存在する場合、反応性官能基、有機基、又は前記ソフトセグメントをハードセグメントに結合する末端反応性官能基若しくは 2 価連結基を任意に含むソフトセグメントであり、

R² は、存在する場合、反応性官能基、有機基、又は末端反応性官能基を任意に含むハ

50

ードセグメントであり、

各 r は、独立して、0 又は 1 であり、

前記コポリエステル樹脂は 2 つ以上のハードセグメントを含む) を有するコポリエステル樹脂と

架橋剤とを含む、

前記方法。

[請求項 2 1]

全樹脂固形物を基準に、少なくとも 60 重量 % のコポリエステル樹脂と、架橋剤とを含むコーティング組成物であって、当該コポリマー樹脂は、

10 ~ 50 のガラス転移温度を示し、次の構造：

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

(式中、

[HARD] は独立して、10 ~ 100 のガラス転移温度を示すハードセグメントを示し、

[SOFT] は独立してソフトセグメントを示し、

各 X は、存在する場合、独立して 2 価の有機基であり、

s は 1 であり、

n は 2 以上であり、

R^1 は、存在する場合、反応性官能基、有機基、又は前記ソフトセグメントをハードセグメントに結合する末端反応性官能基若しくは 2 価連結基を任意に含むソフトセグメントであり、

R^2 は、存在する場合、反応性官能基、有機基、又は末端反応性官能基を任意に含むハードセグメントであり、

各 r は、独立して、0 又は 1 である)

を有し、

前記コーティング組成物は、適切に硬化された場合、食品と接触する包装用コーティングとして使用するのに適している、

前記コーティング組成物。

[請求項 2 2]

前記コーティング組成物が、乾燥被覆厚さ 7 ミリグラム / 平方インチ (1 . 09 mg / cm²) で飲料用缶のリベット端部上に存在する場合、水に溶解した 1 重量 % の NaCl を含有する室温の電解質溶液に 4 秒間暴露された後、1 ミリアンペア未満の電流を通す、請求項 2 1 に記載のコーティング組成物。

[請求項 2 3]

金属基材を有する食品容器若しくは飲料容器、又はその一部と、前記金属基材の主表面の少なくとも一部上に塗布されたコーティング組成物とを含む物品であって、前記コーティング組成物が、コポリエステル樹脂と架橋剤とを含み、

該コポリエステル樹脂は、10 ~ 50 のガラス転移温度を示し、交互のハードセグメント及びソフトセグメントを含み、10 ~ 100 のガラス転移温度を示すポリエステルオリゴマー又はポリマーと、二酸又は二酸等価物とを含む成分の反応生成物であり、前記ソフトセグメントは該二酸又は二酸等価物によって提供される、前記物品。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 D 7/12	(2006.01)	C 0 9 D 7/12
C 0 9 D 167/02	(2006.01)	C 0 9 D 167/02
C 0 9 D 133/14	(2006.01)	C 0 9 D 133/14

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(72)発明者 ブルーヴォ, プノワ

フランス国 7 1 2 9 0 ラベルジュモン・ド・キュイズリー, アン・ブライユ

(72)発明者 ステンソン, ポール

アメリカ合衆国コネチカット州 0 6 0 0 1, エイヴォン, ワイルドウッド・ドライブ 2 3

審査官 増田 亮子

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 7 2 5 6 1 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 2 5 7 3 1 7 (J P , A)

特開 2 0 0 7 - 2 4 6 6 0 3 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 0 4 2 1 1 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

B 0 5 D 1 / 0 0 - 7 / 2 6

C 0 9 D 7 / 1 2

C 0 9 D 1 3 3 / 1 4

C 0 9 D 1 6 7 / 0 0

C 0 9 D 1 6 7 / 0 2