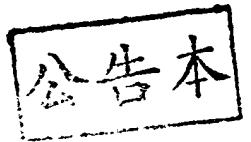


發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96119391

※ 申請日期：96.5.30

※IPC 分類：B65D 23/08 (2006.01)

B65D 87/02 (2006.01)

C10D 103/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

雙環氧聚酯及經包含彼之組合物塗覆之食物罐頭

BIS EPOXY POLYESTERS AND FOOD CANS COATED WITH A
COMPOSITION COMPRISING SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商片片堅俄亥俄州工業公司

PPG INDUSTRIES OHIO, INC.

代表人：(中文/英文)

莉塔 柏格斯卓

BERGSTROM, RITA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國俄亥俄州克利夫蘭市西143大道街3800號

3800 WEST 143 STREET CLEVELAND STATE OF OHIO 44111, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 肯 W 奈德斯特
NIEDERST, KEN W.
2. 羅諾德 R 安柏斯
AMBROSE, RONALD R.
3. 約翰 M 杜迪克
DUDIK, JOHN M.
4. 瑪莉安 M 福瑞
FUHRY, MARY ANN M.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年05月30日；11/442,866

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於聚酯，其包含多元醇及與單及/或二酚系羧酸及/或酯反應之雙環氧樹脂的反應產物。本發明進一步係關於經包含此等聚酯之組合物塗覆之食物罐頭。本發明亦係關於經包含聚酯之組合物塗覆的食物罐頭，該聚酯在酸性介質中之分子量損失小於50%。

【先前技術】

已良好地建立了延緩或抑制腐蝕之金屬的各種處理及預處理溶液之應用。此情形在金屬食物及飲料罐頭之領域中為尤其真實的。將塗層塗覆至此等容器之內部以防止內容物接觸容器之金屬。金屬與食物或飲料罐頭之間的接觸可引起金屬容器之腐蝕，該腐蝕隨後可污染食物或飲料。此情形在罐頭之內容物性質上為酸性時尤其真實，諸如基於番茄之產品及軟性飲料。塗覆至食物及飲料罐頭之內部的塗層亦有助於防止罐頭之頂隙中的腐蝕，頂隙為食物產品之填充線與罐頭蓋之間的區；頂隙中之腐蝕對於具有高鹽含量之食物產品為尤其有問題的。

除了腐蝕保護之外，食物及飲料罐頭之塗層應為無毒，且不應不利地影響罐頭中之食物或飲料的味道。亦需要抗"爆裂"、"發白"及/或"起泡"。

某些塗層尤其可應用於塗覆在捲曲金屬料(coiled metal stock)上，諸如製造罐蓋之捲曲金屬料，"罐蓋料"。因經設計用於罐蓋料上之塗層在切割罐蓋及壓印出捲曲金屬料

之前得以塗覆，所以塗層亦通常具可撓性及/或具可延展性。舉例而言，通常在罐蓋料兩側塗覆。隨後，將經塗覆之金屬料加以衝壓、刻痕以用於"易拉罐(pop-top)"開口且隨後用一獨立製造之銷連接易拉罐環。隨後藉由軋邊過程將罐蓋與罐身連接。因此，除以上所討論之一些或所有其他所要特徵之外，塗覆至罐蓋料之塗層通常具有一定程度之韌性及可撓性，以使得該塗層可耐受廣泛製造過程。

在過去已將各種基於環氧樹脂之塗層及基於聚氯乙烯之塗層用於塗覆金屬罐頭之內部以防止腐蝕。含有聚氯乙稀或相關含鹵化物之乙烯基聚合物之材料的循環可產生毒性副產物，然而，此外，此等聚合物通常用環氧官能性增塑劑調配。此外，基於環氧樹脂之塗層係由諸如雙酚A("BPA")、雙酚F("BPF")及此等雙酚之二縮水甘油醚(亦即雙酚A二縮水甘油醚("BADGE")及雙酚F二縮水甘油醚("BFDGE"))的單體製備；已報導某些此等化合物具有消極健康效應。雖然已嘗試用(例如)酸官能性聚合物來淨化殘餘未反應之環氧樹脂，但此方法未完全解決該問題；一些游離BADGE/BFDGE或其副產物仍殘存。政府當局(尤其在歐洲)對於可接受之游離BPA、BPF、BADGE、BFDGE及/或其副產物的量有限制。然而，符合此等要求之許多組合物可具有不良穩定性，諸如易於在酸觸媒之存在下降解的聚酯。因此，存在對於大體上無BPA、BPF、BADGE、BFDGE及/或鹵化乙烯基產物之食物及飲料罐頭襯墊的需要；尤其需要在酸性介質下具有抗降解性的此等罐頭內塗

料。

【發明內容】

本發明係針對一種聚酯，其包含以下物質之反應產物：

- a)多元醇；及
- b)會與單及/或二酚系羧酸及/或酯反應之雙環氧樹脂。

本發明進一步係針對至少部分內部上經包含聚酯之組合物塗覆的食物罐頭，該聚酯包含以下物質之反應產物：

- a)多元醇；及
- b)會與單及/或二酚系羧酸及/或酯反應之雙環氧樹脂，其中該組合物大體上無BPA及BPF且大體上無BADGE及BFDGE。

本發明進一步係針對至少部分內部上經包含聚酯之組合物塗覆的食物罐頭，該聚酯在酸性介質中之分子量損失小於50%。

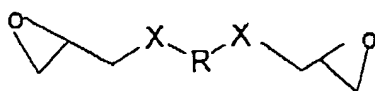
【實施方式】

本發明係針對一種聚酯，其包含以下物質之反應產物：

- a)多元醇；及
 - b)會與單及/或二酚系羧酸及/或酯反應之雙環氧樹脂。
- 在本文中使用的術語"多元醇"以指具有兩個或兩個以上羥基之任何化合物。適合之多元醇包括(但不限於)伸烷基二醇，諸如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、己二醇、聚乙二醇、聚丙二醇及新戊二醇；氫化雙酚A；環己二醇；1,3-丙二醇；二醇；1,4-丁二醇；1,3-丁二醇；丁基乙基丙二醇；三甲基戊二醇；環己

烷二甲醇；己內酯二醇 (caprolactonediol)，例如 ϵ -己內酯及乙二醇之反應產物；羥基烷基化雙酚；聚醚二醇，例如聚(氧四亞甲基)二醇及其類似物。亦可以限制之量使用較高官能度之多元醇，其限制條件為該等多元醇對可撓性不具有不利效應。實例包括三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、異戊四醇及其類似物。

多元醇與雙環氧樹脂及單及/或二酚系羧酸及/或酯之反應產物反應。術語"雙環氧樹脂"係指具有兩個環氧基(諸如末端環氧基)之任何化合物。適合之雙環氧化合物包括二縮水甘油酯及/或醚。尤其適合為具有經氫化之兩個酚環的二縮水甘油酯，諸如Eponex 1510，其為氫化雙酚A之二縮水甘油醚，可自Hexion購得；及具有一個酚環之二縮水甘油醚，諸如間苯二酚二縮水甘油醚。某些雙環氧化合物可具有通式(I)：



其中R為烷基、環烷基或芳基部分且每一X為相同或不同的且為O、CR₁或NR₁，其中R₁為H或烷基。

應瞭解雙環氧樹脂之環氧基與酚系羧酸及/或酯的羥基反應以形成雙羧酸或雙酯。雙羧酸或雙酯隨後與多元醇反應以形成聚酯。雙環氧樹脂通常與酚系羧酸及/或酯以1.1:2之比率反應，諸如1.5:2，或1:1.5，或1:>1至2，或1:2。單酚系羧酸/酯尤其適合，且包括對羥基苯甲酸之酯

或"對羥基苯甲酸酯"，諸如對羥基苯甲酸甲酯、對羥基苯甲酸乙酯、對羥基苯甲酸丙酯、對羥基苯甲酸丁酯、對羥基苯甲酸異丁酯、對羥基苯甲酸異丙酯及/或對羥基苯甲酸苄酯。適合之二酚系羧酸/酯包括二酚酸。應瞭解在使用具有一個以上OH基之酚系羧酸及/或酯時，應維持條件以便避免產物之膠凝。

通常，聚酯之重量平均分子量("Mw")為4,000或更大，諸如11,000或更大，諸如14,000至15,000或甚至更大)已發現本發明之某些聚酯在酸性介質中具有特別優良之抗降解性。更具體言之，此等聚酯在酸性介質中之分子量損失小於50%，諸如小於40%、小於30%或小於20%。如在實例中所說明，本發明之某些聚酯，及其得以置入之塗層相比其他聚酯及含有彼之塗層在酸性介質中更抗降解或更抗分子量之損失。此情形為顯著之發現，因而降解可限制聚酯塗層之效能。本文中使用的"酸性介質"及相似術語係指具有小於5(諸如小於3)之 pK_a (或若使用一種以上酸時為平均 pK_a)的一或多種酸以每公克聚酯固體約0.02當量之濃度存在其中的介質。應瞭解當使用通常用於固化基於聚酯之組合物的多種酸性觸媒時可得到酸性介質。因此此等環境中之抗降解性(例如量測為分子量之損失)為顯著的。可由熟習此項技術者將聚酯或聚酯塗層置於酸性介質中，如實例中所描述處理該樣品，及量測分子量損失來測定聚酯或聚酯塗層之分子量損失是否已小於50%、40%、30%或20%。

在某些實施例中，聚酯併有可與丙烯酸系物接枝之部

分。舉例而言，可藉由使順丁烯二酸酐與雙羧酸/酯反應而引入此部分。亦可使用與丙烯酸系物接枝之其他單體，諸如順丁烯二酸、反丁烯二酸/反丁烯二酸酐、衣康酸 (itaconic acid)/衣康酸酐及丁烯酸/丁烯酸酐。可使用此項技術中之標準技術來形成接枝共聚物，諸如藉由向聚酯添加丙烯酸系物單體及使用游離自由基引發劑聚合丙烯酸系物來達成。

本發明進一步係針對至少部分內部上經包含一種或多種以上所述聚酯之組合物塗覆之食物罐頭。本文中所使用術語"食物罐頭"係指用於容納任何類型之食物或飲料的罐頭、容器或任何類型之金屬收容器或其部分。舉例而言，術語"食物罐頭"具體包括"罐蓋"，罐蓋通常由罐蓋料壓印且結合飲料之封裝使用。

該等組合物大體上無BPA及BPF。應瞭解可存在微量或少量之一或多種此等組份，諸如10重量%或更少、5重量%或更少、2或甚至1重量%或更少(其中重量%係以總固體重量計)，且仍"大體上無BPA及BPF"。該等組合物亦大體上無BADGE及BFDGE。此外，應瞭解可存在微量或少量之BADGE，諸如10重量%或更少、5重量%或更少、2或甚至1重量%或更少(其中重量%係以總固體重量計)，且仍"大體上無BADGE及BFDGE"。

本發明之某些實施例係針對至少部分內部上經基本上由包含聚酯之聚酯組成之組合物塗覆的食物罐頭，該聚酯包含以下物質之反應產物：

a) 多元醇；及

b) 會與單及/或二酚系羧酸及/或酯反應之雙環氧樹脂。
此等組合物可大體上無BPA及BPF且大體上無BADGE及BFDGE。

根據本發明所使用之組合物可進一步包含交聯劑。適合之交聯劑可基於使用者之需要及要求加以確定，且可包括(例如)胺基塑料交聯劑、酚系交聯劑、封端異氰酸酯及1,3,5-三嗪胺基甲酸酯。胺基塑料交聯劑可基於三聚氰胺、基於脲或基於苯并胍胺。三聚氰胺交聯劑可作為CYMEL 303、1130、325、327及370自Cytec Industries, Inc.廣泛地購得。酚系交聯劑包括(例如)酚醛清漆，及可溶酚醛樹脂；亦可將雙酚A用作交聯劑，其限制條件為終產物仍"大體上無BPA"。為用在食物罐頭上，非自雙酚A衍生之酚系可溶酚醛樹脂尤其適合。

根據本發明所使用之組合物通常包含多於70重量%之本文所描述之聚酯，其中重量%係以組合物之總固體重量計。通常，聚酯將以70至99重量%之範圍存在，諸如80至99重量%。交聯劑通常以1至30重量%之量存在，諸如2至5重量%，其中重量%係以總固體重量計。在某些實施例中，組合物中之交聯劑的重量%以總固體重量計為10重量%或更少，諸如5 wt.%或更少。

根據本發明所使用之組合物亦可包含溶劑。適合之溶劑包括水、酯、二醇醚、二醇、酮、芳族烴及脂族烴、醇及其類似物。尤其適合者為二甲苯、丙二醇單甲基乙酸酯

(propyleneglycol monomethyl acetate)，及諸如己二酸、戊二酸及丁二酸之二甲基酯的二元酯。通常，組合物經製備以便介於約30與60重量百分比之固體之間。或者，組合物可為含水的。如本文所使用，"含水"意謂塗層之非固體組份的50%或更多為水。因此應瞭解組合物之非固體組份可包含高達50%之溶劑且仍為"含水的"。

本發明之組合物亦可含有任何其他習知添加劑，諸如顏料、著色劑、蠟、潤滑劑、消泡劑、濕潤劑、增塑劑、增強劑及觸媒。可使用任何無機酸或磺酸觸媒。對於食物罐頭應用尤其適合者為磷酸及十二烷基苯磺酸。

可藉由此項技術中已知之任何方法將以上所述之塗層組合物塗覆至食物罐頭，該方法諸如熱熔擠壓法(hot melt extrusion)、滾塗法、噴塗法及/或電塗法。應瞭解對於兩片式食物罐頭，通常在製造罐頭之後噴塗塗層。另一方面，對於三片式食物罐頭，通常首先用本發明組合物之一或多者滾塗卷材或薄片且隨後形成該罐頭。雖然將塗層塗覆至罐頭內部之至少部分，但亦可塗覆至罐頭外部之至少部分。對於罐蓋料，通常用本發明組合物之一者滾塗卷材或薄片；隨後固化塗層且壓印出罐蓋且製造為成品產物。

在塗覆之後，隨後將塗層固化。藉由此項技術中標準之方法來影響固化。對於卷材塗層，此過程通常在高熱(亦即485°F峰值金屬溫度)下為較短停留時間(亦即9秒至2分鐘)；對於經塗覆之金屬薄片，固化通常較長(亦即10分鐘)，但其在較低溫度(亦即400°F峰值金屬溫度)下進行。

可根據本發明方法處理用於形成食物罐頭之任何材料。尤其適合之基材包括經鉻處理之鋁、經鋯處理之鋁、鍍錫鋼、無錫鋼及鍍黑鋼。

在某些實施例中，可將本發明之塗層直接塗覆至金屬，而無需任何預處理或先添加至該金屬中之黏著助劑。在某些其他實施例中，諸如在製造罐蓋時，可需要經預處理之鋁。此外，不需要將塗層塗覆於本發明方法中所使用之塗層的頂部上。在某些實施例中，本文所述之塗層為塗覆至食物罐頭之最後塗層。

根據本發明所使用之組合物在可撓性與耐酸性方面按需要表現。顯著地，可以大體上無BPA及BPF且大體上無BADGE及BFDGE之組合物來達成此等結果。因此，本發明提供尤其需要之經塗覆食物罐頭，該等食物罐頭避免了由其他罐頭塗層所引起之效能及健康問題。

本發明進一步係針對至少部分內部上經包含聚酯之組合物塗覆之食物罐頭，該聚酯在酸性介質中之分子量損失小於50%，諸如小於40%、小於30%或小於20%。

如本文所使用，除非另外明確指出，否則諸如表述值、範圍、量或百分比之彼等數字之所有數字可理解為以詞"約"開始，即使該術語未明確地出現。又，本文所陳述之任何數字範圍意欲包括包含在該數字範圍中之所有子範圍。單數涵蓋複數且反之亦然。舉例而言，儘管本文提及"一"多元醇、"一"雙環氧樹脂、"一"酚酸及/或酯、"一"交聯劑及"一"溶劑，但可使用此等及任何其他組份之每一者

的一或多者。如本文所使用，術語"聚合物"係指寡聚物及均聚物與共聚物，且字首"聚"係指兩個或兩個以上。

實例

以下實例意欲說明本發明且不應解釋為以任何方法限制本發明。

實例 1

如下製備雙環氧樹脂與對羥基苯甲酸甲酯之反應產物 "A"：

表 1

成份		重量份
	進料#1	
EPONEX 1510 ¹		54.9
對羥基苯甲酸甲酯		38.5
二甲苯		6.6
碘化乙基三苯基磷(Ethyltriphenylphosphonium Iodide)		0.05

¹ EPONEX 1510係來自 Resolution Performance Products 之環氧樹脂。

將進料#1添加至一1公升、4頸燒瓶中，該燒瓶配備有經馬達驅動之不銹鋼攪拌葉片、水冷式冷凝器及具有經由溫度反饋控制器件連接之溫度計的加熱套。將燒瓶之內容物加熱至110°C且在彼溫度下保持30分鐘。隨後將溫度增加至160°C且使批料溫升至169°C。隨後使批料於170°C下保持4小時35分鐘，在該時間期間環氧當量增加至>50,000 g/eq。

實例 2

如下製造聚酯 "B"：

表 2

成份	進料#1	重量份
來自實例1之環氧樹脂"A"		58.3
乙二醇		4.8
氧化二丁基錫		0.12
	進料#2	
二甲苯		23.0
	進料#3	
DOWANOL PM ¹		13.8

¹ 用作溶劑之丙二醇單甲基醚，來自 Dow Chemical。

將進料#1添加至一1公升、4頸燒瓶中，該燒瓶配備有經馬達驅動之不銹鋼攪拌葉片、填充塔、水冷式冷凝器、接收燒瓶及具有經由溫度反饋控制器件連接之溫度計的加熱套。用鐵氟龍(Teflon)帶包覆所有接點以將來自裝置之甲醇副產物的損失降至最低。將燒瓶之內容物加熱至回流(180°C)，且經由該塔將甲醇副產物蒸餾至該接收燒瓶中。在5小時之反應時間期間，溫度逐漸增加至215°C以使蒸餾繼續。當不再收集到任何甲醇時，將反應混合物冷卻至100°C且添加進料#2。將混合物攪拌25分鐘，且隨後用進料#3使其變稀。

實例 3

如下製造聚酯 "C"：

表 3

成份	進料#1	重量份
來自實例1之環氧樹脂"A"		63.0
乙二醇		5.5
氧化二丁基錫		0.13
	進料#2	
順丁烯二酸酐		2.4
	進料#3	
DOWANOL PM ¹		29.0

¹ 用作溶劑之丙二醇單甲基醚，來自 Dow Chemical。

將進料#1添加至一1公升、4頸燒瓶中，該燒瓶配備有經馬達驅動之不銹鋼攪拌葉片、填充塔、水冷式冷凝器、接收燒瓶及具有經由溫度反饋控制器件連接之溫度計的加熱套。用鐵氟龍帶包覆所有接點以將來自裝置之甲醇副產物的損失降至最低。將燒瓶之內容物加熱至回流(170°C)，且經由該塔將甲醇副產物蒸餾至該接收燒瓶中。在5小時之反應時間期間，溫度逐漸增加至195°C以使蒸餾繼續。當不再收集到任何甲醇時，將反應混合物冷卻至121°C且添加進料#2。將反應混合物保持50分鐘，在該時間期間將反應物溫升至131°C。將混合物用進料#3變稀，冷卻至80°C，且攪拌1小時。

實例 4

如下分散聚酯"C"：

表 4

成份	進料#1	重量份
來自實例3之聚酯"C"		42.3
二甲基乙醇胺		1.0
	進料#2	
去離子水		56.7

將進料#1添加至一1公升、4頸燒瓶中，該燒瓶配備有經馬達驅動之不銹鋼攪拌葉片、水冷式冷凝器及具有經由溫度反饋控制器件連接之溫度計的加熱套。將燒瓶之內容物加熱至60°C且在彼溫度下保持30分鐘。經4小時添加進料#2。

實例 5

藉由將如實例2中所述製備之聚酯B饋入容器中且在周圍條件下以表5中所展示之次序混合於以下成份中直至均勻來製備兩個不同樣品。

表 5

成份	樣品1	樣品2
聚酯B	53.3份	55.3份
酚系交聯劑 ¹	3.4	2.6
磷酸 ²	5.1	5.1
對甲苯磺酸	0.9	0.9
溶劑 ³	37.3	36.1

¹ 來自 Durez Corporation 之 METHYLON 75108 溶液

² 以異丙醇稀釋至10%重量份之正磷酸溶液

³ 溶劑為1/1/1之乙酸乙酯/DOWANOL PM/二元酯

藉由纏繞#18線之桿狀體在經Cr處理之鋁薄片上塗覆樣品1-2來製備塗層。將該等塗層於450°F下烘焙10秒。藉由彎曲及壓印楔狀物(2.0吋×4.5吋)來評估經塗覆薄片之可撓性。對於彎曲之楔狀物，測定沿該彎曲破裂或開裂之塗層的百分比(100=開裂/未固化)。自三個楔狀物之結果來計算平均可撓性。為量測表面固化，用甲基乙基酮摩擦該塗層(MEK=塗層破裂穿透至基板前雙重摩擦之次數)。藉由在127°C下於兩個食物模擬物中處理(乾餾)經塗覆薄片歷時30分鐘來量測經塗覆薄片之抗性特性。兩個模擬物為2重量%之檸檬酸去離子水溶液及3重量%之乙酸去離子水溶液。自乾餾溶液中排出後即刻使用0-4之視覺量表評估該等塗層之抗發白能力，其中0為最佳。對於黏著力測試，以交叉影線圖案將該等塗層刻痕且用膠帶覆蓋；撕開膠帶且記錄保持完整之塗層的百分比(100=未脫離)。藉由具有50 N荷重計之Instron Mini 44 Unit以10 mm/min之十字頭速度使用約長25.4 mm、寬12.7 mm、厚0.3 mm之游離薄膜及1吋標距來量測拉伸強度。藉由差示掃描熱量測定(DSC)來量測玻璃態化溫度(Tg)。所有結果在表6中呈現。

表 6

樣品	聚合物	MEK	平均可撓性	2%檸檬酸		3%乙酸		Tg (DSC)	拉伸強度 (Mpa)
				發白	黏著力	發白	黏著力		
1	B	30	15	1	100	1	100	67	22
2	B	20	22	1	100	0.5	100	NT	NT

比較實例 1

聚酯 "D" 製法如下：

表 7

成份	進料#1	重量份
1,3-丁二醇		21.6
乙二醇		4.2
	進料#2	
1,4-環己烷二甲酸		31.7
間苯二甲酸		13.1
順丁烯二酸酐		2.2
氧化二丁基錫		0.2
甲基氫醌		0.01
	進料#3	
二甲苯		3.3
	進料#4	
二甲苯		23.7

將進料#1添加至一12公升、4頸燒瓶中，該燒瓶配備有經馬達驅動之不銹鋼攪拌葉片、填充塔、水冷式冷凝器、接收燒瓶及具有經由溫度反饋控制器件連接之溫度計的加熱套。將燒瓶之內容物加熱至125°C且將進料#2加至燒瓶中。將反應混合物加熱至148°C，且經由該塔將水副產物蒸餾至該接收燒瓶中。在16小時之反應時間期間，溫度逐漸增加至200°C以使蒸餾繼續。當不再收集到任何水時，將反應混合物冷卻至189°C，以填充有二甲苯之迪恩-斯達克(Dean-Stark)裝置置換該填充塔，且添加加料#3。將混

合物在回流下(188-200°C)再加熱8小時，且隨後用進料#4使其變稀。

實例 6

藉由將分別如實例 2 或比較實例 1 中所述製備之聚酯 B 或 D 饋入玻璃瓶中且在周圍條件下以表 8 中所展示之次序混合於以下成份中來製備四個不同樣品。

表 8

成份	樣品1	樣品2	樣品3	樣品4
聚酯B	100份	90.0份	0	0
聚酯D	0	0	100份	89.6份
磷酸 ¹	0	8.5	0	8.9
對甲苯磺酸	0	1.5	0	1.5

¹ 用異丙醇稀釋為 10 重量%之正磷酸溶液

藉由將該等樣品置於 120°F 熱室中來測試樣品之抗降解性。以如藉由膠透層析法(gel permeation chromatography, GPC)所量測之重量平均分子量(M_w)的減少來定量聚合物降解。在熱室中之五週老化中，每週一次取出樣品進行 GPC。將結果總結於表 9 中。

表 9

樣品	初始Mw	Mw損失(%), 1週	Mw損失(%), 2週	Mw損失(%), 5週
1	14929	0.3	3.8	2.9
2	14929	6.1	10.5	16.0
3	10844	0.0	0.5	
4	10293	61.6	73.6	

鑒於以上已出於說明之目的描述了本發明之特定實施

例，所以在不脫離如附加申請專利範圍中所定義之意圖的情況下可進行本發明之細節的眾多變化對於熟習此項技術者將顯而易見。

五、中文發明摘要：

本發明揭示聚酯，其包含多元醇與會與單及/或二酚系羧酸及/或酯反應之雙環氧樹脂的反應產物。本發明亦揭示至少部分內部上經包含此等聚酯之組合物塗覆之食物罐頭。在該等食物罐頭上使用之組合物大體上無BPA及BPF且大體上無BADGE及BFDGE。本發明亦揭示至少部分內部上經包含聚酯之組合物塗覆的食物罐頭，該聚酯在酸性介質中之分子量損失小於50%。

六、英文發明摘要：

Polyesters comprising the reaction product of a polyol and a bis-epoxy reacted with a mono- and/or di-phenolic carboxylic acid and/or ester are disclosed. Food cans coated at least in part on the interior with a composition comprising these polyesters are also disclosed. The composition used on the food cans is substantially free of BPA and BPF and substantially free of BADGE and BFDGE. Food cans coated at least in part on the interior with a composition comprising a polyester having a loss of molecular weight of less than 50% in an acidic medium are also disclosed.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

第 096119391 號專利申請案
中文申請專利範圍替換本(98 年 11 月)

98年11月27日修(更)正本

十、申請專利範圍：

1. 一種食物罐頭，其至少部分內部上經包含聚酯之組合物塗覆，該聚酯包含以下物質之反應產物：
 - a) 多元醇；及
 - b) 會與單及 / 或二酚系羧酸及 / 或酯反應之雙環氧樹脂，
其中該組合物大體上無 SPA 及 BPF 且大體上無 BADGE 及 BFDGE。
2. 如請求項 1 之食物罐頭，其中該聚酯之重量平均分子量為 14,000 至 15,000。
3. 如請求項 1 之食物罐頭，其中該組合物中聚酯之重量%以總固體重量計為 70 至 99 重量%。
4. 如請求項 1 之食物罐頭，其中該多元醇為乙二醇。
5. 如請求項 1 之食物罐頭，其中該雙環氧樹脂包含氫化雙酚 A 部分。
6. 如請求項 1 之食物罐頭，其中該組合物在固化時成為塗覆至該罐頭之最後塗層。
7. 如請求項 1 之食物罐頭，其中該羧酸包含二酚酸。
8. 如請求項 1 之食物罐頭，其中該羧酸酯包含對羥基苯甲酸酯。
9. 如請求項 8 之食物罐頭，其中該對羥基苯甲酸酯包含對羥基苯甲酸甲酯。
10. 如請求項 1 之食物罐頭，其中該塗層進一步包含與該聚酯接枝之丙烯酸系物。

11. 如請求項1之食物罐頭，其中該組合物進一步包含溶劑。
12. 如請求項1之食物罐頭，其中該食物罐頭之經塗覆部分包含一罐蓋。
13. 一種食物罐頭，其至少部分內部上經基本上由聚酯組成之組合物塗覆，該聚酯包含以下物質之反應產物：
 - a)多元醇；及
 - b)會與單及/或二酚系羧酸及/或酯反應之雙環氧樹脂。
14. 如請求項13之食物罐頭，其中該組合物大體上無BPA及BPF且大體上無BADGE及BFDGE。
15. 一種食物罐頭，其至少部分內部上經包含聚酯之組合物塗覆，該聚酯在酸性介質中之分子量損失小於50%。
16. 如請求項15之食物罐頭，其至少部分地在該內部上經包含聚酯之組合物塗覆，該聚酯在酸性介質中之分子量損失小於40%。
17. 如請求項15之食物罐頭，其至少部分地在該內部上經包含聚酯之組合物塗覆，該聚酯在酸性介質中之分子量損失小於30%。
18. 如請求項15之食物罐頭，其至少部分地在該內部上經包含聚酯之組合物塗覆，該聚酯在酸性介質中之分子量損失小於20%。
19. 一種聚酯，其包含以下物質之反應產物：
 - a)多元醇；及

b) 會與單及/或二酚系羧酸及/或酯反應之雙環氧樹脂。

20. 如請求項19之聚酯，其中該多元醇為乙二醇。

21. 如請求項19之聚酯，其中該雙環氧樹脂包含氫化雙酚A部分。

22. 如請求項19之聚酯，其中該羧酸包含二酚酸。

23. 如請求項19之聚酯，其中該羧酸酯包含對羥基苯甲酸酯。

24. 如請求項23之聚酯，其中該對羥基苯甲酸酯包含對羥基苯甲酸甲酯。