



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 14 734 T2** 2008.03.06

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 485 436 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 7/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 14 734.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/06889**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 711 443.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/076530**

(86) PCT-Anmeldetag: **07.03.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **18.09.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.12.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **04.07.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.03.2008**

(30) Unionspriorität:

362771 P 08.03.2002 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(73) Patentinhaber:

Valspar Sourcing, Inc., Minneapolis, Minn., US

(72) Erfinder:

**WIND, Donald G., Gibsonia, PA 15044, US;
O'BRIEN, Robert M., Monongahela, PA 15063, US;
EVANS, Richard H., Wexford, PA 15090, US**

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(54) Bezeichnung: **BESCHICHTUNGEN MIT NIEDRIGEM GEHALT AN FLÜCHTIGEN ORGANISCHEN VERBINDUN-
GEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Wässrige Beschichtungen können zum Beschichten der Innenseite von Behältern verwendet werden, um verschiedene Anwendungsanforderungen für die Endverwendung zu erfüllen. Zum Beispiel sollten Beschichtungen, welche in Behältern für Bier und Getränke oder anderen hygienischen Gefäßen verwendet werden, strenge Anforderungen wie Adhäsion, Tests mit siedendem Wasser, Erwärmen, Anlaufbeständigkeit und dergleichen erfüllen. Um diese Anforderungen zu erfüllen, verwenden die meisten Behälterbeschichtungen Härtungsharze. Diese Härtungsharze, wie Melaminformaldehydpolymere und andere, setzen flüchtige organische Verbindungen (VOCs) in die Atmosphäre während den Wärmebehandlungszyklen frei. Diese VOCs werden zusätzlich zu den Lösungsmitteln normalerweise bei einer VOC-Bestimmung gemessen, welche oft in wässrigen Beschichtungen verwendet werden, um die Substratbenetzung, Fließeigenschaften, usw. zu fördern.

[0002] Mehrere Versuche wurden unternommen, um Beschichtungen zu formulieren, welche keine großen Mengen an VOCs in die Umgebung während dem Härten einbringen. Unglücklicherweise resultieren die meisten dieser Versuche jedoch in nicht zufriedenstellenden beschichteten Produkten. Zum Beispiel resultierte die Entfernung oder Verringerung von VOCs durch Vakuumabziehen der wässrigen Lösung in Bläschen oder nicht einheitlich beschichteten Substraten.

[0003] Aus dem Vorstehenden wird man erkennen, dass das, was auf dem Fachgebiet gebraucht wird, eine Beschichtungszusammensetzung, welche einen verringerten VOC-Gehalt aufweist, und die Fähigkeit zur Herstellung von beschichteten Behältern, welche zufriedenstellend die oft strengen Anforderungen für die Engverwendung erfüllen, ist.

[0004] In einer Ausführungsform betrifft diese Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Zusammensetzung, welche zum Beschichten der Innenseite von Behältern nützlich ist. Das Verfahren schließt Mischen eines Epoxymaterials, eines reaktiven Verdünnungsmittels und eines Acrylharzes; und Umsetzen des Epoxymaterials mit dem Acrylharz ein. Das Epoxyacrylat, welches durch die Umsetzung des Epoxymaterials und des Acrylharzes gebildet wird, und das reaktive Verdünnungsmittel werden bevorzugt in Wasser dispergiert. Das reaktive Verdünnungsmittel wird dann in der Gegenwart des Epoxyacrylats polymerisiert, um die Beschichtungszusammensetzung zu bilden, welche in den erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird. Überraschenderweise sind die hier offenbarten wässrigen Beschichtungszusammensetzungen umweltfreundlich und weisen bevorzugt einen Gehalt an flüchtiger organischer Verbindung von nicht mehr als 0,4 Kilogramm pro Liter an Feststoffen auf.

[0005] Ein anderer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist eine Beschichtungszusammensetzung, welche im Wesentlichen frei von Formaldehyd ist.

[0006] In einer Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Beschichtungszusammensetzung mit einem verringerten VOC-Gehalt bereit. Wie hier verwendet betrifft „flüchtige organische Verbindung“ („VOC“) jede Kohlenstoffverbindung, außer Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Kohlensäure, metallische Carbide oder Carbonate, und Ammoniumcarbonat, welche an atmosphärischen photochemischen Umsetzungen teilhat. Typischerweise weisen flüchtige organische Verbindungen einen Dampfdruck von gleich oder höher als 0,1 mm Hg auf. Wie hier verwendet bedeutet „Gehalt an flüchtiger organischer Verbindung“ („VOC-Gehalt“) das Gewicht an VOC pro Volumen der Beschichtungsfeststoffe und wird zum Beispiel als Kilogramm (kg) an VOC pro Liter angegeben. Bevorzugt ist die Beschichtung zum Beschichten der Innenseite eines Behälters geeignet und weist einen Gehalt an flüchtiger organischer Verbindung von nicht mehr als 0,4 Kilogramm pro Liter an Feststoffen auf. Stärker bevorzugt weist die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung einen Gehalt an flüchtiger organischer Verbindung von nicht mehr als 0,3 Kilogramm pro Liter an Feststoffen, stärker bevorzugt einen Gehalt an flüchtiger organischer Verbindung von nicht mehr als 0,2 Kilogramm pro Liter an Feststoffen und am stärksten bevorzugt einen Gehalt an flüchtiger organischer Verbindung von nicht mehr als 0,1 Kilogramm pro Liter an Feststoffen auf. Der gewünschte Gehalt an flüchtiger organischer Verbindung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung kann durch die bedachte Auswahl der verwendeten Komponenten und/oder der verwendeten Sequenz der Umsetzung zur Herstellung der Zusammensetzung eingestellt werden.

[0007] In einer Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Beschichtungszusammensetzung bereit, welches umfasst: Bereitstellen eines Epoxymaterials, eines reaktiven Verdünnungsmittels und eines Acrylharzes; und Zusammenmischen von ihnen. Das Verfahren schließt Umsetzen des Epoxymaterials mit dem Acrylharz ein. Das Epoxyacrylat (z.B. durch die Umsetzung des Epo-

xymaterials und des Acrylharzes gebildet) und das reaktive Verdünnungsmittel werden bevorzugt ferner in Wasser dispergiert. Das reaktive Verdünnungsmittel wird dann bevorzugt in der Gegenwart des Epoxyacrylats polymerisiert, um die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung mit dem gewünschten niedrigen Gehalt an flüchtiger organischer Verbindung zu bilden.

[0008] Wie in der vorliegenden Erfindung verwendet schließt ein „Epoxyaterial“ Harze oder Verbindungen, welche Epoxygruppen enthalten, ein. Das Epoxyaterial der vorliegenden Erfindung kann durch eine Vielzahl an Verfahren, zum Beispiel durch die Kondensation einer Dihydroxyverbindung und Epichlorhydrin hergestellt werden. Typische Dihydroxyverbindungen, welche in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen Diphenole und zweiwertige Alkohole ein. Eine hier bevorzugte Dihydroxyverbindung ist Bisphenol A.

[0009] Das Epoxyaterial, welches zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet ist, kann gemäß bekannten Verfahren hergestellt werden, einschließlich jenen, welche in den U.S. Pat. Nr. 4,446,258 (Chu et al.) und 4,476,262 (Chu et al.) beschrieben werden.

[0010] Das Epoxyaterial kann zum Teil durch sein Epoxid-Äquivalentgewicht (EEW) beschrieben werden. Den EEW-Wert eines besonderen Epoxyaterials zu kennen, ist oft hilfreich, wenn die Menge von anderen Bestandteilen bestimmt wird, welche zur Zusammensetzung gegeben werden, um eine erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung herzustellen. Zum Beispiel sind kommerziell erhältliche Epoxyaterialien unter Handelsnamen wie EPON 828, 1001, 1007, 1009 von Resolution Performance Products, Houston, Texas erhältlich. Diese Epoxyaterialien können variierende EEW-Werte aufweisen, welche vor der Verwendung eingestellt werden müssen. Die Einstellung des Epoxyaterials, um den gewünschten EEW-Wert zu erhalten, kann durch die Zugabe einer Dihydroxyverbindung, z.B. Bisphenol A, erreicht werden. Die Menge an Bisphenol A, die zur Einstellung des EEW-Werts in der vorliegenden Erfindung nützlich ist, hängt vom gewünschten EEW-Wert ab. Bevorzugte EEW-Werte sind mindestens 1600 und stärker bevorzugt mindestens 2500. Bevorzugte EEW-Werte sind höchstens 3800 und stärker bevorzugt höchstens 3200. Ein hier bevorzugtes Epoxyaterial ist ein Diglycidylether von Bisphenol A, z.B. Epon 1009F.

[0011] Kommerziell erhältliche Epoxyaterialien können ein Gemisch von Diepoxiden, Monoepoxiden und aromatischen Polyethern, welche frei von Epoxygruppen sind, enthalten. Bevorzugte Epoxyaterialien sind aromatische Polyether mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) von mindestens 350, stärker bevorzugt mindestens 1000 und am stärksten bevorzugt mindestens 1500. Bevorzugte Epoxyaterialien sind aromatische Polyether mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) von höchstens 6000, stärker bevorzugt höchstens 4500 und am stärksten bevorzugt höchstens 4000.

[0012] Die Einstellung des Epoxyaterials kann geeigneterweise das Ansteigen des Molekulargewichts einschließen. Typischerweise kann das Ansteigen des Molekulargewichts durch die Verwendung eines Katalysators verstärkt werden. Typische Katalysatoren, welche bei der Steigerung des Molekulargewichts des Epoxyaterials der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen Amine, Hydroxide (z.B. Kaliumhydroxid), Phosphoniumsalze ein. Ein hier bevorzugter Katalysator ist ein Aminkatalysator. Der Aminkatalysator, welcher in der vorliegenden Erfindung nützlich ist, ist bevorzugt in einer ausreichenden Menge vorhanden, um die gewünschte Kondensationsreaktion, z.B. die Kondensationsreaktion zwischen Bisphenol A und Epoxyverbindungen mit niedrigem Epoxid-Äquivalentgewicht, z.B. EPON 828, zu erleichtern.

[0013] Für die vorliegende Erfindung sind tertiäre Amine bevorzugt. Typischerweise schließt das tertiäre Amin, welches für eine Verwendung zur Steigerung der Umsetzung geeignet ist, zum Beispiel Dimethylethanolamin, Dimethylbenzylamin, Trimethylamin, Tributylamin ein. Die Menge an tertiärem Amin, welche in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, beträgt bevorzugt mindestens 0,05 Gewichtsprozent und stärker bevorzugt mindestens 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Epoxyzusammensetzung. Das in der vorliegenden Erfindung verwendete tertiäre Amin beträgt bevorzugt höchstens 0,3 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt höchstens 0,25 Gewichtsprozent und am stärksten bevorzugt höchstens 0,2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Epoxyzusammensetzung. Ein hier bevorzugtes tertiäres Amin ist Tributylamin.

[0014] Das reaktive Verdünnungsmittel wird bevorzugt mit dem Epoxyaterial gemischt. Wie in der vorliegenden Erfindung verwendet betrifft „reaktives Verdünnungsmittel“ Monomere und Oligomere, welche im Wesentlichen mit dem Epoxyharz oder jedweder Carbonsäureeinheit, die vorhanden sein könnte, z.B. an dem Acrylharz, unter in diesem Rahmen in Betracht gezogenen Mischungsbedingungen nicht reaktiv sind. Die reaktiven Verdünnungsmittel, welche in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, sind auch in der Lage, eine Umsetzung zu durchlaufen, wobei ein Polymer gebildet wird, welches als ein interpenetrierendes Netzwerk mit dem Epoxyacrylat oder mit ungesättigten Einheiten, welche gegebenenfalls vorhanden sein können, z.B. an dem Acryl-

harz, beschrieben wird. Reaktive Verdünnungsmittel, welche zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, schließen bevorzugt reaktive Radikal-Monomere und -Oligomere ein. Eine kleine Menge an reaktivem Verdünnungsmittel, welches mit dem Epoxyharz eine Umsetzung durchlaufen kann, kann verwendet werden (z.B. Hydroxymonomere wie 2-Hydroxyethylmethacrylat, Amidmonomere wie Acrylamid, und N-Methylolmonomere wie N-Methylolacrylamid). Reaktive Verdünnungsmittel, welche in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, schließen zum Beispiel Vinylverbindungen, Acrylatverbindungen, Methacrylatverbindungen, Acrylamide, Acrylonitrile ein.

[0015] Geeignete Vinylverbindungen, welche bei der Herstellung des reaktiven Verdünnungsmittels nützlich sind, schließen zum Beispiel Vinyltoluol, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol, substituierte Styrole ein.

[0016] Geeignete Acrylatverbindungen schließen Butylacrylat, Ethylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, Methylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Poly(ethylenglycol)acrylat, Isobornylacrylat und Kombinationen davon ein.

[0017] Geeignete Methacrylatverbindungen schließen zum Beispiel Butylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Poly(ethylenglycol)methacrylat, Poly(propylenglycol)methacrylat und Kombinationen davon ein.

[0018] Das reaktive Verdünnungsmittel wirkt bevorzugt als ein Lösungsmittel oder erniedrigt anderweitig die Viskosität der Mischung der Reaktanden. Hier bevorzugte reaktive Verdünnungsmittel schließen Styrol und Butylacrylat ein. Die Verwendung von einem oder mehr reaktiven Verdünnungsmitteln als ein „Lösungsmittel“ beseitigt oder verringert den Bedarf, eine wesentliche Menge von anderen Colösungsmitteln (wie Butanol) während dem Verarbeiten einzubringen.

[0019] Eine große Vielzahl von Colösungsmitteln ist zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet. Wie früher erwähnt, kann die Verwendung von Colösungsmitteln jedoch zu einer unerwünschten hohen Menge an flüchtigen organischen Verbindungen beitragen, welche entfernt oder wiedergewonnen werden müssten. Eine bedachte Auswahl der Colösungsmittel, welche in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, ist bevorzugt, um eine Beschichtungszusammensetzung mit einem niedrigen Gehalt an flüchtiger organischer Verbindung bereit zu stellen. Typische Colösungsmittel, welche in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, schließen organische Materialien, wie Xylol, Toluol, Butanol, 2-Butoxyethanol, Amylalkohol und 2-Hexyloxyethanol ein. Hier bevorzugte Colösungsmittel schließen 2-Hexyloxyethanol (Hexylcellosolve), Amylalkohol ein. Es kann sein, dass Colösungsmittel in der vorliegenden Erfindung zum Beispiel zur Steigerung des Lösens des reaktiven Verdünnungsmittels und/oder zur Verbesserung der Leistung des reaktiven Verdünnungsmittels als Lösungsmittel für die anderen Bestandteile verwendet werden können.

[0020] Bevorzugte Acrylharze, welche zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, umfassen Polymere und Copolymere mit einer Polymerhauptkette mit mindestens einer Seiten- oder einer End-Carbonsäureeinheit.

[0021] Geeignete Carbonsäure-enthaltende Monomere zur Verwendung bei der Bildung von Acrylharzen schließen zum Beispiel Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Itaconsäure ein.

[0022] Geeignete optionale Comonomere zur Verwendung bei der Bildung von Acrylharzen schließen zum Beispiel Ethylacrylat, Methylacrylat, Butylacrylat, Ethylmethacrylat, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Styrol, substituiertes Styrol, Vinyltoluol, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylamid, Acrylnitril, 2-Ethylhexylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Poly(ethylenglycol)acrylat, Isobornylacrylat ein.

[0023] Bei bestimmten Verwendungen kann es vorteilhaft sein, selbst-vernetzende Monomere bei der Bildung von Acrylharzen aufzunehmen. Solche selbst-vernetzenden Monomere schließen zum Beispiel N-Methylolacrylamid, N-Isobutoxyacrylamid und Kombinationen davon ein. Ein hier bevorzugtes Acrylharz umfasst das Reaktionsprodukt von Acrylsäure-, Ethylacrylat- und Styrolmonomeren.

[0024] Das Acrylharz, welches zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet ist, weist bevorzugt ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von mindestens 2000 und stärker bevorzugt mindestens 3000 auf. Das Acrylharz, welches zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet ist, weist bevorzugt ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von höchstens 10000, stärker bevorzugt von höchstens 7000 und am stärksten be-

vorzugt von höchstens 5000 auf. Die Säurezahl des Acrylharzes beträgt bevorzugt mindestens 250, stärker bevorzugt mindestens 300 und am stärksten bevorzugt mindestens 350. Die Säurezahl des Acrylharzes beträgt bevorzugt höchstens 420.

[0025] Bevorzugt wird das Acrylharz vorgeformt und dann mit dem Epoxymaterial und dem reaktiven Verdünnungsmittel gemischt.

[0026] Das Epoxyacrylatharz der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt durch die Umsetzung des Epoxymaterials und des Acrylharzes hergestellt. Die Umsetzung kann durch die Anwesenheit eines Amins erleichtert werden. Ein tertiäres Amin ist hier bevorzugt. Die verwendete Menge an Amin kann stark variieren. Bevorzugt werden mindestens 0,1 Gewichtsprozent und stärker bevorzugt mindestens 0,3 Gewichtsprozent des Amins, bezogen auf das Gesamtgewicht von Epoxymaterial und Acrylharz, verwendet. Bevorzugt werden nicht mehr als 10 Gewichtsprozent des Amins, bezogen auf das Gesamtgewicht von Epoxymaterial und Acrylharz, verwendet. Geeignete tertiäre Amine zur Verwendung beim Erleichtern der Umsetzung schließen zum Beispiel Dimethylethanolamin, Dimethylbenzylamin, Trimethylamin, Tributylamin ein. Ein hier bevorzugtes tertiäres Amin ist Dimethylethanolamin.

[0027] Das Epoxyacrylat und das reaktive Verdünnungsmittel der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt in Wasser dispergiert. Ohne den Wunsch, an eine Theorie gebunden zu sein, nimmt man an, dass die Dispersion durch die ionische Komponente, welche aus der vorstehenden Umsetzung zur Herstellung des Epoxyacrylats resultiert, unterstützt wird. Man nimmt an, dass die maximale Menge des Epoxyacrylats und des reaktiven Verdünnungsmittels, welche in dem Wasser dispergierbar sind, durch die Auswahl und die Konzentration der ionischen Komponente eingeschränkt ist.

[0028] Das reaktive Verdünnungsmittel der vorliegenden Erfindung wird dann in der Gegenwart des Epoxyacrylats polymerisiert, wobei die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung gebildet wird. Bevorzugt kann die Polymerisation mit der Verwendung eines geeigneten Initiators erreicht werden. Der Initiator (z.B. ein Radikalinitiator), welcher für die Polymerisation nützlich ist, kann anorganisch oder organisch sein. Geeignete Initiatoren schließen zum Beispiel Peroxide, Persulfate, Sulfite, Bisulfite, Azoalkane und UV- oder sichtbare Lichtinitiatoren ein. Andere Initiatoren können zusätzlich oder alternativ verwendet werden. Typische Peroxide schließen zum Beispiel Benzoylperoxid und t-Butylhydroperoxid ein. Typische Persulfate schließen zum Beispiel Ammoniumpersulfat und andere Alkalimetallpersulfate ein. Alkalimetallpersulfate können mit einem geeigneten Reduktionsmittel wie Hydrazin, Ammonium- oder Alkalimetallsulfiten, -bisulfiten, -metabisulfiten oder -hydrosulfiten kombiniert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform ist eine Kombination von Benzoin und Wasserstoffperoxid zur Verwendung als Initiator geeignet und kann für die Polymerisation des reaktiven Verdünnungsmittels eingebracht werden. Geeigneterweise ist der Initiator, der in der vorliegenden Erfindung nützlich ist, in einer ausreichenden Menge zur wirksamen Polymerisation des reaktiven Verdünnungsmittels vorhanden. Die verwendete Menge an Initiator beträgt bevorzugt mindestens 0,5 Gewichtsprozent und stärker bevorzugt mindestens 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des reaktiven Verdünnungsmittels. Die verwendete Menge an Initiator beträgt bevorzugt höchstens 3 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt höchstens 2,5 Gewichtsprozent und am stärksten bevorzugt höchstens 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des reaktiven Verdünnungsmittels.

[0029] Gegebenenfalls kann eine weitere Zugabe von reaktivem Verdünnungsmittel und/oder Initiator in die Dispersion eingetragen werden, z.B. um die Polymerisation des reaktiven Verdünnungsmittels weiter zu erleichtern.

[0030] Zusätzlich können Wasser, Amine und/oder Colösungsmittel zugegeben werden, wie erforderlich, um die Beschichtungsendzusammensetzung herzustellen.

[0031] Der Gehalt an flüchtiger organischer Verbindung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung ist überraschend niedrig. Bevorzugt ist Gehalt an flüchtiger organischer Verbindung nicht höher als 0,4 Kilogramm pro Liter an Feststoffen. Man nimmt an, dass der niedrige VOC-Gehalt der Verwendung des reaktiven Verdünnungsmittels als Lösungsmittel, der Verwendung von wesentlich niedrigeren Mengen an anderen zu VOC beitragenden Colösungsmitteln, und dem neuen Verfahren und der Kombination der Materialien, welche bei der Herstellung der Beschichtungszusammensetzung verwendet werden, zugeschrieben werden kann.

[0032] In bestimmten Ausführungsformen ist die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung im Wesentlichen frei von Formaldehyd. In bevorzugten Ausführungsformen ist die erfindungsgemäße Beschich-

tungszusammensetzung in hohem Maße frei von Formaldehyd, stärker bevorzugt in hohem Maße vollständig frei von Formaldehyd und am stärksten bevorzugt vollständig frei von Formaldehyd. Die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung schließt bevorzugt kein Phenolharz und/oder Melamin ein. Typischerweise werden Phenolharze und/oder Melamine als Vernetzungsmittel in Beschichtungszusammensetzungen verwendet. Man nimmt an, dass die Abwesenheit von Phenolharz und/oder Melamin zu einer Beschichtungszusammensetzung beiträgt, welche im Wesentlichen frei von Formaldehyd ist.

[0033] Der Ausdruck „im Wesentlichen frei von Formaldehyd“ bedeutet, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit nicht mehr als 1 Gewichtsprozent Formaldehyd verunreinigt sind oder dieses als ein Ergebnis des Härtens freisetzen. Der Ausdruck „in hohem Maße frei von Formaldehyd“ bedeutet, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit nicht mehr als 0,5 Gewichtsprozent Formaldehyd verunreinigt sind oder dieses als ein Ergebnis des Härtens freisetzen. Der Ausdruck „in hohem Maße vollständig frei von Formaldehyd“ bedeutet, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit nicht mehr als 0,25 Gewichtsprozent Formaldehyd verunreinigt sind oder dieses als ein Ergebnis des Härtens freisetzen. Der Ausdruck „vollständig frei von Formaldehyd“ bedeutet, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit nicht mehr als 5 Teilen pro Million (ppm) Formaldehyd verunreinigt sind oder dieses als ein Ergebnis des Härtens freisetzen.

[0034] Die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung ist bevorzugt zum Beschichten der Innenseite eines Verpackungssubstrates nützlich. Die Beschichtung kann durch eine Vielzahl an Verfahren aufgetragen werden. Typische Auftragungsverfahren schließen Bogenbeschichten, Rollenbeschichten, Walzenbeschichten, Sprühbeschichten und dergleichen ein. In einem typischen Walzenbeschichtungsverfahren ist das Verpackungssubstrat vor dem Beschichten bevorzugt ein flaches Metallsubstrat. Das flache Metall (z.B. Aluminium) kann dann durch einen Ofen geführt werden, um die Lösungsmittel zu verflüchtigen oder zu entfernen und um die Beschichtung zu härten.

[0035] Ein Bogenbeschichtungsverfahren kann durch direktes Walzenbeschichten von flachen Flächengebilden aus Metall, typischerweise mit einer Größe von 1 m², sein. Die beschichteten Flächengebilde aus Metall können dann durch einen gasbefeuchten Saugzug- oder jedweden geeigneten Ofen geführt werden, um die Lösungsmittel zu entfernen. Alternativ (oder zusätzlich) können die Flächengebilde durch eine Vakuumkammer geführt werden, um die Lösungsmittel zu entfernen. Andere Bogenbeschichtungsverfahren können auch verwendet werden und können von den Ausrüstungs- und Verarbeitungsfähigkeiten abhängen.

[0036] Ein geeignetes Rollenbeschichtungsverfahren schließt bevorzugt die Auftragung der Beschichtungszusammensetzung durch Umkehrwalzenbeschichten auf einer kontinuierlichen Metallrolle ein. Die kontinuierliche Metallrolle kann dann durch einen gasbefeuchten Zwangskonvektionsofen geführt werden, was zur Entfernung der Lösungsmittel und zum Härten der Beschichtung erforderlich sein kann. Die Temperaturen des Ofens können von der Geschwindigkeit des Beschichtungsverfahrens, den Wärmetransferbedingungen und/oder von anderen Faktoren abhängig sein, um die gewünschte Härtung der Beschichtung zu erhalten.

[0037] Sprühbeschichten schließt das Einbringen der beschichteten Zusammensetzung auf die Innenseite eines vorgeformten Verpackungsbehälters ein. Typische vorgeformte Verpackungsbehälter, welche für Sprühbeschichten geeignet sind, schließen Behälter für Lebensmittel, Bier- und Getränkebehälter, Arzneistoffflaschen und dergleichen ein. Das Spray verwendet bevorzugt eine Sprühdüse, welche zum einheitlichen Beschichten der Innenseite des vorgeformten Verpackungsbehälters in der Lage ist. Der besprühte vorgeformte Behälter wird dann Wärme ausgesetzt, um die verbleibenden Lösungsmittel zu entfernen und um die Beschichtung zu härten.

[0038] Für flache Platten kann das beschichtete Verpackungssubstrat dann zu einer Verpackung (oder zu Teilen einer Verpackung), z.B. durch Prägen, Tiefziehen, Maschinenbearbeiten oder durch jedwedes andere Verfahren, wie auf dem Fachgebiet bekannt, geformt werden. Das Verschweißen der Ecken kann auch durchgeführt werden, wenn dies erforderlich ist. Ein typisches Formgebungsverfahren schließt Tiefziehen-Weiterziehen (DRD), Tiefziehen und Abstreckziehen (D&I) und dergleichen ein.

[0039] Die beschichteten und geformten Substrate sind dann bevorzugt zum Verpacken von Nahrung, Bier oder Getränk, Arzneistoffen oder anderen Bestandteilen nützlich, wie gewünscht.

BEISPIELE

[0040] Die folgenden Beispiele werden zur Unterstützung des Verständnisses der vorliegenden Erfindung bereitgestellt und sollen nicht als für den Umfang davon einschränkend ausgelegt werden. Wenn nichts Ander-

weitiges angegeben ist, sind alle Teile und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen.

TESTVERFAHREN

ADHÄSION

[0041] Adhäsionstests wurden durchgeführt, um abzuschätzen, ob die Beschichtung an dem Metallsubstrat anhaftet. Der Adhäsionstest wurde gemäß ASTM D 3359 – Testverfahren B unter Verwendung eines Haftstreifens, der unter dem Handelsnamen SCOTCH 610 von Minnesota Mining and Manufacturing (3M) in Saint Paul, Minnesota erhältlich ist, durchgeführt. Eine Einstufungsskala wurde verwendet, um das Fehlerniveau anzuzeigen, wo verwendbar, wie nachstehend erörtert.

ANLAUFBESTÄNDIGKEIT

[0042] Die Anlaufbeständigkeit misst das Vermögen einer Beschichtung, einem Angriff durch verschiedene Lösungen zu widerstehen. Typischerweise wird sie durch die Menge an Wasser, welche in eine Beschichtung absorbiert wird, gemessen. Wenn das beschichtete Substrat Wasser absorbiert, ist es im Allgemeinen trübe oder sieht weiß aus. Das Anlaufen wird visuell an einer graduieren Skala wie nachstehend erörtert gemessen.

EINSTUFUNGSSKALA

[0043] Verwendete Einstufungsskala: 0 bis 10, wobei „0“ ein vollständiger Fehler und „10“ kein Fehler bedeutet. Für den Anlauftest wird eine Einstufung von „10“ kein Weißfärben des beschichteten Films und eine „0“ ein vollständiges Weißfärben des beschichteten Films, usw. anzeigen. Für den Adhäsionstest zeigt eine Einstufung von „10“ keinen Fehler aufgrund von Adhäsion an, eine Einstufung von „9“ wird anzeigen, dass 90 % des Gefäßes anhaftend blieben und eine Einstufung von „8“ wird anzeigen, dass 80 % des Gefäßes anhaftend blieben, usw.

BESTÄNDIGKEIT GEGEN BESCHÄDIGUNG

[0044] Die Beständigkeit gegen Beschädigung misst das Vermögen des beschichteten Behälters, Rissen zu widerstehen, nachdem er den verschiedenen Lösungen und Bedingungen ausgesetzt wurde. Die Gegenwart von Rissen wird durch Leiten von elektrischem Strom über eine Elektrolytlösung gemessen. Ein beschichteter Behälter wird mit einer Elektrolytlösung gefüllt und die Menge des elektrischen Stroms, welche durch den Behälter fließen kann, wird aufgezeichnet. Nachdem die Anfangsmessung durchgeführt wurde, lässt man die Metallgefäße von einer speziellen Höhe auf eine geneigte Fläche fallen, um einen Fall zu simulieren. Der elektrische Strom, der durch den Behälter fließen kann, wird wieder gemessen. Wenn keine Beschädigung vorhanden ist, wird kein Strom durch den Behälter fließt. Ein Mittelwert von 5 Behältern wird bewertet. Er wird als das Verhältnis des Anfangszustandes des Behälters (vor der Einwirkung) und des Endzustandes (nach der Einwirkung) berechnet. Ein Behälter mit einer mittleren Einstufung von 0 weist keine Beschädigung auf, wogegen ein Behälter mit einer mittleren Einstufung von 2 eine Beschädigung aufweist, die ermöglicht, dass ein Mittelwert von 2 Millivolt fließt.

BEISPIEL 1: HERSTELLUNG VON ACRYLHARZ

Tabelle 1	
Material	Gewichtsteile
Wasser	2,3
Amylalkohol	23,8
Hexylcellosolve	1,6
Eis-Acrylsäure	19,1
Ethylacrylat	9,1
Styrolmonomer	17,2
Benzoylperoxid	3,8
Butylacrylat	23,1

[0045] Deionisiertes Wasser, primärer Amylalkohol (erhältlich von Dow Chemical) und Ethylenglycolhexyle-

ther (Hexylcellosolve, erhältlich von Dow Chemical) wurden in einen Glasreaktor mit zwei Litern gegeben, der mit einem Rührer, einer Rückflusskondensiervorrichtung, einem Thermometer, einem Tropftrichter und einem Stickstoffeinlass ausgestattet war. Der Stickstofffluss wurde gestartet und der Reaktor wurde auf 100°C erwärmt. Eine Vormischung von Acrylsäure (erhältlich von Celanese Chemicals), Ethylacrylat (erhältlich von Celanese Chemicals), Styrol (erhältlich von Dow Chemical) und Benzoylperoxid (erhältlich von Laporte Companies) wurde über einen Zeitraum von zwei Stunden zugegeben, wobei die Temperatur des Reaktors für 2 Stunden konstant gehalten wurde. Die Wärmequelle und die Stickstoffdecke wurden dann entfernt und der Ansatz wurde gekühlt. Butylacrylat (erhältlich von Dow Chemical) wurde zugegeben.

[0046] Das resultierende Acrylharz wies einen Feststoffgehalt von 48 %, eine Säurezahl von 300 und eine Viskosität von 3,5 Pascal Sekunden auf.

BEISPIEL 2: HERSTELLUNG EINER EPOXYACRYLATDISPERSION

Tabelle 2	
Material	Gewichtsteile
DGEBA	16,9
Hexylcellosolve	1,9
Butylacrylat	0,6
Styrolmonomer	6,3
Acrylharz (Bsp. 1)	15,7
Dimethanolamin	1,8
Deionisiertes Wasser	56,6
Benzoin (verwendbar)	0,1
Wasserstoffperoxid	0,1

[0047] Diglycidylether von Bisphenol A (Epon 1009F[DGEBA], erhältlich von Resolution Performance Products, Houston, TX) und Ethylenglycolhexylether wurden in einen geeigneten Reaktor mit zwei Litern gegeben, der mit einem Rührer, einer Rückflusskondensiervorrichtung, einem Thermometer, einem Tropftrichter und einem Stickstoffeinlass ausgestattet war. Der Stickstofffluss wurde gestartet, Wärme wurde bis zu 150°C zugeführt und die Temperatur wurde mit Bewegung konstant gehalten, bis der gesamte Ansatz geschmolzen war. Butylacrylat und Styrol wurden unter einer konstanten Temperatur zugegeben. Das Acrylharz von Beispiel 1 wurde dann zugegeben, während eine minimale Temperatur von 115°C aufrechterhalten wurde. Dimethylethanolamin (Dimethylaminoethanol, erhältlich von Dow Chemical) wurde über 10 Minuten zugegeben und die Umsetzung wurde für 60 Minuten bei 110°C gehalten. Deionisiertes Wasser wurde unter starker Bewegung über einen Zeitraum von 90 Minuten zugegeben.

[0048] Die Temperatur der Umsetzung wurde auf 75°C eingestellt. Benzoin (erhältlich von Eastman Chemical) und 35 %iges Wasserstoffperoxid, erhältlich von FMC, wurden mit einer Spülung mit deionisiertem Wasser zugegeben. Nach einem exothermen Maximum wurde die Dispersion bei 85°C für 2 Stunden gehalten und dann in einen geeigneten Behälter filtriert. Die Dispersion wies einen Feststoffgehalt von 35,7 %, eine Viskosität von 0,5 Pascal Sekunden bei einem pH-Wert von 6,5 auf.

BEISPIEL 3: HERSTELLUNG DER BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG

Tabelle 3	
Material	Gewichtsteile
Epoxyacrylatdispersion (Bsp. 2)	54,3
Deionisiertes Wasser	41,9
Dimethylaminoethanol	0,1
Butylcellosolve	2,5
Primärer Amylalkohol	1,2

[0049] Die Beschichtungszusammensetzung von Beispiel 2 wurde in einen Edelstahlbehälter gegeben. Deionisiertes Wasser, Dimethylethanolamin, Ethylenglycolmonobutylether (Eastman EB, erhältlich von Eastman Chemical) und primärer Amylalkohol wurden aufeinanderfolgend langsam unter Bewegung zugegeben. Der Ansatz wurde kontinuierlich für 60 Minuten gerührt. Die Beschichtungszusammensetzung wies eine Viskosität von 16 Sekunden unter Verwendung eines Nr. 4 Ford-Bechers und einen Feststoffgehalt von 19 % auf.

BEISPIEL 4: VERGLEICHSBESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG

[0050] Eine wässrige Beschichtungszusammensetzung wurde gemäß dem in U.S. Pat. Nr. 4,476,262 (Chu et al.) offenbarten Beispiel hergestellt. Von der Beschichtungszusammensetzung wurden Proben genommen und auf den Gehalt an flüchtiger organischer Verbindung, wie in ASTM 2369-86 beschrieben, getestet.

[0051] Von der Beschichtungszusammensetzung von Beispiel 3 wurden in ähnlicher Weise Proben genommen und auf den VOC-Gehalt getestet.

Tabelle 4 zeigt den in den Beispielen 3 und 4 erhaltenen VOC-Gehalt.

Tabelle 4			
Bewertung des VOC-Gehalts			
Beispiel Nr.	Material (kg)	Lösungsmittel(kg)	VOC-Gehalt (kg/l an Feststoffen)
3	71,98	25,83	0,29
4	68,83	47,41	0,62

BEISPIEL 5: TESTPROTOKOLLE FÜR DIE LEISTUNGSBEWERTUNG DER BESCHICHTUNGSFORMULIERUNGEN

[0052] Ein (auf die Zeit bezogenes) Protokoll wurde zur Bewertung der Beschichtungen verwendet. In diesem Protokoll werden hergestellte Gefäße beschichtet, bei verschiedenen maximalen Metalltemperaturen (PMTs) wie: 190°C für Sekunden und 205°C für 75 Sekunden gehärtet. Die hergestellten Gefäße werden dann variierenden Bedingungen wie in der Tabelle nachstehend gezeigt ausgesetzt. Deionisiertes Wasser und andere Einsatzmengen wurden in die hergestellten Gefäße bis zum Halbfüllniveau eingebracht. Von den beschichteten Gefäßen (Medien) wurden das Anlaufen und die Adhäsion bewertet. Nach den Testbedingungen wurden unterschiedliche Füllniveaus der Gefäße wie folgt bewertet: Teile, welche von der flüssigen Füllung bedeckt waren (obere Seitenwand, untere Seitenwand, Glocke); und Teil, der Dampf ausgesetzt war (obere Seitenwand, untere Seitenwand). In einem typischen hergestellten Gefäß mit einer Höhe von 11 cm betrifft die „obere Seitenwand“ die Höhe von 7 bis 10 cm, ausgehend vom Boden des Gefäßes; die „untere Seitenwand“ bezeichnet die Höhe von 2 bis 5 cm, ausgehend vom Boden des Gefäßes. Die „Glocke“ ist das Zentrum des Bodens des Metallgefäßes. Die Bedingungen schließen die folgenden ein:

Tabelle 5				
Beschreibung der Bedingungen der flüssigen Füllung				
Testnummer	Name	Flüssige Füllung	Temperatur (°C)	Zeit (min)
1	Pasteurisierung	Wasser	80	45
2	Siedendes Wasser	Wasser	100	15
3	Heißfüllungstest	Wasser	90	30
4	TR-1	Trinatriumphosphat	100	15
5	Joy	Geschirrspülen	85	10
6	Gatorade-Heißfüllung	Gatorade	90	30

[0053] Die nachstehenden Tabellen beinhalten die Ergebnisse, welche bei der Bewertung der beschichteten Gefäße erhalten wurden. Von den beschichteten Metallgefäßen wurden die Anlaufbeständigkeit und die Adhäsion bewertet.

Tabelle 6A						
Bewertung der beschichteten Gefäße auf Anlaufen/Adhäsion						
		Wasser			Dampf	
Bsp. Nr.	Beschichtungsge- wicht	Obere SW	Untere SW	Glocke	Obere SW	Untere SW
Pasteurisierung						
3	Bier	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	Softdrink	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	Schwer-zu-Halten	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
Kontrolle	Bier	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	Softdrink	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	Schwer-zu-Halten	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
Siedendes Wasser						
3	Bier	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	Softdrink	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	Schwer-zu-Halten	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
Kontrolle	Bier	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	Softdrink	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	Schwer-zu-Halten	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
Heißfüllungstest						
3	Bier	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	Softdrink	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	Schwer-zu-Halten	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
Kontrolle	Bier	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	Softdrink	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	Schwer-zu-Halten	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
TR-1						
3	Bier	10/10	10/10	10/10*	10/10	10/10
	Softdrink	10/10	10/10	10/10*	10/10	10/10
	Schwer-zu-Halten	10/10	10/10	10/10*	10/10	10/10
Kontrolle	Bier	10/10	10/10	9-10/10	10/10	10/10
	Softdrink	10/10	10/10	9-10/10	10/10	10/10
	Schwer-zu-Halten	10/10	10/10	9-10/10	10/10	10/10
Joy-Test						
3	Bier	10/10	10/10	10/10*	10/10	10/10
	Softdrink	10/10	10/10	10/10*	10/10	10/10
	Schwer-zu-Halten	10/10	10/10	10/10*	10/10	10/10

Kontrolle	Bier	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	Softdrink	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	Schwer-zu-Halten	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10

* Behandlungspunkte auf der Glocke.

Obere SW: obere Seitenwand des Gefäßes; Untere SW: untere Seitenwand des Gefäßes.

10/10: 10 Anlaufen/10 Adhäsion.

[0054] Die Gewichte des Beschichtungsfilms wurden für eine unterschiedliche beabsichtigte Einsatzmenge wie Bier, Softdrink und Schwer-zu-Halten bewertet. Die Gewichte des Beschichtungsfilms für Bier waren 90 bis 115 mg/Gefäß; die Gewichte des Beschichtungsfilms für Softdrink waren 115 bis 145 mg/Gefäß; und die Gewichte des Beschichtungsfilms für Schwer-zu-Halten waren 145 bis 185 mg/Gefäß. „Schwer-zu-Halten“ wird verwendet, um Füllungen darzustellen, welche dickere Beschichtungsgewichte erfordern, um sie in einem Gefäß zu halten, wie Gatorade, Milkschokolade, Fruchtsäfte, isotonische Getränke, usw.

[0055] Die nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse der beschichteten Metallgefäße, von welchen die Adhäsion und die Beständigkeit gegen Beschädigung bewertet wurden.

Tabelle 6B					
Bewertung der beschichteten Gefäße auf Beschädigung und Adhäsion					
		Adhäsion			Beschädigung
Probe	Beschich- tungsgewicht	Obere SW	Untere SW	Glocke	A/B
Gatorade-Heißfüllungstest					
3	HTH	10	10	10	1,6
	Softdrink	10	10	10	2,8
Kontrolle	HTH	10	10	10	1,8
	Softdrink	10	10	10	4,2

HTH(2) – Schwer-zu-Halten, getrocknet bei 205°C für 75 Sekunden.

Beschädigung, bewertet A/B – Einwirkung auf das Metall am Anfang/Einwirkung auf das Metall nach dem Test

[0056] Die vorstehenden Daten zeigen, dass die erfindungsgemäßen Beschichtungen zum Erreichen des Leistungsstandards, der für momentane kommerzielle Beschichtungen erwartet wird, in der Lage sind, aber einen verringerten VOC-Gehalt aufweisen und frei von Formaldehyd sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung, umfassend die Schritte:
Mischen eines Epoxymaterials, eines reaktiven Verdünnungsmittels und eines Acrylharzes;
Umsetzen des Epoxymaterials und des Acrylharzes, um ein Epoxyacrylatharz zu bilden; Dispergieren des reaktiven Verdünnungsmittels und des Epoxyacrylatharzes in Wasser; und
Polymerisieren des reaktiven Verdünnungsmittels, wobei die gebildete wässrige Beschichtungszusammensetzung einen Gehalt an flüchtiger organischer Verbindung von nicht mehr als 0,4 Kilogramm pro Liter an Feststoffen aufweist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Epoxymaterial Diglycidylether von Bisphenol A umfasst.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Molekulargewicht des Epoxymaterials 350 bis 6000 beträgt.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Molekulargewicht des Epoxymaterials 1500 bis 4000 beträgt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das reaktive Verdünnungsmittel ausgewählt ist aus Ethylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Po-

ly(ethylenglycol)acrylat, Isobornylacrylat, Butylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Poly(ethylenglycol)methylacrylat, Poly(propylenglycol)methacrylat, Styrol, substituiertem Styrol, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylamid und Acrylonitril.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das reaktive Verdünnungsmittel Butylacrylat und Styrol umfasst.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das reaktive Verdünnungsmittel Butylacrylat umfasst.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Acrylharz eine Polymerhauptkette mit mindestens einer Seiten- oder einer End-Carbonsäureinheit umfasst.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei das Acrylharz unter Verwendung eines Monomers gebildet wird, ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäure und Itaconsäure.
10. Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei das Acrylharz unter Verwendung eines Monomers gebildet wird, ausgewählt aus Ethylacrylat, Methylacrylat, Butylacrylat, Ethylmethacrylat, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Styrol, substituiertem Styrol, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, 2-Ethylhexylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Poly(ethylenglycol)acrylat, Isobornylacrylat, Acrylamid und Acrylonitril.
11. Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei das Acrylharz unter Verwendung von Acrylsäure, Styrol und Ethylacrylat gebildet wird.
12. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung ferner einen Initiator umfasst.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei der Initiator ausgewählt ist aus Peroxiden, Persulfaten, Sulfiten, Bisulfiten, Azoalkanen, UV-Lichtinitiatoren und sichtbaren Lichtinitiatoren.
14. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei der Initiator ausgewählt ist aus Benzoylperoxid, t-Butylhydroperoxid, Ammoniumpersulfat, Hydrazin, Ammoniumsulfiten, Alkalimetallsulfiten, Bisulfiten, Metabisulfiten, Hydro-sulfiten und Kombinationen davon.
15. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei der Initiator Benzoin und Wasserstoffperoxid umfasst.
16. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Gehalt an flüchtiger organischer Verbindung der Beschichtungszusammensetzung nicht mehr als 0,3 Kilogramm pro Liter an Feststoffen beträgt.
17. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Gehalt an flüchtiger organischer Verbindung der Beschichtungszusammensetzung nicht mehr als 0,2 Kilogramm pro Liter an Feststoffen beträgt.
18. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Gehalt an flüchtiger organischer Verbindung der Beschichtungszusammensetzung nicht mehr als 0,1 Kilogramm pro Liter an Feststoffen beträgt.
19. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Beschichtungszusammensetzung im wesentlichen frei von Formaldehyd ist.
20. Verfahren zur Beschichtung eines Substrats, umfassend die Schritte:
Auftragen einer nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 hergestellten Beschichtung auf ein Substrat; und
Härten der Beschichtung.
21. Verfahren gemäß Anspruch 20, wobei das Substrat ein Metall ist.
22. Verfahren gemäß Anspruch 20, wobei das Substrat ein Teil eines Behälters ist.
23. Beschichtungszusammensetzung, umfassend:
eine wässrige Dispersion eines Epoxyacrylatharzes und eines polymerisierten reaktiven Verdünnungsmittels, wobei die Beschichtungszusammensetzung einen Gehalt an flüchtiger organischer Verbindung von nicht mehr als 0,4 Kilogramm pro Liter an Feststoffen aufweist.
24. Substrat, welches mit einer Beschichtungszusammensetzung, hergestellt nach dem Verfahren gemäß

Anspruch 1, beschichtet ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen