



(10) 申请公布号 CN 118201976 A

(43) 申请公布日 2024.06.14

(21) 申请号 202280072588.4

(22) 申请日 2022.11.03

(30) 优先权数据

PC2021-507 2021.11.04 CZ

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CZ2022/000044 2022.11.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/078480 EN 2023.05.11

(71) 申请人 化学和冶金生产联合体股份公司

地址 捷克乌斯季州

(72) 发明人 J·希什尔 T·卢巴尔

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713

专利代理师 王建秀 刘小立

(51) Int.Cl.

C08G 59/06 (2006.01)

C08G 59/14 (2006.01)

C08G 59/24 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

环氧树脂

(57) 摘要

本发明涉及高分子量环氧树脂组合物,其由环氧当量为172g/mol至500g/mol的低分子量BPA基环氧树脂与以下物质制备:(a)二环戊二烯二酚的低聚物和/或单体和/或聚合物,和/或(b)双酚F或S或Z或C或多烷基BPF、烷基双苯酚、多烷基双苯酚或多烷基BPA,和/或(c)酚类物质(a)和(b)的混合物,和/或(d)脂肪族、脂环族和芳香族多元酸或其酸酐,和/或(e)脂肪族和/或脂环族和/或芳香族多元醇或多酚;和/或(f)根据(a)、(d)和(e)的单体的混合物,其中最终高分子量环氧树脂中的游离BPA的含量低于2ppm、优选低于1ppm。还公开了一种制备环氧树脂的方法。

1. 一种高分子量环氧树脂组合物,所述组合物由环氧当量为172g/mol至500g/mol的低分子量BPA基环氧树脂与以下物质制备:

- (a) 二环戊二烯二酚的低聚物和/或单体和/或聚合物,和/或
- (b) 双酚F或S或Z或C或多烷基BPF、烷基双苯酚、多烷基双苯酚或多烷基BPA,和/或
- (c) 酚类物质 (a) 和 (b) 的混合物,和/或
- (d) 脂肪族、脂环族和芳香族多元酸或其酸酐,和/或
- (e) 脂肪族和/或脂环族和/或芳香族多元醇或多酚,和/或
- (f) 根据 (a)、(d) 和 (e) 的单体的混合物,

其中最终高分子量环氧树脂中的游离BPA的含量低于2ppm,优选低于1ppm。

2. 根据权利要求1所述的高分子量环氧树脂组合物,其中其平均分子量为1000道尔顿至6000道尔顿。

3. 根据权利要求1或2所述的高分子量环氧树脂组合物,其中所述BPA基低分子量环氧树脂包括双酚A的二缩水甘油醚。

4. 一种固化的根据权利要求1至3中任一项所述的高分子量环氧树脂的组合物,其中所述组合物是由硬化剂固化的,其中所述固化的高分子量环氧树脂的游离BPA含量低于1ppm。

5. 根据权利要求4所述的组合物,其中所述硬化剂是选自以下的一组硬化剂:

(a) 聚醚胺,脂肪族、脂环族、杂环和芳香族多胺和/或其与脂环族、脂肪族和芳香族环氧化物、脲衍生物和双氰胺的加合物,和/或

(b) 聚酯,酸酐即脂肪族、脂环族、杂环和芳香族聚酸酐,和多元酸,和/或其与脂环族、脂肪族和芳香族环氧化物的加合物,和/或

(c) 聚酰胺和氨基酰胺,基于脂肪族、脂环族、杂环和芳香族胺和多胺,及其与脂环族、脂肪族二聚和多聚的脂肪单羧酸、二羧酸和多羧酸的加合物,和/或

(d) 三聚氰胺、脲和酚醛树脂、线型酚醛树脂和多酚如二环戊二烯二酚,和/或

(e) 封端或未封端的多异氰酸酯,和/或

(f) 路易斯碱和酸。

6. 根据权利要求4或5所述的固化的高分子量环氧树脂的组合物,其中树脂的比例为10重量%至97重量%,组合物中的其余部分为硬化剂。

7. 一种用于制备高分子量BPA基环氧树脂的方法,其中环氧当量为172g/mol至500g/mol的低分子量BPA基环氧树脂在基于铵盐或磷盐的催化剂的存在下在50°C至250°C的温度与以下物质混合并反应:

(a) 二环戊二烯二酚的低聚物和/或单体和/或聚合物,和/或

(b) 双酚F或S或Z或C或多烷基BPF、烷基双苯酚、多烷基双苯酚或多烷基BPA,和/或

(c) 酚类物质 (a) 和 (b) 的混合物,和/或

(d) 脂肪族、脂环族和芳香族多元酸或其酸酐,和/或

(e) 脂肪族和/或脂环族和/或芳香族多元醇或多酚;和/或

(f) 根据 (a)、(d) 和 (e) 的单体的混合物;

其中所得高分子量环氧树脂中的游离BPA的含量低于2ppm,优选低于1ppm。

8. 根据权利要求7所述的用于制备高分子量环氧树脂的方法,其中基于铵盐或磷盐的催化剂选自由以下物质组成的组:乙基三苯基溴化磷、乙基三苯基氯化磷三苯基磷、苄基三

丁基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、苄基三甲基氯化铵、四丁基溴化铵、四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、四丁基亚硫酸氢铵、三辛基甲基氯化铵、苄基三甲基溴化铵、四乙基氯化铵、三甲胺、卤代磷盐等。

9. 一种用于制备根据权利要求5或6所述的包含高分子量环氧树脂的固化组合物的方法,其中所述树脂用硬化剂固化,其中所述固化的高分子量环氧树脂的最终游离BPA含量低于1ppm。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其中所述硬化剂是基于以下物质的硬化剂:

a) 聚醚胺,脂肪族、脂环族、杂环和芳香族多胺和/或其与脂环族、脂肪族和芳香族环氧化物、脲衍生物和双氰胺的加合物,和/或

b) 聚酯,酸酐即脂肪族、脂环族、杂环和芳香族聚酸酐,和多元酸,和/或其与脂环族、脂肪族和芳香族环氧化物的加合物,和/或

c) 聚酰胺和氨基酰胺,基于脂肪族、脂环族、杂环和芳香族胺和多胺,及其与脂环族、脂肪族二聚和多聚的脂肪单羧酸、二羧酸和多羧酸的加合物,和/或

d) 三聚氰胺、脲和酚醛树脂、线型酚醛树脂和多酚如二环戊二烯二酚,和/或

e) 封端或未封端的多异氰酸酯,和/或

f) 路易斯碱和酸,

其中所述固化的高分子量环氧树脂中的游离BPA的含量低于1ppm。

## 环氧树脂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及制备用于漆料、复合物和粘附剂的环氧树脂的方法,其中游离双酚A(BPA)的含量小于2ppm,优选小于1ppm。优选地,与硬化剂交联后,游离双酚A(BPA)的含量小于1ppm。

[0002] 此外,还公开了一种固化高分子量环氧树脂的组合物,该固化高分子量环氧树脂的游离BPA含量低于1ppm。

### 背景技术

[0003] 消除使用疑似影响人体荷尔蒙系统的物质,即所谓的内分泌干扰物的压力很大,尤其是用于如果汁、碳酸饮料和啤酒的饮品和食品的容器。

[0004] BPA仍然是用于制备环氧树脂和用于下游制备这些容器的保护涂层的单体之一。目前,BPA被列入高度关注物质(SVHC)清单。其TDI限值(=每日可耐受摄入量)由EFSA(=欧洲食品安全局)于2015年1月制定,阈值为每天每公斤体重4微克。

[0005] 70多年来成功使用BPA基环氧树脂对食品和饮品罐进行内部保护的公司现在面临着解决更严格要求的挑战,不仅要满足潜在BPA迁移的必要限制,还要满足消费者对健康保护和环境保护的合法关注和权利。

[0006] 到目前为止,用于涂覆金属容器和管道、饮用水复合管道、食品和饮品的包装和储存的环氧树脂已经起到了保护食品免受腐蚀产物的作用,这些腐蚀产物是由于接触通常非常具有侵蚀性的食品而产生的,包括果汁中的有机酸和碱性氨基酸二者对容器的玻璃和金属的侵蚀。另外,涂层还必须保护食品不受来自容器本身的任何材料的影响,如来自用于制造容器的部件的有机物质或金属材料。直接在容器表面的底漆用于提供进一步的保护,并确保涂层与容器的牢固均匀粘附。这样的底漆被设计成在具有涂层的容器的处理过程中不会分层。

[0007] 因此,降解容器的腐蚀产物通常与重金属以有机盐和络合物的形式污染食品和饮品,其在被食用后会穿过消化道,容易积聚在人体脂肪组织中。

[0008] 在最近的出版物Beverages 2019.5,3;doi:10.3390/beverages5010003(MDPI Journal)中已经清楚地证明,在保持合成后低浓度的游离BPA并维持玻璃化转变温度(Tg)时,从环氧树脂中迁移的未反应的BPA低于当前可接受的限度。然而,要求在固化成足够的网络聚合物密度后维持系统的高Tg,从而减少从涂层向食品的扩散,反之亦然,从食品到作为腐蚀产物来源的金属的扩散。

[0009] 值得注意的是,出版物中的这些测试更具破坏性,因为使用了高达20%的乙醇以及40°C和60°C的较高的温度。同样,当测试儿童食品罐中的环氧树脂内部保护层/清漆中BPA的迁移时,仍发现0.1ppb至13ppb的提取的BPA。因此,很明显,希望使用一种新的方法来合成高分子量环氧树脂,其具有更大限度地最小化的或更好地消除的未反应的BPA含量,以进一步减少或消除BPA迁移到食品和饮品中。

[0010] 因此,进一步加强了力度用聚酯双组分树脂、聚氨基甲酸酯、聚酰胺和常用热塑性

塑料以及其他聚合物涂料替代基于BPA的双组分高分子量环氧树脂。

[0011] 例如:

[0012] US7682674公开了基于PVC和丙烯酸树脂的涂层组合物,

[0013] US2003/0170396公开了基于环氧酚醛清漆树脂的组合物,

[0014] W02010/100122描述了基于环氧化植物油的组合物,

[0015] W02012/091701公开了具有氢化BPA的环氧化二醇,

[0016] US9139690公开了基于环氧化的脂环族二醇的组合物,以及

[0017] US9150685公开了2-苯基-1,3-丙二醇的二缩水甘油醚与BADGE(=双酚A二缩水甘油醚)或BFDGE(=双酚F二缩水甘油醚)或其氢化变体的混合物。然而,腐蚀仍然是问题。

[0018] 在W02021/024033中,双酚A或F被双环戊二烯二酚(DCPD)的低聚物完全替代。然而,到目前为止,提供的所有BPA替代方案在耐化学性和耐温性方面都不合格,因此不能满足被替代BPA基环氧树脂所需的性质,遗憾的是,BPA基环氧树脂可能含有高达数千ppm的未反应BPA。

[0019] 因此,现有的制备安全环氧树脂的方法基于不使用标准的BPA/BPF环氧树脂,而是使用脂环族和脂肪族缩水甘油醚或缩水甘油酯,或其组合,以及与多酚的加合物,或者酚和多酚与单、二或聚环戊二烯及其环氧化衍生物的加合物,烷基化或芳基化双酚或其环氧化衍生物,此外,例如,环氧化糖和油等。

[0020] 然而,如上所述,这些材料在大多数应用中具有不利和/或有问题的最终性质,尤其是关于固化后的玻璃化转变温度、较差的耐化学性和耐腐蚀性以及较差的强度特性。

[0021] 由于脂环族或脂肪族羟基、缩水甘油基或缩水甘油酯反应性基团,这些树脂的高分子量加合物的制备也更加困难和有困难,经常需要使用增加量的相转移催化剂,并对最终应用的性质产生显著的负面影响,主要是在粉末涂料粘合剂的软化点方面,以及通常的反应性,适用期,达到涂料、复合物和粘附剂的处理强度的时间,耐化学性,耐温性和相关的蠕变耐久性方面。

[0022] 另外,这些产品通常作为最初使用的高分子量BPA/BPF基环氧树脂的替代品提供,用于与饮用水和食物接触的容器的表面处理。许多申报材料往往还没有对这些替代品的毒性和内分泌干扰性进行测试。

## 发明内容

[0023] 通过本发明的方法消除了仅用上述不含BPA的树脂和聚合物替代BPA基环氧树脂的现有技术的缺点,本发明的方法用于制备具有各种类型的硬化剂的耐化学和耐温的环氧树脂和系统,用于处理金属容器的内表面、用于饮用水和食物的管道和表面,以及可能的其他保护涂层[例如在医疗领域,例如注射器筒涂层],使其具有不含游离BPA的环保性。

[0024] 本发明的主题是高分子量环氧树脂组合物,该组合物由环氧当量为172g/mol至500g/mol的低分子量BPA基环氧树脂与以下物质制备:

[0025] (a) 二环戊二烯二酚的低聚物和/或单体和/或聚合物,和/或

[0026] (b) 双酚F或S或Z或C或多烷基BPF、烷基双苯酚、多烷基双苯酚或多烷基BPA,和/或

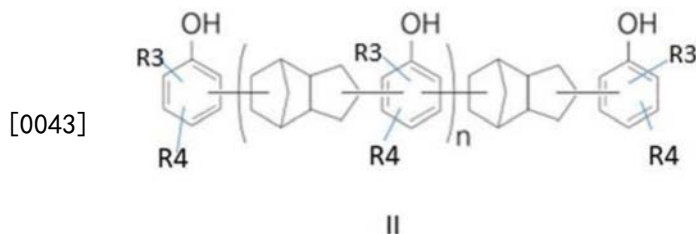
[0027] (c) 酚类物质(a)和(b)的混合物,和/或

[0028] (d) 脂肪族、脂环族和芳香族多元酸或其酸酐,和/或

- [0029] (e) 脂肪族和/或脂环族和/或芳香族多元醇或多酚,和/或
- [0030] (f) 根据(a)、(d)和(e)的单体的混合物,
- [0031] 其中最终高分子量环氧树脂中的游离BPA的含量低于2ppm,优选低于1ppm。
- [0032] 还公开了一种制备固化高分子量环氧树脂的游离BPA含量低于1ppm的环氧树脂的方法。
- [0033] 这些制剂和由此产生的涂层必须不仅减少或防止BPA迁移到食物和环境中,还必须,例如,
- [0034] -在与饮用水和食物接触的表面上形成连续的[均匀、无孔、无针孔、无鱼眼]涂膜,
- [0035] -对饮用水和食物包装和运输中使用的各种表面具有非常好的附着力,
- [0036] -在包装中存在内容物的情况下避免涂层分层,
- [0037] -稳定,因此不会形成碎片,
- [0038] -另外,必须不引起储存的食品、饮品、医疗产品和其他应用的感官变化,并且
- [0039] -必须满足用户条件。
- [0040] 在本发明的实施方案中,采用低分子量基础BPA环氧树脂(即,环氧指数为每100g树脂0.2至0.58环氧当量或环氧当量重量EEW为172g/mol至500g/mol)与DCPD二酚低聚物、四甲基双酚F,任选的对苯二甲酸、间苯二甲酸、环己烷二羧酸、双酚Z、双酚F、4,4'-双苯酚、二甲基间苯二酚及其混合物反应,取得了应用所需的结果。

[0041] 如下面的结构可以看出,例如,使用例如二环戊二烯二酚低聚物反应的树脂,通过与芳香族和/或脂肪族结构的化合物或低聚物的优选组合而起到协同作用,具有优选的高疏水性和水解稳定性。另外,酚类基团在树脂合成和交联过程中提供了高程度的单体转化率,其中在使用硬化剂的情况下形成聚合物网络时优选使用高官能度和支化,同时,还保持有利的应用性质,例如在喷雾应用中在甲乙酮中的溶解度、快速干燥和对基材的粘附、在高温下的有利干燥以获得优异的固化从而提供所需的玻璃化转变温度以及化学和热耐久性。

[0042] 本发明的方法在于通过与具有以下结构的双环戊二烯多酚二聚体和/或低聚物反应制备未反应BPA含量低于5ppm的改性低分子量BPA基环氧树脂,



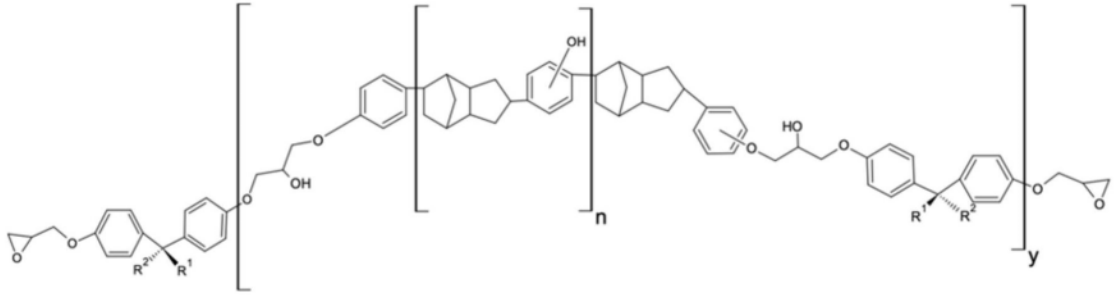
[0044] 或者,任选地使用其他单体如多元羧酸及其酸酐、烷基化双酚如四甲基双酚F、线型酚醛树脂(novolacs),其中在用硬化剂固化后最终反应产物含有的游离BPA远低于允许且通常也是可检测的限度1ppm,从而满足先前已知的安全性、毒理学、环境和技术要求。

[0045] 特别是,当固化后的未反应BPA的量低于1ppm时,就其所需应用而言,可以满足所得材料的所有基本应用要求,包括粉末涂料、溶液涂料和复合物,该未反应BPA的量接近于天然背景,并且可以满足食品和水提取物的所有当前要求的标准。

[0046] 因此,本发明的实施方案在于提供一种制剂,该制剂在没有硬化剂和/或其他添加剂的情况下将未固化树脂中的游离BPA含量显著降低到完全满足所有当前卫生和环境限制的水平,例如在使用DCPD二酚低聚物的式(1)的情况下:

[0047] 式(1)

[0048]



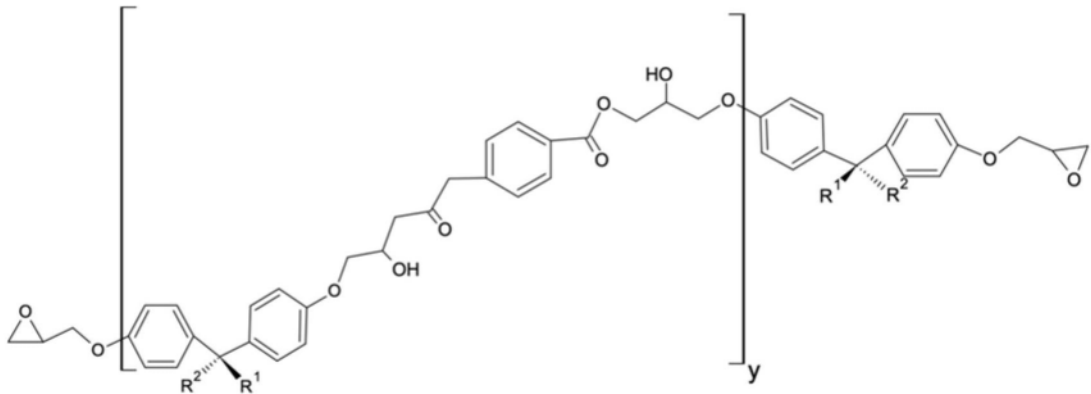
[0049] 其中 $R^1$ 和/或 $R^2$ 独立地为 $-CH_3$ 、 $-H$ 、 $=C_6H_{10}$ 、 $-R$ 。

[0050] 优选地,实现了500道尔顿至2000道尔顿、优选1000道尔顿至6000道尔顿的分子量。

[0051] 在本发明的另一个实施方案中,如式(2)所示,在不考虑碱性水解的情况下,BADGE的改性是通过使用有机多元酸如间苯二甲酸、邻苯二甲酸或其酸酐、对苯二甲酸、己二酸或其酸酐、琥珀酸或其酸酐、马来酸或其酸酐、富马酸、环己烷二羧酸、甲基四氢邻苯二甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸等来进行的。

[0052] 式(2)

[0053]



[0054] 有利地,也可以考虑另一式,其中将式(1)和式(2)所述的制剂结合起来,通过单体与BPA型低分子量环氧树脂的相互结合来实现所需的最佳性能。

[0055] 上述解决方案的优点是允许使用现有的技术设备和工艺来制备中高分子量BPA型环氧树脂,温度范围为 $50^{\circ}\text{C}$ 至 $250^{\circ}\text{C}$ ,基于镨盐的催化剂(如铵盐、磷盐和用于上述反应的其他常用催化剂)的通常标准量为0.001重量%至5重量%,并且由根据所用催化剂的反应性和所得树脂的软化点得到反应物的标准摩尔比,使用树脂在所需反应性或非反应性溶剂或溶剂混合物的溶液中或所需干物质和粘度的水性分散体中的片状条或其最终转移。优选的镨盐催化剂选自乙基三苯基溴化磷、乙基三苯基氯化磷、三苯基磷、苄基三丁基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、苄基三甲基氯化铵、四丁基溴化铵、四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、四丁基亚硫酸氢铵、三辛基甲基氯化铵、苄基三乙基溴化铵、四乙基氯化铵、三甲胺、卤代磷盐等。

[0056] 根据本发明制备的树脂的固化过程与标准BPA树脂所用的过程相同,根据漆料、复合物、粘附剂等应用的最终目的,使用反应位点如环氧基团、羟基基团或其他引入的基团例如胺基或酰胺基。该固化过程另外显著降低了整个体系中的未反应BPA的水平,这是由于以下与环氧基团的反应或与固化材料中的极性基团形成胺键、酰胺键或氢键而生成盐。

[0057] 在本发明的另一个实施方案中,制备了一种高分子量环氧树脂的可固化组合物。

所述高分子量环氧树脂的可固化组合物包含10重量%至97重量%的高分子量环氧树脂,以及硬化剂。

[0058] 用于制备根据本发明的可固化高分子量环氧树脂组合物的硬化剂选自聚醚胺,脂肪族、脂环族、杂环和芳香族多胺和/或其与脂环族、脂肪族和芳香族环氧化物、脲衍生物和双氰胺的加合物。

[0059] 此外,用于制备根据本发明的可固化高分子量环氧树脂组合物的硬化剂也基于聚酰胺和氨基酰胺,其基于脂肪族、脂环族、杂环和芳香族胺和多胺,和/或其与脂环族和脂肪族二聚和多聚的脂肪单羧酸、二羧酸和多元羧酸的加合物。

[0060] 优选的氨基硬化剂选自双氰胺(DICY)、异佛尔酮二胺(IPDA)、二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)、双(对-氨基环己基)甲烷(PACM)、乙二胺(EDA)、四亚乙基五胺(TEPA)、聚氧化丙烯二胺、聚氧化丙烯三胺、聚醚胺D230、T403等、二氨基二苯基甲烷(DDM)、二氨基二苯基砜(DDS)、2,4-二氨基-1-甲基环己烷、2,6-二氨基-1-甲基环己烷、2,4-二氨基-3,5-二乙基甲苯、2,6-二氨基-3,5-二乙基甲苯、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基联苯和3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯,以及氨基塑料树脂。

[0061] 此外,用于制备根据本发明的可固化高分子量环氧树脂组合物的硬化剂也基于聚酰胺和氨基酰胺,其基于聚酯、酸酐(即脂肪族、脂环族、杂环和芳香族聚酸酐),和多元酸,和/或其与脂环族和脂肪族及芳香族环氧化物的加合物。

[0062] 优选的酸酐硬化剂选自六氢邻苯二甲酸酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酸酐、四氢邻苯二甲酸酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酸酐、内亚甲基四氢邻苯二甲酸酸酐、甲基纳迪克酸酐、甲基丁烯基四氢邻苯二甲酸酸酐、氢化甲基纳迪克酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酸酐、环己烷三羧酸酸酐、甲基环己烯二羧酸酸酐、甲基环己烷四羧酸二酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酸酐、琥珀酸酐、十二烯基琥珀酸酐、辛烯基琥珀酸酐、均苯四酸酐、偏苯三酸酐、烷基苯乙烯-马来酸酐共聚物、氯菌酸酐、聚壬二酸酐、二苯甲酮四羧酸酸酐、乙二醇双脱水偏苯三酸酯、甘油三偏苯三酸酯、甘油双(脱水偏苯三酸酯)单乙酸酯、二苯甲酮四羧酸、聚己二酸酸酐、聚癸二酸酸酐、聚(乙基十八烷二酸)酸酐、聚(苯基十六烷二酸)酸酐、HET酸酐和降冰片烷-2,3-二羧酸酸酐。

[0063] 此外,用于制备根据本发明的可固化高分子量环氧树脂组合物的硬化剂也基于三聚氰胺、脲和酚醛树脂、线型酚醛树脂和多酚如二环戊二烯二酚。

[0064] 优选的硬化剂选自苯酚-甲醛、间苯二酚-甲醛、邻苯二酚-甲醛、氢化奎宁-甲醛、甲酚-甲醛、chloroglucinol-甲醛、连苯三酚-甲醛、三聚氰胺-甲醛、脲-甲醛。

[0065] 根据本发明制备的树脂的固化方法使用的硬化剂也基于封端或未封端的多异氰酸酯,还基于路易斯碱,如三甲胺、奎宁环、吡啶、四氢噻吩和/或三甲基磷,和路易斯酸,如 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 和/或金属三氟甲磺酸盐络合物。

[0066] 在本发明的另一个实施方案中,包括一种制备可固化高分子量环氧树脂的方法,所述可固化高分子量环氧树脂通过使用高分子量环氧环氧树脂的组合物和选定的硬化剂来制备,该组合物基于环氧当量重量为172g/mol至500g/mol的BPA基低分子量环氧树脂,以及二环戊二烯二酚的低聚物、单体和/或聚合物,和/或双酚F或S或Z或C或多烷基BPF、烷基双苯酚、多烷基双苯酚或多烷基BPA,和/或上述酚类物质的混合物,和/或脂肪族、脂环族和芳香族多元酸或其酸酐,和/或脂肪族和/或脂环族和/或芳香族多元醇或多酚,和/或上述

单体的混合物,其中最终高分子量环氧树脂中的游离BPA的含量低于2ppm,优选低于1ppm。

### 具体实施方式

[0067] 实施例

[0068] 根据本发明的树脂的制备

[0069] 实施例1

[0070] 在配备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、惰性气体入口和加热套的四颈烧瓶中装入:

[0071] -262.89g的环氧当量重量为192g/mol环氧基团的低分子量环氧树脂,

[0072] -137.1g的当量重量为168g/mol的二环戊二烯二酚低聚物,和

[0073] -0.05%的量的乙基三苯基溴化磷加成反应催化剂。

[0074] 开始搅拌,将反应混合物在惰性氮气流下加热至140°C的温度,并反应4小时,同时控制环氧化物基团的含量。反应完成后,产物的环氧当量为685g/mol环氧基团,软化点为103°C,在丁二醇中的40% (按重量计) 溶液的粘度为283mPas。

[0075] 通过高效液相色谱法 (HPLC) 对所得环氧树脂中的游离BPA的含量进行分析,使用Agilent 1260Infinity II液相色谱仪,其具有Agilent Poroshell 120EC-C18 2.7 $\mu$ m 4.6  $\times$  100mm柱,其还配备有光电二极管阵列检测器 (PDA),检测器设置为波长227nm (BPA的最大吸光度)。流动相由60%甲醇和40%水组成 (在样品的情况下,使用纯四氢呋喃 (THF) 洗涤柱上的树脂,时间为10分钟)。流动相的流速为1ml/min。样品以THF溶液的形式制备,浓度 $\approx$  10mg/ml。流动相由60%甲醇和THF组成。校准溶液的浓度 $\approx$  0.1-9exp.-5mg/ml,掺入体积为3 $\mu$ l。

[0076] 有九种校准溶液,每种溶液掺入两次。样品制备三次,每种溶液掺入两次。制备的环氧树脂中的游离BPA的含量低于检测限,即低于1ppm。

[0077] 此外,使用Solvias AG“通过LC/MS测定固体环氧树脂中的双酚A的方法”(标准号CSOP-0724\_01)开发的定量试验对制备的环氧树脂中的游离BPA的含量进行了额外分析。测得制备的环氧树脂中的游离BPA的含量低于1ppm。

[0078] 实施例2

[0079] 在配备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、惰性气体入口和加热套的四颈烧瓶中装入:

[0080] -294.9g的环氧当量重量为192g/mol环氧基团的低分子量环氧树脂,

[0081] -105.1g的当量重量为168g/mol的二环戊二烯二酚低聚物,和

[0082] -0.05%的量的乙基三苯基溴化磷加成反应催化剂。

[0083] 开始搅拌,将反应混合物在惰性氮气流下加热至140°C的温度,并反应4小时,同时控制环氧化物基团的含量。反应完成后,产物的环氧当量为450g/mol环氧基团,软化点为91°C,在丁二醇中的40% (按重量计) 溶液的粘度为151mPas。

[0084] 使用BPA的校准 (根据实施例1),通过HPLC分析游离BPA的含量,低于1ppm的检测限。

[0085] 实施例3

[0086] 在配备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、惰性气体入口和加热套的四颈烧瓶中装

入:

[0087] -237.7g的环氧当量重量为192g/mol环氧基团的低分子量环氧树脂,

[0088] -162.3g的当量重量为168g/mol的二环戊二烯二酚低聚物,和

[0089] -0.1%的量的乙基三苯基溴化磷加成反应催化剂。

[0090] 开始搅拌,将反应混合物在惰性氮气流下加热至180°C的温度,并反应6小时,同时控制环氧化物基团的含量。反应完成后,产物的环氧当量为1482g/mol环氧基团,软化点为128°C,在丁二醇中的40% (按重量计) 溶液的粘度为76mPas。

[0091] 使用BPA的校准 (根据实施例1),通过HPLC分析游离BPA的含量,低于1ppm的检测限。

[0092] 实施例4

[0093] 在配备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、惰性气体入口和加热套的四颈烧瓶中装入:

[0094] -227g的环氧当量重量为192g/mol环氧基团的低分子量环氧树脂,

[0095] -173g的当量重量为168g/mol的二环戊二烯二酚低聚物,和

[0096] -0.1%的量的乙基三苯基溴化磷加成反应催化剂。

[0097] 开始搅拌,将反应混合物在惰性氮气流下加热至190°C的温度,并反应6小时,同时控制环氧化物基团的含量。反应完成后,产物的环氧当量为2655g/mol环氧基团,软化点为151°C。

[0098] 使用BPA的校准 (根据实施例1),通过HPLC分析游离BPA的含量,低于1ppm的检测限。

[0099] 实施例5

[0100] 在配备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、惰性气体入口和加热套的四颈烧瓶中装入:

[0101] -227g的环氧当量重量为192g/mol环氧基团的低分子量环氧树脂,

[0102] -50g的间苯二甲酸,和

[0103] -0.05%的量的乙基三苯基溴化磷加成反应催化剂。

[0104] 开始搅拌,将反应混合物在惰性氮气流下加热至140°C的温度,并反应4小时,同时控制环氧化物基团的含量。反应完成后,产物的环氧当量为470g/mol环氧基团,软化点为82°C。

[0105] 使用BPA的校准 (根据实施例1),通过HPLC分析游离BPA的含量,低于1ppm的检测限。

[0106] 实施例6

[0107] 在配备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、惰性气体入口和加热套的四颈烧瓶中装入:

[0108] -227g的环氧当量重量为192g/mol环氧基团的低分子量环氧树脂,

[0109] -50g的环己烷二甲酸,和

[0110] -0.05%的量的乙基三苯基溴化磷加成反应催化剂。

[0111] 开始搅拌,将反应混合物在惰性氮气流下加热至140°C的温度,并反应4小时,同时控制环氧化物基团的含量。反应完成后,产物的环氧当量为455g/mol环氧基团,软化点为75

°C。

[0112] 使用BPA的校准(根据实施例1),通过HPLC分析游离BPA的含量,低于1ppm的检测限。

[0113] 实施例7

[0114] 在配备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、惰性气体入口和加热套的四颈烧瓶中装入:

[0115] -227g的环氧当量重量为192g/mol环氧基团的低分子量环氧树脂,

[0116] -56g的对苯二甲酸,

[0117] -56g的当量重量为168g/mol的二环戊二烯二酚低聚物,和

[0118] -0.05%的量的乙基三苯基溴化磷加成反应催化剂。

[0119] 开始搅拌,将反应混合物在惰性氮气流下加热至180°C的温度,并反应6小时,同时控制环氧化物基团的含量。反应完成后,产物的环氧当量为1967g/mol环氧基团,软化点为135°C。

[0120] 使用BPA的校准(根据实施例1),通过HPLC分析游离BPA的含量,低于1ppm的检测限。

[0121] 实施例8

[0122] 在配备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、惰性气体入口和加热套的四颈烧瓶中装入:

[0123] -227.0g的环氧当量重量为192g/mol环氧基团的低分子量环氧树脂,

[0124] -137g的当量重量为128.17g/mol的四甲基双酚F,和

[0125] -0.05%的量的乙基三苯基溴化磷加成反应催化剂。

[0126] 开始搅拌,将反应混合物在惰性氮气流下加热至200°C的温度,并反应6小时,同时控制环氧化物基团的含量。反应完成后,产物的环氧当量为3264g/mol环氧基团,软化点为155°C,在丁二醇中的40%(按重量计)溶液的粘度为151mPas。

[0127] 使用BPA的校准(根据实施例1),通过HPLC分析游离BPA的含量,低于1ppm的检测限。

[0128] 实施例9

[0129] 在配备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、惰性气体入口和加热套的四颈烧瓶中装入:

[0130] -227.0g的环氧当量重量为192g/mol环氧基团的低分子量环氧树脂,

[0131] -101g的当量重量为134.18g/mol的双酚Z,和

[0132] -0.05%的量的乙基三苯基溴化磷加成反应催化剂。

[0133] 开始搅拌,将反应混合物在惰性氮气流下加热至140°C的温度,并反应4小时,同时控制环氧化物基团的含量。反应完成后,产物的环氧当量为767g/mol环氧基团,软化点为105°C,在丁二醇中的40%(按重量计)溶液的粘度为305mPas。

[0134] 使用BPA的校准(根据实施例1),通过HPLC分析游离BPA的含量,低于1ppm的检测限。

[0135] 实施例10

[0136] 在配备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、惰性气体入口和加热套的四颈烧瓶中装

入:

[0137] -227.0g的环氧当量重量为192g/mol环氧基团的低分子量环氧树脂,

[0138] -102.5g的当量重量为93.1g/mol的4,4'-双苯酚,和

[0139] -0.05%的量的乙基三苯基溴化磷加成反应催化剂。

[0140] 开始搅拌,将反应混合物在惰性氮气流下加热至200°C的温度,并反应4小时,同时控制环氧化物基团的含量。反应完成后,产物的环氧当量为2030g/mol环氧基团,软化点为145°C。

[0141] 使用BPA的校准(根据实施例1),通过HPLC分析游离BPA的含量,低于1ppm的检测限。

[0142] 实施例11

[0143] 在配备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、惰性气体入口和加热套的四颈烧瓶中装入:

[0144] -100.0g的环氧当量重量为192g/mol环氧基团的低分子量环氧树脂,

[0145] -25g的当量重量为100.12g/mol的双酚F,

[0146] -30g的当量重量为294.55g/mol的二环戊二烯二酚低聚物,和

[0147] -0.05%的量的乙基三苯基溴化磷加成反应催化剂。

[0148] 开始搅拌,将反应混合物在惰性氮气流下加热至140°C的温度,并反应4小时,同时控制环氧化物基团的含量。反应完成后,产物的环氧当量为806g/mol环氧基团,软化点为101°C,在丁二醇中的40%(按重量计)溶液的粘度为315mPas。

[0149] 使用BPA的校准(根据实施例1),通过HPLC分析游离BPA的含量,低于1ppm的检测限。

[0150] 实施例12

[0151] 在配备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、惰性气体入口和加热套的四颈烧瓶中装入:

[0152] -235.0g的环氧当量重量为192g/mol环氧基团的低分子量环氧树脂,

[0153] -77g的当量重量为69.08g/mol的二甲基间苯二酚,和

[0154] -0.05%的量的乙基三苯基溴化磷加成反应催化剂。

[0155] 开始搅拌,将反应混合物在惰性氮气流下加热至190°C的温度,并反应4小时,同时控制环氧化物基团的含量。反应完成后,产物的环氧当量为2022g/mol环氧基团,软化点为140°C。

[0156] 使用BPA的校准(根据实施例1),通过HPLC分析游离BPA的含量,低于1ppm的检测限。

[0157] 实施例13

[0158] 通过使用酸值为75mg KOH/g的具有羧基基团的聚酯硬化剂Crylcoat 340,制备基于根据实施例1的环氧树脂的粉末涂料组合物。再加入TiO<sub>2</sub>颜料(Kronos 2160)、体积浓度(PVC)为15体积%的BlacFixe F填料、作为消泡剂的安息香和作为流动促进剂的Resiflow PV-85。

[0159] 表1

根据实施例 13 制备的粉末涂料的制剂			
[0160]	Crylcoat 340(硬化剂)	[质量份]	100
	根据实施例1制备的环氧树脂	[质量份]	100
	颜料- TiO <sub>2</sub> (Kronos 2160)	[质量份]	101.39
[0161]	填料- BaSO <sub>4</sub> (Blanfixe F)	[质量份]	21.26
	消泡剂-安息香	[质量份]	1.14
	流动促进剂- Resiflow PV-85	[质量份]	3.27

[0162] 将制备的组合物挤出两次,研磨至20至80微米的粒度,并静电喷涂到接地的金属板上。金属板随后在180°C固化20分钟。

[0163] 表2

根据实施例 13 制备的粉末涂料的性质			
	固化(烧结)前40°C的稳定性	程度	7-8
	<b>固化后粉末涂料的性质</b>		<b>使用的方法</b>
	与基材的附着力(横切试验)	程度	EN ISO 2409
[0164]	弯曲(弯曲试验)	[mm]	EN ISO 1519
	表面的抗冲击性	[cm]	EN ISO 6272-1
	层的抗冲击性	[cm]	EN ISO 6272-1
	Ericksen(Ericksen杯突试验)	[mm]	EN ISO 1520
	60°的光泽	[%]	ISO 2813

[0165] 在Soxhlet提取设备中使用四氢呋喃提取后,使用BPA的校准(根据实施例1),通过HPLC分析研磨的固化涂料中的游离BPA的含量,低于检测限。

[0166] 实施例14

[0167] 将基于根据实施例4制备的环氧树脂的45% (按重量计) 溶液的用作金属容器保护涂层的涂料组合物溶解在甲基异丁基酮和Dowanol PM的混合物中,并进一步与三聚氰胺-甲醛树脂Cymel 303以70份环氧粘合剂和30份Cymel 303硬化剂的比率混合。再加入TiO<sub>2</sub>颜

料(Kronos 2160)、体积浓度(PVC)为15体积%的BlacFixe F填料、作为消泡剂的Byk A 530和作为分散添加剂的Disperbyk 163。制备的组合物在140°C固化30分钟。

[0168] 表3

根据实施例 14 制备的粉末涂料的制剂		
Cymel 303(硬化剂)	[质量份]	19.3
根据实施例 4 制备的环氧树脂	[质量份]	100
[0169] 颜料- TiO <sub>2</sub> (Kronos 2160)	[质量份]	24
填料- BaSO <sub>4</sub> (Blanfixe F)	[质量份]	24
消泡剂- Byk A 530	[质量份]	1.14
分散添加剂- Disperbyk 163	[质量份]	5

[0170] 表4

根据实施例 14 的粉末涂料的性质			
固化前实验室温度(即23°C)的稳定性	月		3
固化后粉末涂料的性质		使用的方法	
干膜厚度	[μm]	EN ISO 12944-5	45/50
[0171] 与基材的附着力(横切试验)	程度	EN ISO 2409	0
弯曲(弯曲试验)	[mm]	EN ISO 1519	3
表面的抗冲击性	[cm]	EN ISO 6272-1	至少60
层的抗冲击性	[cm]	EN ISO 6272-1	至少60
Erichsen(Erichsen杯突试验)	[mm]	EN ISO 1520	至少8
[0172] 60°的光泽	[%]	EN ISO 2813	至少80