



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109810593 B

(45) 授权公告日 2022.03.08

(21) 申请号 201811382924.7

(22) 申请日 2018.11.20

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109810593 A

(43) 申请公布日 2019.05.28

(30) 优先权数据

2017-224929 2017.11.22 JP

(73) 专利权人 东洋油墨SC控股株式会社

地址 日本东京中央区京桥二丁目2番1号

(邮编:104-0031)

专利权人 东洋科美株式会社

(72) 发明人 池田高康 夏本彻哉 佐藤有希

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 马爽 臧建明

(51) Int. Cl.

C09D 133/02 (2006.01)

C09D 133/08 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 7/65 (2018.01)

C08G 8/10 (2006.01)

C08G 8/08 (2006.01)

C08G 8/12 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

B65D 23/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105555880 A, 2016.05.04

CN 104045968 A, 2014.09.17

JP 2016113561 A, 2016.06.23

KR 20090130674 A, 2009.12.24

WO 2015015827 A1, 2015.02.05

CN 105121569 A, 2015.12.02

CN 104039656 A, 2014.09.10

WO 2006127140 A1, 2006.11.30

US 2006229415 A1, 2006.10.12

审查员 杨晓飞

权利要求书1页 说明书20页 附图2页

(54) 发明名称

水性涂料、涂装板及被覆罐

(57) 摘要

本发明提供一种提高涂膜的加工性并且高温加热时的着色得到抑制且生产性优异的水性涂料、涂装板及具有所述水性涂料的涂膜的被覆罐。一种水性涂料,其包括:聚合物乳液(C),具有包含含有羧基的丙烯酸系聚合物(A)的壳部与包含含有酰胺基的丙烯酸系聚合物(B)的核部;及酚树脂(D);并且所述酚树脂(D)包含基于二官能酚的二官能酚树脂(D2)与基于三官能酚的三官能酚树脂(D3),所述二官能酚树脂(D2)与所述三官能酚树脂(D3)的质量比((D2)/(D3))为95/5~40/60。



1. 一种水性涂料,其特征在于,包括:

聚合物乳液 (C),具有包含含有羧基的丙烯酸系聚合物 (A) 的壳部与包含含有酰胺基的丙烯酸系聚合物 (B) 的核部;及

酚树脂 (D);并且

所述酚树脂 (D) 由基于二官能酚的二官能酚树脂 (D2) 与基于三官能酚的三官能酚树脂 (D3) 组成,

所述二官能酚树脂 (D2) 与所述三官能酚树脂 (D3) 的质量比 (D2) / (D3) 为95/5~40/60,

相对于所述聚合物乳液 (C) 的固体成分100质量份,含有0.1质量份以上、25质量份以下的所述酚树脂 (D)。

2. 根据权利要求1所述的水性涂料,其特征在于,在构成丙烯酸系聚合物 (A) 的单体总量100质量%中,构成丙烯酸系聚合物 (A) 的单体中的具有羧基的单体的比例为20质量%以上、80质量%以下;在构成丙烯酸系聚合物 (B) 的单体总量100质量%中,构成丙烯酸系聚合物 (B) 的单体中的具有酰胺基的单体的比例为0.1质量%以上、20质量%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的水性涂料,其特征在于,用于被覆用以收容饮料或食品的罐材。

4. 一种涂装板,其特征在于,具有基材及如权利要求1至3中任一项所述的水性涂料的涂膜。

5. 一种被覆罐,其特征在于,在罐材表面的至少一部分上具有如权利要求1至3中任一项所述的水性涂料的涂膜。

水性涂料、涂装板及被覆罐

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水性涂料、涂装板及被覆罐。

背景技术

[0002] 作为罐用涂料,研究有不含双酚A (Bisphenol A, BPA) 型环氧树脂的水性涂料。作为代替BPA型环氧树脂的树脂之一,研究有乳液型丙烯酸树脂。

[0003] 本发明人等人在专利文献1中揭示了特定的水性涂料作为耐蒸煮性 (retort resistance) 良好、涂膜的白化或起泡 (blister) 得到抑制且卫生性良好的水性涂料,所述特定的水性涂料包含将具有羧基的特定的丙烯酸系聚合体与特定的单体聚合而成的聚合物乳液及酚树脂。

[0004] [现有技术文献]

[0005] [专利文献]

[0006] [专利文献1]日本专利特开2015-193834号公报

发明内容

[0007] [发明所要解决的问题]

[0008] 丙烯酸系树脂的水性涂料通过在200℃左右进行加热而能够获得良好的涂膜。另一方面,本发明人等人获得如下见解:就生产性提高的观点而言,为了提高生产线速度而提高加热温度,结果存在水性涂料的涂膜着色的情况。若欲改善所述着色,则存在如下情况:例如加工性降低,弯曲加工时涂膜产生裂纹。特别是,近年来,例如如图1所示,在被覆罐10的开口部11设置盖用的螺纹等等的先进的加工形状,从而要求提高加工性。

[0009] 本发明是鉴于此种情况而成者,其目的在于提供一种提高涂膜的加工性并且高温加热时的着色得到抑制且生产性优异的水性涂料及具有所述水性涂料的涂膜的被覆罐。

[0010] [解决问题的技术手段]

[0011] 本发明的水性涂料的一实施方式包括:聚合物乳液 (C), 具有包含含有羧基的丙烯酸系聚合体 (A) 的壳部与包含含有酰胺基的丙烯酸系聚合体 (B) 的核部; 及

[0012] 酚树脂 (D); 并且

[0013] 所述酚树脂 (D) 包含基于二官能酚的二官能酚树脂 (D2) 与基于三官能酚的三官能酚树脂 (D3),

[0014] 所述二官能酚树脂 (D2) 与所述三官能酚树脂 (D3) 的质量比 ((D2) / (D3)) 为95/5~40/60。

[0015] 本发明的被覆罐的一实施方式在罐材表面的至少一部分上具有所述实施方式的水性涂料的涂膜。

[0016] [发明的效果]

[0017] 根据本发明,可提供一种提高涂膜的加工性并且高温加热时的着色得到抑制且生产性优异的水性涂料及具有所述水性涂料的涂膜的被覆罐。

附图说明

[0018] 图1是表示被覆罐的一实施方式的示意性立体图。

[0019] 图2是表示涂装板的一实施方式的示意性剖面图。

[0020] 图3(a)、图3(b)及图3(c)是对加工性试验的试验片的制作方法进行说明的示意图。图3(a)是折曲试验面板前的示意图,图3(b)是折曲试验面板来制作试验片的示意图,图3(c)是表示使重物落下至试验片的方法的示意图。

[0021] 符号的说明

[0022] 1:试验面板

[0023] 2:圆棒

[0024] 3:试验片

[0025] 4:重物

[0026] 7:基材

[0027] 8:涂膜

[0028] 10:被覆罐

[0029] 11:开口部

具体实施方式

[0030] 以下,对本发明的水性涂料及被覆罐进行说明。

[0031] 再者,在本实施方式中,单体为乙烯性不饱和单体。另外,(甲基)丙烯酸包含丙烯酸及甲基丙烯酸的各个,(甲基)丙烯酸酯包含丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯的各个。

[0032] 在本实施方式中,将“聚合体”设为包含“共聚物”者。

[0033] 在本实施方式中,所谓“水溶性”是指对于水的溶解度在20℃条件下为1.0质量份以上者。另外,所谓“非离子性”是指在水中无法在分子结构中生成阳离子部分、阴离子部分的任一者的性质;所谓作为“非离子性”的反义词而表述的“离子性”是指在水中可在分子结构中存在阳离子部分及阴离子部分的至少一者的性质。

[0034] 另外,在本实施方式中,涂膜是指将水性涂料涂装于金属板等基材上并完成交联后的被膜。

[0035] [水性涂料]

[0036] 水性涂料的一实施方式包括:聚合物乳液(C),具有包含含有羧基的丙烯酸系聚合体(A)(以下,有时简设为丙烯酸系聚合体(A))的壳部与包含含有酰胺基的丙烯酸系聚合体(B)(以下,有时简设为丙烯酸系聚合体(B))的核部;及

[0037] 酚树脂(D);并且

[0038] 所述酚树脂(D)包含基于二官能酚的二官能酚树脂(D2)与基于三官能酚的三官能酚树脂(D3),

[0039] 所述二官能酚树脂(D2)与所述三官能酚树脂(D3)的质量比((D2)/(D3))为95/5~40/60。

[0040] 所述实施方式的水性涂料通过以特定的比例组合使用所述二官能酚树脂(D2)与所述三官能酚树脂(D3),提高涂膜的加工性并且高温加热时的着色得到抑制,从而能够获得耐蒸煮性、耐腐蚀性及卫生性优异的涂膜。以下,对此种水性涂料的各成分依序进行详细

说明。再者,在本实施方式中,水性涂料不含源自双酚A的原料。

[0041] <聚合物乳液(C)>

[0042] 在本实施方式中,聚合物乳液(C)具有包含含有羧基的丙烯酸系聚合体(A)的壳部与包含含有酰胺基的丙烯酸系聚合体(B)的核部,通常包含水等溶剂,进而,视需要也可具有其他成分。以下,对构成聚合物乳液(C)的各成分进行说明,继而,对制造方法进行说明。

[0043] (丙烯酸系聚合体(A))

[0044] 丙烯酸系聚合体(A)为具有羧基的聚合物,优选为将具有羧基的单体与视需要的其他单体(共)聚合而获得的聚合体。

[0045] 丙烯酸系聚合体(A)因具有羧基而溶解或分散于水中,从而容易进行后述的作为丙烯酸系聚合体(B)的前体的单体(B1)的乳化聚合。

[0046] 作为具有羧基的单体,例如可列举(甲基)丙烯酸、衣康酸、马来酸等,二价酸也可成为酸酐。

[0047] 具有羧基的单体可单独使用一种或组合使用两种以上。

[0048] 就使加工性与耐腐蚀性并存的方面而言,丙烯酸系聚合体(A)优选为包含其他单体。作为其他单体,例如优选为:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯系单体;

[0049] 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳香族系单体;

[0050] N-烷氧基烷基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺等酰胺系单体等。作为酰胺系单体的更具体的例子,可列举与在后述的丙烯酸系聚合体(B)中例示的酰胺系单体相同者。

[0051] 其他单体可单独使用一种或组合使用两种以上。

[0052] 在构成丙烯酸系聚合体(A)的单体总量100质量%中,构成丙烯酸系聚合体(A)的单体中的具有羧基的单体的比例优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上、90质量%以下,进而更优选为20质量%以上、80质量%以下。

[0053] 在构成丙烯酸系聚合体(A)的单体具有(甲基)丙烯酸烷基酯系单体的情况下,在构成丙烯酸系聚合体(A)的单体总量100质量%中,所述(甲基)丙烯酸烷基酯系单体的含有比例优选为5质量%以上、90质量%以下,更优选为6质量%以上、85质量%以下,进而更优选为10质量%以上、80质量%以下。通过调配5质量%以上,加工性提高,通过设为90质量%以下,耐腐蚀性提高。

[0054] 在构成丙烯酸系聚合体(A)的单体具有芳香族系单体的情况下,在构成丙烯酸系聚合体(A)的单体总量100质量%中,所述芳香族系单体的含有比例优选为1质量%以上、80质量%以下,更优选为5质量%以上、75质量%以下,进而更优选为10质量%以上、70质量%以下。通过调配1质量%以上,耐腐蚀性提高,通过设为80质量%以下,加工性提高。

[0055] 在构成丙烯酸系聚合体(A)的单体具有酰胺系单体的情况下,在构成丙烯酸系聚合体(A)的单体总量100质量%中,所述酰胺系单体的含有比例优选为0.1质量%以上、10质量%以下,更优选为0.5质量%以上、8质量%以下,进而更优选为1质量%以上、5质量%以下。通过包含所述下限值以上的酰胺系单体,能够获得由与后述的核部的酰胺系单体的交联所引起的分散稳定性提高、交联密度提高;由与后述的酚树脂的交联反应所引起的交联

密度提高等的效果。另一方面,在本实施方式中,即便在丙烯酸系聚合体(A)不含酰胺系单体的情况下,也能够获得涂膜的加工性优异、生产性优异的水性涂料。

[0056] 丙烯酸系聚合体(A)的合成可自乳化聚合、悬浮聚合、溶液聚合及块状聚合等公知的聚合方法中适宜选择。其中,优选为容易控制分子量及反应的溶液聚合。

[0057] 溶液聚合方法只要适宜选择公知的方法即可。作为溶液聚合方法的一例,可列举:通过向经加热的溶剂中滴加调整为规定的比率的所述各单体与引发剂,视需要进而进行加热,从而使所述单体聚合的方法等。在所述溶液聚合中,溶剂可使用溶液聚合用途中所使用的公知的溶剂,也可包含水。另外,溶液聚合中所使用的引发剂并无特别限定,例如可适宜地使用包含有机过氧化物的过氧化物、偶氮化合物等任一者。

[0058] 作为所述过氧化物,例如可列举:二丁基过氧化物、苯甲酰基过氧化物(过氧化苯甲酰)、乙酰基过氧化物、甲基乙基酮过氧化物、月桂酰基过氧化物等。

[0059] 另外,作为所述偶氮化合物,例如可列举偶氮双异丁腈、偶氮双异戊腈等。

[0060] 在本实施方式中,作为引发剂,优选为使用过氧化物,其中,更优选为使用苯甲酰基过氧化物(过氧化苯甲酰)。

[0061] 通过溶液聚合而获得的丙烯酸系聚合体(A)视需要也可进行脱溶剂,另外,也可不进行脱溶剂地添加碱性化合物与水而以水溶液的形式使用。

[0062] 丙烯酸系聚合体(A)的数量平均分子量优选为5000~10万,更优选为7000~9万,进而更优选为1万~7万。若数量平均分子量为5000以上,则所获得的聚合物乳液(C)的溶液稳定性进一步提高,能够进一步减低凝聚物的生成。另外,若数量平均分子量为10万以下,则容易将涂料的粘度调整为容易涂装的粘度,且也能够进一步减低凝聚物。

[0063] 丙烯酸系聚合体(A)的玻璃化转变温度(Tg)优选为-15℃以上,更优选为5℃以上。关于所述Tg的上限,只要丙烯酸系聚合体(A)作为高分子乳化剂发挥功能即可,因此并无特别限定,优选为130℃以下,更优选为100℃以下。

[0064] (丙烯酸系聚合体(B))

[0065] 丙烯酸系聚合体(B)为具有酰胺基的聚合物,优选为将酰胺系单体与视需要的其他单体(共)聚合而获得的聚合体。

[0066] 作为酰胺系单体,优选为N-烷氧基烷基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺或(甲基)丙烯酰胺。具体而言,例如可列举:N-羟基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基丁基(甲基)丙烯酰胺等N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺;

[0067] N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-(正、异)丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-乙氧基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-(正、异)丁氧基乙基(甲基)丙烯酰胺等N-烷氧基烷基(甲基)丙烯酰胺;及

[0068] (甲基)丙烯酰胺等。

[0069] 酰胺系单体可单独使用一种或组合使用两种以上。

[0070] 另外,作为丙烯酸系聚合体(B)中优选使用的其他单体,例如可列举:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯系单体;

[0071] (甲基)丙烯酸羟基甲酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、

(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸羟基戊酯、(甲基)丙烯酸羟基己酯等具有羟基的单体；

[0072] 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳香族系单体等。

[0073] 其他单体可单独使用一种或组合使用两种以上。

[0074] 构成丙烯酸系聚合体(B)的单体(以下,有时设为单体(B1))中,在构成丙烯酸系聚合体(B)的单体总量100质量%中,酰胺系单体的比例优选为0.1质量%以上,更优选为0.5质量%以上、20质量%以下,进而更优选为1质量%以上、15质量%以下。通过丙烯酸系聚合体(B)包含0.1质量%以上的酰胺系单体,能够获得由与壳部的交联所引起的分散稳定性提高或交联密度提高的效果。另一方面,在酰胺系单体为20质量%以下时,丙烯酸系聚合体(B)能够充分发挥所述效果。

[0075] (非离子性的水溶性自由基聚合引发剂)

[0076] 在后述的丙烯酸系聚合体(B)的合成中,为了使所述酰胺系单体与视需要而使用的其他单体聚合,优选为使用非离子性的水溶性自由基聚合引发剂。通过使用非离子性的水溶性自由基聚合引发剂,能够抑制聚合物乳液的亲水性提高,并能够抑制涂膜的耐水性、耐蒸煮性及剥离。

[0077] 其中,非离子性的水溶性自由基聚合引发剂优选为过氧化物或偶氮引发剂。

[0078] 作为所述过氧化物,例如可列举:过氧化氢、叔丁基过氧化氢、枯烯过氧化氢、二异丙基苯过氧化氢、对甲烷过氧化氢等。

[0079] 作为所述偶氮引发剂,例如可列举2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺}、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]等。

[0080] 这些中,较佳为过氧化物,更佳为过氧化氢及叔丁基过氧化氢。

[0081] 非离子性的水溶性自由基聚合引发剂可单独使用一种或组合使用两种以上。

[0082] 另外,丙烯酸系聚合体(B)的合成中的单体(B1)的聚合优选为将所述非离子性的水溶性自由基聚合引发剂与还原剂组合来进行氧化还原系聚合。在所述情况下,所述非离子性的水溶性自由基聚合引发剂作为氧化剂发挥作用。通过利用氧化还原聚合来进行聚合反应,能够加快聚合速度且能够在低温下进行聚合反应。

[0083] 所述还原剂可适宜地使用还原性有机化合物、还原性无机化合物的任一者。作为所述还原性有机化合物,例如可列举:抗坏血酸、异抗坏血酸、酒石酸、柠檬酸、葡萄糖、甲醛次硫酸盐等金属盐(钠盐、钾盐、钙盐等)。

[0084] 所述还原性无机化合物例如可列举:硫代硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、偏亚硫酸氢钠等。

[0085] 其中,还原剂优选为还原性有机化合物,更优选为抗坏血酸或异抗坏血酸的金属盐,进而更优选为抗坏血酸钠或异抗坏血酸钠。

[0086] 相对于单体(B1)100质量份,非离子性的水溶性自由基聚合引发剂优选为0.01质量份~1质量份。

[0087] 另外,相对于单体(B1)100质量份,还原剂优选为0.01质量份~2质量份。

[0088] 丙烯酸系聚合物(B)的合成是在水的存在下,以所述具有羧基的丙烯酸系聚合体(A)为高分子乳化剂,将酰胺系单体与视需要的其他单体加以乳化聚合来进行。再者,在实

施方式中,通过合成丙烯酸系聚合体(B),可形成聚合物乳液(C)。

[0089] 丙烯酸系聚合体(B)的乳化聚合可适宜选择公知的聚合方法来使用。

[0090] 作为丙烯酸系聚合体(B)的乳化聚合的一例,可列举:使用丙烯酸系聚合体(A)及碱性化合物进行乳化(称为预乳化)后,将单体供给至反应槽中来进行乳化聚合,由此合成丙烯酸系聚合体(B)的方法。

[0091] 所述非离子性的水溶性自由基聚合引发剂的使用方法优选为在乳化聚合反应时,与丙烯酸系聚合体(A)一起混合来使用的方法;或在添加丙烯酸系聚合体(B)用的单体(B1)时或添加后,添加于反应槽中来使用的方法。非离子性的水溶性自由基聚合引发剂的添加方法可为间歇、连续及一次性添加等任一方法。

[0092] 在所述预乳化时,也可与所述丙烯酸系聚合体(A)一起使用水溶性或水分散性树脂。所述水溶性或水分散性树脂可适宜使用含有羧基的聚酯树脂、丙烯酸改性聚酯树脂、纤维素树脂及聚乙烯醇以及其衍生物等。

[0093] 另外,在乳化聚合时,作为溶剂,也可与水一起并用水溶性有机溶剂。通过使用水溶性有机溶剂而容易进行单体的预乳化。

[0094] 另外,作为丙烯酸系聚合体(B)的乳化聚合的另一例,可列举:向反应槽中投入水及丙烯酸系共聚物(A),继而,一边添加单体(B1)一边进行乳化聚合,由此合成丙烯酸系聚合体(B)的方法。

[0095] 在进行预乳化后,水溶液的粘度变高而难以自反应装置的滴加槽稳定地滴加经预乳化的水溶液,本方法在此时特别有优点。

[0096] 在乳化聚合时,相对于单体(B1)100质量份,所述丙烯酸系聚合体(A)优选为使用10质量份~200质量份,更优选为使用15质量份~150质量份,进而更优选为使用20质量份~100质量份。通过将丙烯酸系聚合体(A)设为10质量份以上而容易进行单体(B1)的乳化。另外,通过将丙烯酸系聚合体(A)设为200质量份以下,涂膜的加工性提高。

[0097] 如此,通过利用乳化聚合来合成丙烯酸系聚合体(B),从而能够获得聚合物乳液(C)。聚合物乳液(C)中的聚合物的玻璃化转变温度(Tg)优选为0℃~100℃,更优选为0℃~70℃。若Tg为0℃以上,则涂膜的耐擦伤性更优异。另外,若Tg为100℃以下,则涂膜的加工性更优异。

[0098] 再者,聚合物的Tg为根据构成丙烯酸系聚合体(A)及丙烯酸系聚合体(B)的单体的均Tg与调配比算出而得的计算值。本实施方式中,使用利用FOX式而得的值。再者,单体的均Tg使用聚合物手册(1975年发行,第二版(Second Edition))中记载的值。

[0099] <酚树脂(D)>

[0100] 在本实施方式中,水性涂料含有作为酚类与醛类的反应物的酚树脂(D)。在本实施方式中,酚树脂(D)至少包含基于二官能酚的二官能酚树脂(D2)与基于三官能酚的三官能酚树脂(D3)

[0101] 酚树脂(D)可列举:甲阶酚醛(resol)型酚树脂、酚醛清漆型酚树脂。

[0102] 甲阶酚醛型酚树脂例如可列举作为催化剂而使用碱金属的氢氧化物或碱土金属的氢氧化物的碱甲阶酚醛型酚树脂、作为催化剂而使用氨或胺类的氨甲阶酚醛型酚树脂。

[0103] 酚醛清漆型酚树脂例如可列举使用酸性催化剂的酚醛清漆型酚树脂、使碱金属的氢氧化物或碱土金属的氢氧化物作用于酚醛清漆型酚树脂而成的碱甲阶酚醛化酚醛清漆

型酚树脂。

[0104] 这些中,就作为自交联或与丙烯酸系共聚物(A)的羧基或酰胺基、丙烯酸系共聚物(B)的酰胺基等反应性官能基进行反应的硬化剂的方面以及高温加热时的着色抑制的方面而言,酚树脂(D)更优选为碱甲阶酚醛型酚树脂、碱甲阶酚醛化酚醛清漆型酚树脂。

[0105] 在本实施方式中,酚树脂(D)包含二官能酚树脂(D2)与三官能酚树脂(D3),所述二官能酚树脂(D2)与所述三官能酚树脂(D3)的质量比((D2)/(D3))为95/5~40/60,更优选为95/5~50/50。

[0106] 通过以所述比例含有二官能酚树脂(D2)与三官能酚树脂(D3),能够提高涂膜的加工性并且高温加热时的着色(黄变)得到抑制,从而能够获得耐蒸煮性、耐腐蚀性及卫生性优异的涂膜。通过具有二官能酚树脂(D2),加工性优异,通过具有三官能酚树脂(D3),硬度提高。

[0107] 相对于酚性羟基,酚类的邻位与对位成为反应部位。因此,在本实施方式中,所谓二官能酚是指在邻位或对位的任一者上含有烷基、苯基等不具有交联性的取代基的酚类。所述二官能酚在一分子中具有两处反应部位。

[0108] 另外,所谓三官能酚是指在邻位及对位上不含不具有交联性的取代基的酚类。所述三官能酚在一分子中具有三处反应部位。

[0109] 作为二官能酚的具体例,可列举:邻甲酚、对甲酚、对苯基酚、对壬基酚、2,3-二甲酚、2,5-二甲酚等。

[0110] 另外,作为三官能酚的具体例,可列举:酚(石碳酸)、间甲酚、3,5-二甲酚、间苯二酚等。

[0111] 关于碱甲阶酚醛型酚树脂,作为一例,可通过使所述酚类与醛类在碱催化剂的存在下反应而获得。通过所述方法而获得的碱甲阶酚醛型酚树脂在邻位及对位的至少一部分上具有烷醇基,进而具有酚的芳香环的一部分经由亚烷基及烷基醚基交联而成的结构。

[0112] 构成碱甲阶酚醛型酚树脂的烷醇基例如可列举碳原子数为1~5的烷醇基,其中,优选为羟甲基、羟乙基、羟丙基,更优选为羟甲基。另外,作为使酚进行交联的亚烷基,可列举碳原子数为1~5的亚烷基,优选为亚甲基、亚乙基、亚丙基,更优选为亚甲基。烷醇基及亚烷基的碳原子数与作为原料的醛的碳原子数相同。在本实施方式中,作为醛,优选为使用甲醛。

[0113] 关于碱甲阶酚醛化酚醛清漆型酚树脂的合成法,作为一例,通过使所述酚类与醛类在酸性催化剂的存在下反应而获得酚醛清漆型酚树脂,继而使碱催化剂作用于所获得的酚醛清漆型酚树脂来合成。关于通过所述合成法而获得的碱甲阶酚醛化酚醛清漆型酚树脂,芳香族环与芳香族环经由亚烷基而键结,进而为在邻位及对位的至少一部分上具有烷醇基的结构。

[0114] 作为所述碱催化剂,例如可列举:氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾等碱金属的氢氧化物;氢氧化镁、氢氧化钙等碱土金属的氢氧化物;三乙胺、三甲胺、乙醇胺等胺类等。

[0115] 作为所述酸性触媒,可列举:盐酸、硫酸、磷酸等无机酸;或者甲酸、乙酸、草酸、琥珀酸、马来酸、富马酸、对甲苯磺酸等有机酸等。

[0116] 进而,也可利用碳原子数为1个~12个的醇将酚树脂(D)所具有的烷醇基的至少一部分醚化。通过醚化,与聚合物乳液(C)的相容性提高,并能够促进交联反应。

[0117] 酚树脂(D)的数量平均分子量并无特别限定,就硬化性的方面而言,优选为300~4,000,更优选为400~3,000,进而更优选为500~2,500。

[0118] 相对于聚合物乳液(C)的固体成分100质量份,酚树脂(D)优选为含有0.1质量份以上、25质量份以下,更优选为0.3质量份以上、20质量份以下,进而更优选为0.5质量份以上、15质量份以下。再者,在本实施方式中,所谓固体成分是指溶媒以外的全部成分的合计。

[0119] <其他成分>

[0120] 本实施方式的水性涂料也可在不损及效果的范围内,视需要还含有其他成分。以下,对可适宜地包含的成分进行说明。

[0121] (酸催化剂)

[0122] 本实施方式的水性涂料也可还含有酸催化剂。通过含有酸催化剂,可任意调整涂膜的硬化速度。推测其原因在于:能够促进具有酰胺基的丙烯酸系聚合物(B)的酰胺基的自交联、所述酰胺基与所述酚树脂(D)的交联及所述酚树脂(D)彼此的自交联的形成。酸催化剂例如可列举:十二烷基苯磺酸、甲磺酸、对甲苯磺酸、二壬基萘二磺酸、三氟甲磺酸及硫酸以及这些的中和物等。

[0123] 相对于聚合物乳液(C)及酚树脂(D)的固体成分的合计100质量份,酸催化剂优选为0.005质量份~5质量份,更优选为0.01质量份~5质量份。通过含有5质量份以下的酸催化剂,能够不降低涂膜物性地进一步提高硬化速度。

[0124] (碱性化合物)

[0125] 本实施方式的水性涂料也可含有碱性化合物。

[0126] 通过含有碱性化合物,可将丙烯酸系聚合物(A)中的羧基的至少一部分中和。另外,可在所述丙烯酸系聚合物(B)的预乳化时使用。

[0127] 作为碱性化合物,优选为有机胺化合物、氨、碱金属的氢氧化物等。

[0128] 作为所述有机胺化合物,例如可列举:单甲胺、二甲胺、三甲胺、单乙胺、二乙胺、三乙胺、单丙胺、二丙胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N,N-二甲基-乙醇胺、N,N-二乙基-乙醇胺、2-二甲基氨基-2-甲基-1-丙醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺等。

[0129] 作为所述碱金属的氢氧化物,例如可列举:氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等。碱性化合物可单独使用一种或组合使用两种以上。

[0130] 碱性化合物的含量优选为以使水性涂料的pH成为5~9左右的方式适宜调整。

[0131] (氨基树脂)

[0132] 本实施方式的水性涂料也可还含有氨基树脂。氨基树脂与所述酚树脂(D)同样地作为自交联或者与丙烯酸系共聚物(A)的羧基或酰胺基、丙烯酸系共聚物(B)的酰胺基等反应性官能基反应的硬化剂发挥功能。

[0133] 所述氨基树脂例如可列举使脲、三聚氰胺或苯并胍胺与甲醛加成反应而得的化合物等。另外,除氨基树脂以外,也可将聚乙烯醇及其衍生物等用作硬化剂。

[0134] (润滑剂)

[0135] 本实施方式的水性涂料视需要也可含有润滑剂。若调配润滑剂,则例如在制造罐的过程中容易防止涂膜的损伤。

[0136] 作为润滑剂,可列举蜡等,作为所述蜡的具体例,可列举:蜂蜡、羊毛脂蜡、鲸蜡、小

烛树蜡(candelilla wax)、巴西棕榈蜡、米蜡、木蜡、西蒙得木油、棕榈油等动植物系蜡;

[0137] 褐煤蜡、地蜡(ozocerite)、纯地蜡(ceresin)、石蜡(paraffin wax)、微晶蜡、凡士林油等矿物、石油系蜡;

[0138] 费-托蜡(Fischer-tropsch wax)、聚乙烯蜡、氧化聚乙烯蜡、氧化聚丙烯蜡、聚丙烯蜡、褐煤蜡衍生物、石蜡衍生物、微晶蜡衍生物、铁氟龙(Teflon) (注册商标) 蜡等合成蜡等。

[0139] (亲水性有机溶剂)

[0140] 另外,本实施方式的水性涂料通常含有水,进而视需要也可含有亲水性有机溶剂。通过含有亲水性有机溶剂,例如能够提高涂装性等。

[0141] 亲水性有机溶剂例如可列举:乙二醇单甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇单(异)丙醚、乙二醇二(异)丙醚、乙二醇单(异)丁醚、乙二醇二(异)丁醚、乙二醇单-叔丁醚、乙二醇单己醚、1,3-丁二醇-3-单甲醚、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇单(异)丙醚、二乙二醇二(异)丙醚、二乙二醇单(异)丁醚、二乙二醇二(异)丁醚、二乙二醇单己醚、二乙二醇二己醚、三乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单(异)丙醚、丙二醇单(异)丁醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二(异)丙醚、丙二醇二(异)丁醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单(异)丙醚、二丙二醇单(异)丁醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、二乙二醇二(异)丙醚、二丙二醇二(异)丁醚等各种醚醇或醚;

[0142] 甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、2-乙基己醇、糠醇等醇;

[0143] 甲基乙基酮、二甲酮、二丙酮醇等酮;

[0144] 乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇等二醇;

[0145] 乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、1-甲氧基-2-丙基乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯等烷氧基酯等。

[0146] 亲水性有机溶剂可单独使用一种或组合使用两种以上。

[0147] 另外,本实施方式的水性涂料也可还含有疏水性有机溶剂、表面活性剂、消泡剂等各种成分。

[0148] <水性涂料的用途>

[0149] 本实施方式的水性涂料可出于形成被覆金属、塑料等的构件的涂膜的目的而适宜地使用。特别是,优选为被覆收容饮料或食品等的罐的用途,更优选为被覆罐的内表面的用途。另外,也可适宜地用于收容发动机油等食品用途以外者的构件中。

[0150] 所述金属例如优选为铝、锡镀敷钢板、铬处理钢板、镍处理钢板等,进而可实施钝化处理或磷酸处理等表面处理。另外,所述塑料优选为聚乙烯及聚丙烯等聚烯烃以及聚对苯二甲酸乙二酯等聚酯等。

[0151] 所述金属的厚度通常为0.1mm~1mm。

[0152] [被覆罐]

[0153] 本实施方式的被覆罐的罐材表面的至少一部分具有所述本实施方式的水性涂料的涂膜。

[0154] 所述被覆罐因具有所述本实施方式的水性涂料的涂膜而着色得到抑制,且耐蒸煮性、耐腐蚀性及卫生性优异。

[0155] 在本实施方式的被覆罐中,涂膜可存在于罐的内表面及外表面的任一者上,就耐蒸煮性、耐腐蚀性及卫生性的优异的方面而言,优选为存在于与饮料或食品接触的罐的内表面上。

[0156] 本实施方式的被覆罐的形状例如可列举具备罐盖与罐胴体构件的形态、具备可再次加盖的盖部与瓶部的所谓瓶罐。被覆罐优选为包含一个盖材与一个罐胴体构件的两片罐及包含上下两个盖构件与一个罐胴体构件的三片罐。瓶部优选为包括可利用所述盖进行开闭的具有螺旋状物的饮口部。再者,被覆罐并不限定于所述形状。

[0157] 被覆罐的制造方法并无特别限定,例如可对成形前的金属板涂装水性涂料,也可对成形为罐形状后的金属构件涂装水性涂料,另外,在后述的罐的成形步骤中,例如也可在切边后涂装水性涂料。本实施方式的水性涂料的加工性优异,因此即便为对成形前的金属板涂装水性涂料的方法,也能够抑制由其后的成形所引起的涂膜的裂纹等问题。

[0158] 水性涂料的涂装方法只要自公知的方法中适宜选择即可。例如优选为空气喷雾、真空喷雾、静电喷雾等喷雾涂装;辊涂机涂装;浸渍涂装;电镀涂装等,更优选为喷雾涂装。涂装时,优选为进行干燥或烧结步骤(硬化步骤)。烧结条件优选为在150℃~280℃下进行10秒~30分钟左右。关于本实施方式的水性涂料,就耐热性优异且变色(黄变)得到抑制的方面而言,可将烧结温度(硬化温度)设为200℃以上,就生产性的方面而言,优选为设为220℃以上。

[0159] 涂膜的厚度并无特别限定,通常为1μm~50μm左右。

[0160] 具有涂膜的金属板的成形方法并无特别限定,可自公知的方法中适宜选择。例如,在为如图1所示般的具有可再次加盖的螺旋状物部的瓶罐的情况下,作为一例,可列举:通过将未涂装的金属板冲压为杯状,并进行卷压加工等而形成胴体部,将罐的上部整理(切边)为一定的高度,继而,视需要进行清洗或罐的外表面的印刷、烧结后,对内表面喷雾涂装涂料,并进行烧结(加热硬化),然后,利用模具等来形成肩部与口部的方法等。

[0161] <涂装板>

[0162] 本实施方式的涂装板具有基材及本实施方式的水性涂料的涂膜。基于图2对涂装板进行说明。基材7可使用上文所说明的金属、塑料。基材7的厚度与上文所说明的数值相同。

[0163] 基材7的形状例如可列举平板、立体形状等。所述立体形状例如可列举:将金属板冲压为杯状的形状、圆柱、波浪板等。对于所述立体形状的涂装可在成形前、成形后的任一时序中实施。水性涂料的涂装方法、涂装条件及涂膜8的厚度与上文所说明者相同。涂膜8可形成于基材7的单面或其两面上。涂膜8也可涂装两次以上的涂料来形成。

[0164] 也可使用本实施方式的涂装板来制作所述被覆罐。

[0165] [实施例]

[0166] 以下,通过实施例来对本发明进行具体说明,但本发明并不限定于这些实施例。再者,实施例中,“份”是指质量份,“%”是指质量%。

[0167] 数量平均分子量可通过使用凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography, GPC)进行测定来决定。

[0168] [合成例1]丙烯酸系共聚物(A-1)的合成

[0169] 向具备搅拌机、温度计、回流冷却管、滴加槽及氮气导入管的反应容器中投入6.5

份的乙二醇单丁醚、15份的离子交换水,开始加热并在100℃左右进行回流。在维持回流的状态下历时2小时自滴加槽连续滴加8.5份的甲基丙烯酸、5份的苯乙烯、3.5份的丙烯酸乙酯及0.24份的过氧化苯甲酰的混合物并加以聚合。

[0170] 在自滴加结束起1小时后及2小时后分别添加0.03份的过氧化苯甲酰,并自滴加结束后继续3小时反应。继而,通过冷却而获得数量平均分子量35000、理论玻璃化转变温度79℃的丙烯酸系共聚物的溶液(不挥发成分44%)。

[0171] 继而,添加2份的二甲基乙醇胺,搅拌10分钟后,加入59.2份的离子交换水而使丙烯酸系共聚物溶解于水中。其结果,获得不挥发成分17%的丙烯酸系共聚物(A-1)水溶液。

[0172] [合成例2~合成例3]

[0173] 在合成例1中,如表1般变更单体的种类及调配量,除此以外,与合成例1同样地获得丙烯酸系共聚物(A-2)及丙烯酸系共聚物(A-3)。

[0174] 将丙烯酸系共聚物(A-1)、丙烯酸系共聚物(A-2)及丙烯酸系共聚物(A-3)的组成示于下述表1中。

[0175] 表1

	合成例 1		合成例 2		合成例 3	
	A-1		A-2		A-3	
	份	%	份	%	份	%
乙二醇单丁醚	6.50	6.50%	6.50	6.50%	6.50	6.50%
离子交换水	15.00	15.00%	15.00	15.00%	15.00	15.00%
甲基丙烯酸	8.50	8.50%	8.50	8.50%	8.50	8.50%
苯乙烯	5.00	5.00%	4.80	4.80%		
丙烯酸乙酯	3.50	3.50%	3.20	3.20%	3.50	3.50%
甲基丙烯酸甲酯					5.00	5.00%
N-丁氧基甲基丙烯酰胺			0.50	0.50%		
过氧化苯甲酰	0.30	0.30%	0.30	0.30%	0.30	0.30%
二甲基乙醇胺	2.00	2.00%	2.00	2.00%	2.00	2.00%
离子交换水	59.20	59.20%	59.20	59.20%	59.20	59.20%
合计	100	100.00%	100	100.00%	100	100.00%
不挥发成分	17.0%		17.0%		17.0%	

[0177] [合成例4]三官能酚树脂(三官能碱甲阶酚醛型酚树脂)(D-1)的合成

[0178] 向经氮气置换的四口烧瓶中投入9.3份的作为三官能酚的石碳酸、36.5份的37%福尔马林,一边进行搅拌一边添加3.2份的25%氢氧化钠水溶液,在80℃下反应3小时后,加入30份的正丁醇并加以冷却后,加入3.7份的20%盐酸而将氢氧化钠中和。将水层分离而取出酚树脂的溶液层,进行水洗并加以脱水、浓缩,从而获得不挥发成分50%的经精制的基于石碳酸的三官能碱甲阶酚醛型酚树脂(D-1)溶液。所获得的酚树脂的数量平均分子量为920。

[0179] [合成例5]三官能酚树脂(三官能碱甲阶酚醛型酚树脂)(D-2)的合成

[0180] 向经氮气置换的四口烧瓶中投入10.8份的作为三官能酚的间甲酚、36.5份的37%福尔马林,一边进行搅拌一边添加3.2份的25%氢氧化钠水溶液,在80℃下反应2小时后,加入30份的正丁醇并加以冷却后,加入3.7份的20%盐酸而将氢氧化钠中和。将水层分离而取出酚树脂的溶液层,进行水洗并加以脱水、浓缩,从而获得不挥发成分50%的经精制的基于

间甲酚的三官能碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-2) 溶液。所获得的酚树脂的数量平均分子量为 1100。

[0181] [合成例6]二官能酚树脂(二官能碱甲阶酚醛型酚树脂) (D-3) 的合成

[0182] 向经氮气置换的四口烧瓶中投入10.8份的作为二官能酚的对甲酚、36.5份的37%福尔马林,一边进行搅拌一边添加3.2份的25%氢氧化钠水溶液,在80℃下反应3小时后,加入30份的正丁醇并加以冷却后,加入3.7份的20%盐酸而将氢氧化钠中和。将水层分离而取出酚树脂的溶液层,进行水洗并加以脱水、浓缩,从而获得不挥发成分50%的经精制的基于对甲酚的二官能碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-3) 溶液。所获得的酚树脂的数量平均分子量为 1000。

[0183] [合成例7]二官能酚树脂(二官能碱甲阶酚醛化酚醛清漆型酚树脂) (D-4) 的合成

[0184] 向经氮气置换的四口烧瓶中投入10.8份的作为二官能酚的对甲酚、24.3份的37%福尔马林,一边进行搅拌一边添加0.4份的20%盐酸,在80℃下反应3小时,从而获得数量平均分子量440的酚醛清漆型酚树脂。其后,添加3.2份的25%氢氧化钠水溶液,在80℃下反应1小时后,加入15份的正丁醇。将水层分离而取出酚树脂的溶液层,进行水洗并加以脱水、浓缩,从而获得不挥发成分50%的经精制的基于对甲酚的二官能碱甲阶酚醛化酚醛清漆型酚树脂 (D-4) 溶液。所获得的酚树脂的数量平均分子量为800。

[0185] [实施例1]

[0186] 向具备搅拌机、温度计、回流冷却管、滴加槽及氮气导入管的反应容器中投入30份的合成例1中所获得的丙烯酸系共聚物 (A-1) 水溶液、18份的离子交换水,在氮气环境下,一边进行搅拌一边加热至50℃为止。

[0187] 另外,向滴加槽1中投入4份的苯乙烯、10份的丙烯酸乙酯及0.6份的N-丁氧基甲基丙烯酰胺。另外,向滴加槽2中投入0.9份的1%过氧化氢水,向滴加槽3中投入1.2份的1%异抗坏血酸钠水溶液。一边进行搅拌并将反应容器内的温度保持为50℃,一边历时3小时自各个滴加槽滴加,并进行乳化聚合,由此获得理论玻璃化转变温度为26℃的聚合物乳液。

[0188] 其后,添加25.75份的离子交换水、5.3份的正丁醇、4份的乙二醇单丁醚、0.05份的二甲基乙醇胺、0.04份的基于石炭酸的三官能碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-1) 溶液及0.36份的基于对甲酚的二官能碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-3) 溶液并进行过滤,由此获得不挥发成分为 19.9%的水性涂料 (1)。

[0189] [实施例2~实施例13]

[0190] 在实施例1中,如表2-1、表2-2及表2-3般变更各成分的种类及调配量,除此以外,与实施例1同样地获得水性涂料 (2) ~水性涂料 (15)。

[0191] 将水性涂料 (1) ~水性涂料 (5) 的组成示于下述表2-1中、将水性涂料 (6) ~水性涂料 (10) 的组成示于表2-2中、将水性涂料 (11) ~水性涂料 (15) 的组成示于下述表2-3中。

[0192]

表 2-1

			实施例 1			实施例 2			实施例 3			实施例 4			实施例 5							
			水性涂料 (1)		份	%	水性涂料 (2)		份	%	水性涂料 (3)		份	%	水性涂料 (4)		份	%	水性涂料 (5)		份	%
反应容器	丙烯酸系共聚物 (A)	丙烯酸系共聚物 (A-1) 水溶液	30.000	29.94%		30.000	29.94%		30.000	29.94%		30.000	29.94%		30.000	29.94%		30.000	29.94%		30.000	29.94%
		丙烯酸系共聚物 (A-2) 水溶液																				
		丙烯酸系共聚物 (A-3) 水溶液																				
		离子交换水																				
滴加槽 1	单体 (B1) —— 酰胺系单体	苯乙烯	18.000	17.96%		18.000	17.96%		18.000	17.96%		18.000	17.96%		18.000	17.96%		18.000	17.96%		18.000	17.96%
		丙烯酸乙酯	4.000	3.99%		4.000	3.99%		4.000	3.99%		4.000	3.99%		4.000	3.99%		4.000	3.99%		4.000	3.99%
		甲基丙烯酸甲酯	10.000	9.98%		10.000	9.98%		10.000	9.98%		10.000	9.98%		10.000	9.98%		10.000	9.98%		10.000	9.98%
		N-丁氧基甲基丙烯酸酯 N-羟甲基丙烯酸酯 丙烯酸酯	0.600	0.60%		0.600	0.60%		0.600	0.60%		0.600	0.60%		0.600	0.60%		0.600	0.60%		0.600	0.60%
滴加槽 2	自由基引发剂 还原剂	1%过氧化氢水	0.900	0.90%		0.900	0.90%		0.900	0.90%		0.900	0.90%		0.900	0.90%		0.900	0.90%		0.900	0.90%
滴加槽 3		1%异抗坏血酸钠水溶液	1.200	1.20%		1.200	1.20%		1.200	1.20%		1.200	1.20%		1.200	1.20%		1.200	1.20%		1.200	1.20%
		离子交换水	25.750	25.70%		25.750	25.70%		25.750	25.70%		25.750	25.70%		25.750	25.70%		25.750	25.70%		25.750	25.70%
		二甲基乙醇胺	0.050	0.05%		0.050	0.05%		0.050	0.05%		0.050	0.05%		0.050	0.05%		0.050	0.05%		0.050	0.05%
		正丁醇	5.300	5.29%		5.300	5.29%		5.300	5.29%		5.300	5.29%		5.300	5.29%		5.300	5.29%		5.300	5.29%
		乙二醇单丁醚	4.000	3.99%		4.000	3.99%		4.000	3.99%		4.000	3.99%		4.000	3.99%		4.000	3.99%		4.000	3.99%
		碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-1) 溶液	0.040	0.04%		0.040	0.04%		0.040	0.04%		0.020	0.02%		0.200	0.20%		0.100	0.10%			
	酚树脂 (D)	碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-2) 溶液	0.360	0.36%																		
		碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-3) 溶液																				
		碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-4) 溶液																				
		碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-4) 溶液	100.200	100.00%		100.200	100.00%		100.200	100.00%		100.200	100.00%		100.200	100.00%		100.200	100.00%		100.200	100.00%
合计			19.9%			19.9%			19.9%			19.9%			19.9%			19.9%				
不挥发成分			1.0%			1.0%			1.0%			1.0%			1.0%			1.0%				
酚树脂含量			10%			10%			10%			5%			50%			50%				
三官能酚含有比率			90%			90%			90%			95%			50%			50%				
二官能酚含有比率																						

[0193]

表 2-2

			实施例 6		实施例 7		实施例 8		实施例 9		实施例 10	
			水性涂料 (6)	%	水性涂料 (7)	%	水性涂料 (8)	%	水性涂料 (9)	%	水性涂料 (10)	%
反应容器	丙烯酸系共聚物 (A)	丙烯酸系共聚物 (A-1) 水溶液	30.000	29.94%					30.000	29.94%	24.350	24.30%
		丙烯酸系共聚物 (A-2) 水溶液			30.000	29.94%						
		丙烯酸系共聚物 (A-3) 水溶液					30.000	29.94%				
		离子交换水	18.000	17.96%	18.000	17.96%	18.000	17.96%	18.000	17.96%	18.000	17.96%
滴加槽 1	单体 (B1)—— 酞胺系单体	苯乙烯	4.000	3.99%	4.000	3.99%			4.000	3.99%	3.520	3.51%
		丙烯酸乙酯	10.000	9.98%	10.000	9.98%	10.000	9.98%	10.000	9.98%	8.810	8.79%
		甲基丙烯酸甲酯					4.000	3.99%				
		N-丁氧基甲基丙烯酞胺	0.600	0.60%	0.600	0.60%	0.600	0.60%	0.600	0.60%	0.530	0.53%
		N-羟甲基丙烯酞胺										
滴加槽 2	自由基引/发剂	丙烯酞胺										
		1%过氧化氨水	0.900	0.90%	0.900	0.90%	0.900	0.90%	0.900	0.90%	0.900	0.90%
滴加槽 3	还原剂	1%异抗坏血酸钠水溶液	1.200	1.20%	1.200	1.20%	1.200	1.20%	1.200	1.20%	1.200	1.20%
		离子交换水	25.750	25.70%	25.750	25.70%	25.750	25.70%	25.930	25.88%	30.340	30.28%
		二甲基乙醇胺	0.050	0.05%	0.050	0.05%	0.050	0.05%	0.050	0.05%	0.050	0.05%
		正丁醇	5.300	5.29%	5.300	5.29%	5.300	5.29%	5.300	5.29%	5.300	5.29%
		乙二醇单丁醚	4.000	3.99%	4.000	3.99%	4.000	3.99%	4.000	3.99%	4.000	3.99%
	酚树脂 (D)	三官能			0.040	0.04%	0.040	0.04%	0.004	0.00%	0.300	0.30%
		碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-1) 溶液	0.100	0.10%								
		碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-2) 溶液									2.700	2.69%
		碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-3) 溶液									3.000	2.99%
		碱甲阶酚醛化酚醛清漆型酚树脂 (D-4) 溶液	0.300	0.30%	0.360	0.36%	0.360	0.36%	0.036	0.04%		
合计			100.200	100.00%	100.200	100.00%	100.200	100.00%	100.020	99.82%	103.000	102.79%
不挥发成分			19.9%		19.9%		19.9%		19.7%		19.4%	
酞树脂含量			1.0%		1.0%		1.4%		0.1%		15.0%	
三官能酚含有比率			25%		10%		10%		10%		5%	
二官能酚含有比率			75%		90%		90%		90%		95%	

[0194]

表 2-3

			实施例 11		实施例 12		实施例 13		实施例 14		实施例 15	
			水性涂料 (11)	%	水性涂料 (12)	%	水性涂料 (13)	%	水性涂料 (14)	%	水性涂料 (15)	%
反应容器	丙烯酸系共聚物 (A)	丙烯酸系共聚物 (A-1) 水溶液	30.000	29.99%	29.690	28.83%	28.920	28.63%	27.400	26.86%	30.000	29.94%
		丙烯酸系共聚物 (A-2) 水溶液										
		丙烯酸系共聚物 (A-3) 水溶液										
		离子交换水	18.000	18.00%	18.000	17.48%	18.000	17.82%	18.000	17.65%	18.000	17.96%
		苯乙烯	4.000	4.00%	3.960	3.84%	3.860	3.82%	3.650	3.58%	4.000	3.99%
滴加槽 1	单体 (B1)—— 酞酸系单体	丙烯酸乙酯	10.000	10.00%	9.900	9.61%	9.640	9.54%	9.130	8.95%	10.000	9.98%
		甲基丙烯酸甲酯										
		N-丁氧基甲基丙烯酞胺	0.600	0.60%	0.590	0.57%	0.580	0.57%	0.550	0.54%	0.200	0.20%
		N-羟甲基丙烯酞胺									0.200	0.20%
		丙烯酞胺									0.200	0.20%
滴加槽 2	自由基引发剂	1%过氧化氢水	0.900	0.90%	0.900	0.87%	0.900	0.89%	0.900	0.88%	0.900	0.90%
滴加槽 3	还原剂	1%异抗坏血酸钠水溶液	1.200	1.20%	1.200	1.17%	1.200	1.19%	1.200	1.18%	1.200	1.20%
		离子交换水	26.210	26.20%	25.910	25.16%	26.550	26.29%	27.820	27.27%	25.750	25.70%
		二甲基乙醇胺	0.050	0.05%	0.050	0.05%	0.050	0.05%	0.050	0.05%	0.050	0.05%
		正丁醇	5.300	5.30%	5.300	5.15%	5.300	5.25%	5.300	5.20%	5.300	5.29%
		乙二醇单丁醚	4.000	4.00%	4.000	3.88%	4.000	3.96%	4.000	3.92%	4.000	3.99%
酚树脂 (D)	三官能 二官能	碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-1) 溶液	0.020	0.02%	0.100	0.10%	0.200	0.20%	0.200	0.20%	0.040	0.04%
		碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-2) 溶液										
		碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-3) 溶液										
		碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-4) 溶液	0.180	0.18%	0.900	0.87%	1.800	1.78%	3.800	3.73%	0.360	0.36%
		碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-4) 溶液	100.460	100.44%	100.500	97.57%	101.000	100.00%	102.000	100.00%	100.200	100.00%
		合计	19.7%		19.9%		19.8%		19.6%		19.9%	
		不挥发成分	0.5%		2.5%		5.0%		10.0%		1.0%	
	酚树脂组成	酚树脂含量	10%		10%		10%		5%		10%	
		三官能酚含有比率	90%		90%		90%		95%		90%	
		二官能酚含有比率										

[0195] [实施例16]

[0196] 向具备搅拌机、温度计、回流冷却管、滴加槽及氮气导入管的反应容器中投入18份

的离子交换水,在氮气环境下,一边进行搅拌一边加热至50℃为止。

[0197] 另外,使用30份的合成例1中所获得的丙烯酸系共聚物(A-1)水溶液将4份的苯乙烯、10份的丙烯酸乙酯及0.6份的N-丁氧基甲基丙烯酰胺的混合物乳化并投入至滴加槽1中。另外,向滴加槽2中投入0.9份的1%过氧化氢水,向滴加槽3中投入1.2份的1%异抗坏血酸钠水溶液。一边进行搅拌并将反应容器内的温度保持为50℃,一边历时3小时自各个滴加槽滴加,并进行乳化聚合,由此获得理论玻璃化转变温度为26℃的聚合物乳液。

[0198] 其后,添加25.75份的离子交换水、5.3份的正丁醇、4份的乙二醇单丁醚、0.05份的二甲基乙醇胺、0.04份的基于石炭酸的三官能碱甲阶酚醛型酚树脂(D-1)溶液及0.36份的基于对甲酚的二官能碱甲阶酚醛化酚醛清漆型酚树脂(D-4)溶液并进行过滤,由此获得不挥发成分为19.9%的水性涂料(16)。

[0199] [实施例17]

[0200] 在实施例16中,如表3般变更各成分的种类及调配量,除此以外,与实施例16同样地获得水性涂料(17)。

[0201] 将水性涂料(16)及水性涂料(17)的组成示于下述表3中。

[0202]

表 3

			实施例 16		实施例 17	
			水性涂料 (16)		水性涂料 (17)	
			份	%	份	%
反应容器		离子交换水	18.000	17.96%	18.000	17.96%
滴加槽 1	单体 (B1)	苯乙烯	4.000	3.99%		
		丙烯酸乙酯	10.000	9.98%	10.000	9.98%
		甲基丙烯酸甲酯			4.000	3.99%
		N-丁氧基甲基丙烯酸酰胺	0.600	0.60%	0.600	0.60%
		丙烯酸系共聚物 (A)	30.000	29.94%		
滴加槽 2	自由基引发剂					
滴加槽 3	还原剂	丙烯酸系共聚物 (A-1)			30.000	29.94%
		丙烯酸系共聚物 (A-3)				
		1%过氧化氢水	0.900	0.90%	0.900	0.90%
		1%异抗坏血酸钠水溶液	1.200	1.20%	1.200	1.20%
		离子交换水	25.750	25.70%	25.750	25.70%
		二甲基乙醇胺	0.050	0.05%	0.050	0.05%
		正丁醇	5.300	5.29%	5.300	5.29%
	酚树脂 (D)	乙二醇单丁醚	4.000	3.99%	4.000	3.99%
		碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-1) 溶液	0.040	0.04%	0.040	0.04%
		碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-2) 溶液				
		碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-3) 溶液				
		碱甲阶酚醛化酚醛清漆型酚树脂 (D-4) 溶液	0.360	0.36%	0.360	0.36%
	合计	100.200	100.00%	100.200	100.00%	
	酚树脂组成	不挥发成分	19.9%		19.9%	
酚树脂含量		1.0%		1.0%		
三官能酚含有比率		10%		10%		
二官能酚含有比率		90%		90%		

[0203] [比较例1~比较例2]

[0204] 在实施例1中,如表4般变更各成分的种类及调配量,除此以外,与实施例1同样地

获得水性涂料(18)及水性涂料(19)。

[0205] 将水性涂料(18)及水性涂料(19)的组成示于下述表4中。

[0206]

表 4

			比较例 1		比较例 2	
			水性涂料 (18)	%	水性涂料 (19)	%
反应容器	丙烯酸系共聚物 (A)	丙烯酸系共聚物 (A-1) 水溶液	30.000	29.94%	24.350	23.42%
		丙烯酸系共聚物 (A-2) 水溶液				
		丙烯酸系共聚物 (A-3) 水溶液				
滴加槽 1	单体 (B1) —— 酰胺系单体	离子交换水	18.000	17.96%	18.000	17.31%
		苯乙烯	4.000	3.99%	3.520	3.39%
		丙烯酸乙酯	10.000	9.98%	8.810	8.47%
		甲基丙烯酸甲酯				
		N-丁氧基甲基丙烯酰胺	0.600	0.60%	0.530	0.51%
		N-羟甲基丙烯酰胺				
		丙烯酰胺				
		1%过氧化氢水	0.900	0.90%	0.900	0.87%
		1%异抗坏血酸钠水溶液	1.200	1.20%	1.200	1.15%
		离子交换水	25.750	25.70%	27.820	26.76%
滴加槽 2 滴加槽 3	自由基引发剂 还原剂	二甲基乙醇胺	0.050	0.05%	0.050	0.05%
		正丁醇	5.300	5.29%	5.300	5.10%
		乙二醇单丁醚	4.000	3.99%	4.000	3.85%
		碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-1) 溶液	0.400	0.40%		
		碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-2) 溶液				
		碱甲阶酚醛型酚树脂 (D-3) 溶液				
		碱甲阶酚醛化酚醛清漆型酚树脂 (D-4) 溶液			9.500	9.14%
		合计	100.20	100.00%	103.980	100.00%
		不挥发成分	19.9%		20.9%	
		酚树脂含量	1.0%		21.8%	
		三官能酚含有比率	100%		0%	
		二官能酚含有比率	0%		100%	

[0207] [涂膜的评价]

[0208] 将所获得的水性涂料以涂膜的厚度成为 $5\mu\text{m}$ 的方式涂装于厚度 0.26mm 的铝板上，使用气体烘箱来实施下述2水准的烧结，从而获得试验面板。

[0209] 标准条件：在环境温度 200°C 下烧结2分钟

[0210] 高温条件：在环境温度 250°C 下烧结2分钟

[0211] 对所获得的试验面板进行下述评价。

[0212] <涂膜着色>

[0213] 通过目视对利用标准条件、高温条件各条件下的烧结而获得的试验面板的涂膜的着色状态(黄变状态)进行评价。

[0214] A:完全无着色,无色透明(良好)

[0215] B:虽确认到稍稍着色,但实用上无问题(可使用)

[0216] C:观察到显着着色(黄变),实用上存在问题(无法实用)

[0217] <加工性>

[0218] 以宽度 30mm ·纵 50mm 的大小准备在标准条件下烧结而得的试验面板。继而,如图3(a)般,将试验面板1的涂膜设为外侧,在纵长度 30mm 的位置增添直径 3mm 的圆棒2。然后,如图3(b)般,沿圆棒2将试验面板2折两折而制作宽度 30mm ·纵约 30mm 的试验片3。将两片厚度 0.26mm 的铝板(省略)夹入于所述经折两折的试验片3之间,如图3(c)般,使宽度 15cm ×高度 5cm ×深度 5cm 的长方体状的 1kg 的重物4自高度 40cm 落下至试验片3的折曲部,从而完全折曲。

[0219] 继而,使试验片3的折曲部浸渍于浓度1%的食盐水中。继而,以 $6.0\text{V} \times 4\text{秒}$ 对试验片3的未浸渍于食盐水中的平面部的金属部分与食盐水之间通电,并测定此时的电流值。

[0220] 在欠缺涂膜的加工性的情况下,折曲加工部的涂膜产生裂纹,基底的金属板露出而导电性提高,因此电流值变高。

[0221] A+:未达 5mA (非常良好)

[0222] A: 5mA 以上、未达 10mA (良好)

[0223] B: 10mA 以上、未达 20mA (可使用)

[0224] C: 20mA 以上(不良)

[0225] <凝胶分率>

[0226] 以宽度 15cm ·长度 15cm 的大小准备在标准条件下烧结而得的试验面板。继而,将试验面板在以 80°C 进行了回流的甲基乙基酮(Methyl Ethyl Ketone, MEK)中浸渍60分钟,根据浸渍前后的试验面板的重量变化来算出凝胶分率。

[0227] A: 95% 以上(良好)

[0228] B: 90% 以上、未达 95% (可使用)

[0229] C:未达 90% (无法实用)

[0230] <耐蒸煮性>

[0231] 在将于标准条件下烧结而得的试验面板浸渍于水中的状态下,利用蒸煮锅进行 125°C -30分钟蒸煮处理,通过目视来评价蒸煮处理后的涂膜的表面状态。

[0232] A:与蒸煮处理前的涂膜无变化(良好)

[0233] B:虽观察到稍微白化,但实用上无问题(可使用)

[0234] C:观察到显着白化或起泡,实用上存在问题(无法实用)

[0235] <耐腐蚀性>

[0236] 将在标准条件下烧结而得的试验面板浸渍于溶解有3%的氯化钠、3%的苹果酸的水溶液中,目视评价在37℃下经过两周后的涂膜的表面状态。

[0237] A:无腐蚀,与浸渍前的涂膜无变化(良好)

[0238] B:根据浸渍前的涂膜,观察到略微变化,但未腐蚀且实用上无问题(可使用)

[0239] C:在涂膜上观察到显着腐蚀,实用上存在问题(无法实用)

[0240] <卫生性>

[0241] 以宽度15cm・长度15cm的大小准备在标准条件下烧结而得的试验面板。在将试验面板浸渍于225mL的离子交换水中的状态下,利用蒸煮锅进行125℃-30分钟蒸煮处理。使用“TOC-L CPH”(岛津制作所公司制造)对蒸煮处理后的水进行分析,并测定全部有机碳(Total Oxygen Carbon,TOC)量。再者,所谓TOC量是指以有机物中的碳量表示存在于水中的有机物的总量者。

[0242] A+:未滿1ppm(非常良好)

[0243] A:1ppm以上、未滿2ppm(良好)

[0244] B:2ppm以上、未滿5ppm(可使用)

[0245] C:5ppm以上(不良)

[0246] 将水性涂料(1)~水性涂料(18)的评价结果示于下述表5中。

[0247] 如表5所示般,关于单独使用三官能酚树脂(D3)作为酚树脂(D)的比较例1的水性涂料及单独使用二官能酚树脂(D2)作为酚树脂(D)并为了弥补硬化性不足而调配了大量的二官能酚树脂(D2)的比较例2的水性涂料,观察到高温加热时的着色。

[0248] 关于将作为酚树脂(D)的二官能酚树脂(D2)与三官能酚树脂(D3)以质量比((D2)/(D3))成为95/5~40/60的范围内的方式组合的实施例1~实施例16的水性涂料,在高温加热时,着色也得到抑制,并显示出在加工性、耐蒸煮性、耐腐蚀性、卫生性的方面也优异。

[0249] 表5

[0250]

	实施例																	比较例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	1	2
涂膜着色(通常)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
涂膜着色(高温)	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B	A	A	B	B	A	A	A	C	C
加工性	A	A+	A+	A	A	A	A+	A+	A+	B	A+	B	B	B	A	A+	A+	A	C
凝胶分率	A	A	B	A	A	B	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐蒸煮性	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐腐蚀性	A	A	B	A	B	B	A	B	B	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A
卫生性	A+	A+	A	A+	A	A	A	A+	B	B	A	A	B	B	A	A+	A+	A+	C



图1

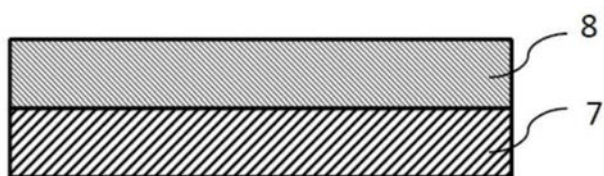


图2

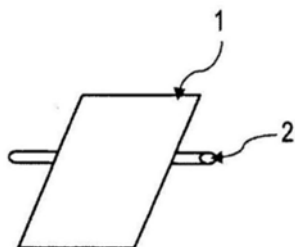


图3 (a)

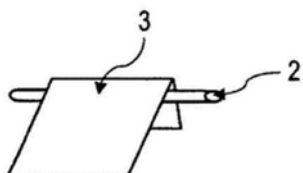


图3 (b)

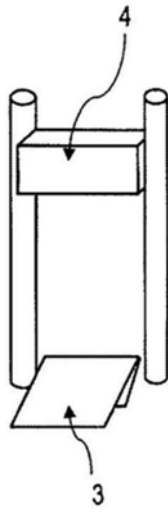


图3(c)