

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09D163/00
C09D179/00 C08G 59/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00808283.9

[43] 公开日 2002 年 6 月 12 日

[11] 公开号 CN 1353745A

[22] 申请日 2000.5.30 [21] 申请号 00808283.9 [30] 优先权 [32] 1999.6.2 [33] EP [31] 99201776.4 [86] 国际申请 PCT/EP00/05007 2000.5.30 [87] 国际公布 WO00/75249 英 2000.12.14 [85] 进入国家阶段日期 2001.11.30 [71] 申请人 国际壳牌研究有限公司 地址 荷兰海牙 [72] 发明人 A·A·布罗奎斯 P·G·科吉曼斯 J·范奥格卓普	[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事 务所 代理人 王 杰 权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 0 页
---	--

[54] 发明名称 水性卫生罐涂料组合物

[57] 摘要

水性卫生罐涂料组合物,其得自于(a)一种环氧树脂,衍生自酚衍生物和表氯醇,它通过与胺、胺加合物或氨反应转化为含有 NH₂ 的阳离子形式,通过加入有机酸随后转化为相应的氨盐,(b)一种作为固化剂的酚-三聚氰胺树脂,(c)一种聚脲树脂,其数均分子量 Mn 为至少 500,和(d)水,含有少量的有机溶剂。其上涂布有所述的水性卫生罐涂料组合物的涂覆锡板卷材和涂覆罐(由涂覆锡板卷材得到)。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、水性卫生罐涂料组合物，其由下列物质得到：

(a) 一种环氧树脂，衍生自酚衍生物和表氯醇，它通过与胺、胺加合物或氨反应转化为含有 NH_2 阳离子形式，通过加入有机酸随后转化为相应的氨盐，

(b) 一种作为固化剂的酚-三聚氰胺树脂，

(c) 一种聚酮树脂，其数均分子量 M_n 为至少 500，和

(d) 水，含有少量的有机溶剂。

2、根据权利要求 1 的水性卫生罐涂料组合物，其中原料环氧树脂和仲胺的当量比在 0.9:1 至 1.1:1 的范围内，其中酚-三聚氰胺 (b) 和环氧树脂 (a) 的重量比为 10:90 至 35:65，其中聚酮树脂和伯胺基团的当量重量是化学计量的。

3、根据权利要求 1 的水性卫生罐涂料组合物，其至少包含

(a) 一种衍生自双酚和表氯醇的环氧树脂，在室温它是固体，熔程在 100 至 150℃ 的范围内，羟基含量为 3400 至 4000mmol/kg 优选 3400 至 3800mmol/kg，环氧基团含量 (EGC) 为 800 至 250mmol/kg，环氧摩尔质量 (EMM) 在 1290 至 3200g 的范围内，它通过与胺、胺加合物或氨反应转化为含有 NH_2 阳离子形式，通过加入有机酸随后转化为相应的氨盐，

(b) 一种作为固化剂的酚-三聚氰胺树脂，

(c) 一种聚酮树脂，其数均分子量 M_n 在 500 至 10000 的范围内，
和

(d) 水，含有比例至多 25 重量%的有机溶剂。

4、根据权利要求 1-3 的水性卫生罐涂料组合物，其中组分 (c) 具有 1500 至 2500 的数均分子量。

5、根据权利要求 1-4 的水性卫生罐涂料组合物，其中用乳酸增溶转化的环氧树脂。

6、根据权利要求 1-5 的水性卫生罐涂料组合物，其中使用酚醛树

脂 A 型的酚/三聚氰胺树脂, 在碱性反应条件下酚或取代酚与摩尔过量的三聚氰胺可反应得到。

7、根据权利要求 1 的水性卫生罐涂料组合物, 其中组分(a)是由 EGC 在 250 至 650 的范围内、EMM 在 1700 至 3100 的范围内、熔程在 100 至 115℃ 的范围内的固体环氧树脂, 与胺或胺加合物衍生得到的。

8、涂覆的锡板卷材, 可用喷涂或辊涂涂布根据权利要求 1-7 的水性卫生罐涂料组合物得到。

9、用于灭菌的食品或饮料的涂覆罐, 由根据权利要求 8 的涂覆的锡板卷材得到。

10、根据权利要求 1-7 的水性卫生罐涂料组合物的制备方法, 其包括:

(i) 环氧树脂与胺、胺加合物或氨反应以形成含有阴离子 NH_2 的环氧树脂,

(ii) 含有阴离子 NH_2 的环氧树脂与水中的有机酸反应以形成溶于水或分散于水的树脂,

(iii) 向溶于水或分散于水的树脂中加入酚-三聚氰胺固化剂树脂和聚酮树脂。

说明书

水性卫生罐涂料组合物

本发明涉及水性卫生罐涂料组合物、用它们制备的涂覆罐及它们的制备方法。

更具体地本发明涉及水溶性罐涂料组合物，其得自于环氧树脂和作为固化剂的酚-或三聚氰胺-甲醛树脂的混合物。

很长时间以来人们已知道由这种混合物得到的涂覆膜具有相当引人注目的被覆性能，如良好的耐化学性、良好的粘合性和耐腐蚀性。

由如 EP 0511223A1; US 4,758,638A; US 4,722,982A; JP 63142068A; JP 6109737A 中可知道用于食品和饮料的包含这些混合物的罐涂料组合物，这些专利公开了基于有机溶剂的罐涂料体系，其包含 30 至 40 重量的树脂固体但在涂布后和/或涂布过程中具有就健康和环境而言为主要缺点的大量溶剂的蒸发。另一方面在如 EP 0116225B1; EP 0367493B1; US 5,387,625A; US 4,021,396A; US 4,308,185A; US 4,212,781; US 4,302,373; US 4,413,015; US 4,683,273A; US 4,897,434A; EP 0054290B1; EP 0006334B1 中公开了水性罐涂料体系，其包含引入有预聚物的环氧树脂组分，该预聚物带有如羧基的官能团且衍生自环氧树脂以外的如丙烯酸或甲基丙烯酸和这些酸的酯及其它乙烯基共聚单体如苯乙烯。

在涂料组合物中用胺中和预共聚物中剩余的羧基以形成溶于水或分散于水的预共聚物。然而所述水性涂料组合物的主要的缺点是由于它们差的耐消毒性不适于用作食品罐的内部涂料。

由如 W T Raudenbusch, A Noordam, W J van Westrenen, FATIPEC 1988 (Aachen) 中可知道已尝试了通过用氨基酸改性环氧树脂开发用于罐漆的水性粘合剂。

由于环境和健康机构（健康/环境友好系统（health/environment friendly system））的日益增加的压力，应该理解对于水性罐涂料体

系而言，提供具有预先由环氧/酚三聚氰氨树脂体系（高性能树脂）得到的涂覆膜性能与良好的耐毒性相结合的良好混合物（且它在固化过程中或固化后不产生大量的溶剂，不释放含低分子有毒环氧的化合物）仍有逐渐增加的需求。

因此本发明的目的是提供所述的水性卫生罐涂料组合物，即用于食品或饮料罐的水性罐涂料组合物，它必须具有耐消毒性。

本发明的另一个目的是提供一种制备所述的水性涂料组合物的方法。

作为广泛研究和实验的结果，令人惊奇地发现了能达到所述的目的的水性卫生罐涂料组合物。

因此本发明涉及得自至少如下几种物质的水性卫生罐涂料组合物

- (a) 一种环氧树脂，衍生自酚衍生物如四苯基乙烷或对叔丁基酚、双酚和表氯醇，其通过与胺、胺加合物或氨反应转化为含有 NH_2 的阳离子形式，通过加入有机酸随后转化为相应的氨盐，
- (b) 一种酚-三聚氰胺树脂，
- (c) 一种聚酮树脂，其数均分子量 M_n 为至少 500，和
- (d) 水，含有少量的有机溶剂。

优选地本发明涉及水性卫生罐涂料组合物其中初始环氧树脂和仲胺的当量比在 0.9:1 至 1.1:1 的范围内，更优选地尽可能接近 1:1，其中酚-三聚氰胺 (b) 和环氧树脂 (a) 的重量比为 10:90 至 35:65；且其中聚酮树脂和伯胺基团的当量重量，即用一个伯胺基团形成一个吡咯环所需的聚酮的量，是化学计量的；且其中加入的有机酸的量足以使阳离子树脂溶于水（含有共溶剂）或可分散于水以得到稳定的组合物。

更优选地本发明涉及水性卫生罐涂料组合物，其包含至少

- (a) 一种衍生自双酚和表氯醇的环氧树脂，在室温它是固体，熔程在 100 至 150℃ 的范围内，羟基含量为 3400 至 4000mmol/kg 且优选 3400 至 3800mmol/kg，环氧基团含量 (EGC) 为 800 至 250mmol/kg，环氧摩尔质量 (EMM) 在 1290 至 3200g 的范围内，其通过与胺、胺加合物或

氨反应转化为含有 NH_2 的阳离子形式, 通过加入有机酸随后转化为相应的氨盐,

(b) 一种酚-三聚氰胺树脂,

(c) 一种聚酮树脂, 其平均分子量 M_n 的数值在 500 至 10,000 的范围内, 和

(d) 水, 含有少量的有机溶剂。

说明书和权利要求中所用的术语“水性卫生罐涂料组合物”, 意指罐涂料组合物, 其可溶于水或可分散于水中、能成功地用于装有食品或饮料的罐, 包装后它必须是无菌的。

术语“少量有机溶剂”意指相对于含水溶剂的重量, 有机溶剂至多为 25 重量%, 优选至多为 15 重量%的比例。

此类有机溶剂可选自 2-丁氧乙醇-1、丁醇、乙醇、丙醇、乙二醇单甲醚、异丙醇、丙二醇、单甲醚、丁基 CELLOSOLVE 溶剂、丁基 CARBITOL 溶剂和它们的混合物 (CELLOSOLVE 和 CARBITOL 是商标)。优选使用 2-丁氧乙醇-1。

应该理解在环氧树脂反应产物 (a) 中必须存在至少一个伯胺基。优选地环氧反应产物不含有仲氨基 (secondary nitrogen group), 最优选地在环氧产物 (a) 中大部分氨基是伯胺基。

应该理解所用胺源的量必须至少为足以使树脂阳离子化、从而用有机酸中和后可溶于水或可分散于水, 并使得加入组分 (c) 后所有引入的氨基参与在固化涂覆膜中形成吡咯环。

本发明的水性卫生罐涂料组合物优选包含组分 (c), 其数均分子量为 1000 至 4000。

更优选地所述组分 (c) 的数均分子量在 1200 至 3000 的范围内, 更优选在 1500 至 2500 的范围内。

本发明的优选的水性卫生罐涂料组合物有如下特点: 环氧树脂和仲胺的当量比为 0.95:1 至 1.05:1 更优选地尽可能接近 1:1, 组分 (a) 和 (b) 的重量比在 28:75 至 32:68 的范围内, 组分 (c) 和氨或胺的摩尔比在 1:1 至 1:2 的范围内。

相对低分子量的羧酸可作为有机酸用于使转化的环氧树脂溶解或分散，如甲酸、乙酸、乳酸，其中优选乳酸。

组分(b)优选地使用酚醛树脂 A 型的酚/三聚氰胺树脂，其可得自于在碱性反应条件下酚或取代酚与摩尔过量的三聚氰胺反应可得到。

合适的酚-三聚氰胺树脂商品的代表为 BAKELITE 100;SANTOLINK EP 560;PHENODUR PR 217; PHENODUR PR 401; PHENODUR PR 285; PHENODUR PR 722;EPIKURE DX-200;UCAR CKS-3892;URAVAR FN-1, FB 110, FB 120, FB 190 ,FB 209 树脂(BAKELITE, SANTOLINK, URAVAR , PHENODUR, UCAR 和 EPIKURE 是商标)。

优选地将 PHENODUR PR 217, PHENODUR PR 285 或 EPIKURE DX-200 用作组分(b)。

优选地组分(a)选自于 EGC 在 250 至 650 的范围内、EMM 在 1700 至 3100 的范围内、熔程在 100 至 115℃ 的范围内的固体环氧树脂，它与胺或胺加合物预反应成含有 NH_2 的阳离子的形式，通过加入有机酸随后转化为相应的氨盐。

更优选地胺选自于包括 2 至 20 个碳原子的脂族二-或多-胺。

优选的是那些具有 2 至 12 个氨基，其中至少一个是伯胺基的胺，更优选的是那些具有 2 至 6 个碳原子的胺。更优选地，胺具有至少两个伯胺基。

一般来说，那些与环氧树脂反应后仍然能够容易地与聚酮反应形成吡咯环的胺是适用的。更具体地通过原料胺与酮加合物形成这些胺，其中酮如丙酮、甲基·异丁基酮、甲基丙基酮、其中优选甲基·异丁基酮。

能使用的原料胺可选自于二亚烷基三胺（如二亚乙基三胺、N,N-二甲基二亚丙基三胺、亚乙基亚丙基三胺、二亚丙基三胺）或三亚烷基四胺（如三亚乙基四胺、N,N'-双（3-氨丙基）-亚乙基二胺），N-乙基-1,2 乙烷二胺，N-甲基-1,3-丙烷二胺、N-环己基-1,3-丙烷二胺、2[(2-氨乙基)氨基]乙醇、1-哌嗪乙烷胺、N(2-氨乙基)-1,3-丙烷二胺、N(3-氨丙基)-1,3-丙烷二胺、N,N"-1,2-乙烷二基双-(1,3-

丙烷二胺，N'-（3-氯丙基），N,N-二甲基-1,3-丙烷二胺。

应该理解，如果需要，单仲胺可用作最初制备的原料环氧树脂的胺衍生物中剩余环氧基团的封端剂。此类封端剂可选自于二乙基胺、二甲基胺或其它的单仲胺。

应该理解，涂覆的锡板卷材（用喷涂或辊涂的方法涂布前述的水性涂料组合物可得到）和用于灭菌的食品或饮料的涂覆卫生罐（由涂覆的锡板卷材得到）形成本发明的其它方面。

已发现只有原料环氧树脂与胺、胺加合物或氨发生预反应，才能得到含水罐涂料组合物的引人注目的性能。

因此水性卫生罐涂料组合物的制备方法形成本发明的另一个方面，其包括：

（i）环氧树脂与胺、胺加合物或氨反应以形成含有阳离子 NH_2^+ 的环氧树脂，

（ii）含有阳离子 NH_2^+ 的环氧树脂与水中的有机酸反应以形成可溶于水或可分散于水的树脂，

（iii）向可溶于水或可分散于水的树脂中加入酚-三聚氰胺树脂和聚酯树脂。

通过如下实施例说明本发明，然而实施方案并不限制本发明的范围。

在这些实施例中应用如下的评测方法。

涂布和烘烤：用绕线棒刮涂器#3 将所有涂料涂布到锡板基材（E2 型）上。于 200°C 烘烤膜 10 分钟。

干膜厚度：国际标准（ISO）2808-1974/2178-1982。

耐溶剂性：用 MEK 浸渍一片棉绒，以 2kg 的力在涂料上手动摩擦棉绒。

测定将膜磨掉至裸露出金属所需的来回摩擦（double rub）的次数。将耐 MEK 大于 100 的膜看作非常好地固化，而耐 MEK 低于 10 表明了低固化。

柔韧性：楔形弯曲试验；将 $100\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的涂布面板绕着 6mm 的圆柱轴弯曲。这样形成的折叠面板然后在一装置（楔形弯曲试验

机)上受到冲击(4.5Nm 或 45 Kg. cm)形成楔形曲面,一端扁平另一端直径为 6mm。冲击前要将弯曲面板放置成使面板 0mm 弯曲的冲击点距离面板边缘约 2mm。这便于更加准确地测定零点。将面板浸入酸性硫酸铜溶液中。通过测定由冲击引起的连续的破坏评定柔韧性。破坏的定量:

- a)连续破坏达到 20mm。其后没有或只有孤立的破坏区域。符号: WB=20。
- b)连续破坏达到 20mm,交替的破坏或未破坏的部分达到 35mm 其后没有或只有孤立的破坏。符号: WB=20 (35)。
- c)大量的局部破坏,但没有达到 25mm 的连续破坏。符号: WB=(25)。

耐消毒性: 于 130℃ 将涂覆的面板浸入试剂中 90 分钟。典型的试剂是自来水, 0.5, 1% 和 2% 的乳酸溶液。巴氏杀菌后通过观察将它们与标准比较来评估面板。评估范围从 0 到 +5 (0=非常严重地发白; 5=不发白)。

实施例 1

(a) 将 61.9 份的 EPIKOTE 1007 (EPIKOTE 是商标) 和 70 份的甲基·异丁基酮 (MIBK) 加入装配有搅拌器、热电偶和回流冷凝器的玻璃反应器中。将混合物加热到 60℃ 并搅拌直至 EPIKONE 完全溶解于甲基·异丁基酮。然后加入 8.1 份 EPIKURE H1 (二亚乙基三胺 (DETA) 和 MIBK 的加合物的商标), 并将混合物加热到回流温度, 搅拌三小时。将混合物冷却至 50℃ 并加入 30 份的 2-丁氧基乙醇-1。通过蒸馏除去甲基·异丁基酮, 留下 70% 的阳离子环氧粘合剂在 2-丁氧乙醇-1 中的溶液。

(b) 将 100 份步骤 (a) 所得的树脂加入装配有搅拌器、热电偶和回流冷凝器的玻璃反应器中并加热到 65℃。然后在一个小时内缓慢地逐渐加入 6.1 份的乳酸 (水中 90% 的固体) 和 50 份的软化水。这样得到阳离子环氧粘合剂在水中的稳定溶液。

(c) 使溶液冷却到室温后在搅拌状态下加入 40.8 份的 PHENODUR PR

217(丁醇中 65%的固体), 随后加入 11.2 份的 Mn=1950 的聚酮树脂直至形成均匀乳液。然后加入大约 160g 的软化水得到 62%的固含量和约 1 Poise 的粘度。

对比例 A, B, C 的制备

对比例 A:

将 100 份 70%的阳离子环氧树脂加热到 65℃。然后立即加入 6.1 份的乳酸(水中 90%固体)。均化后在一个小时内逐渐加入 50 份软化水。冷却到室温后加入 40.8 份的 PHENODUR PR 217(丁醇中 65%固体)。最后均化后加入软化水直至达到约 1Poise 的粘度。这需要大约 135g。

对比例 B:

将 100 份 70%的阳离子环氧树脂加热到 65℃。然后立即加入 6.1 份的乳酸(水中 90%固体)。均化后在一个小时内逐渐加入 50 份软化水。冷却到室温后加入 11.2 份的 Mn=1950 的聚酮树脂。最后均化后加入软化水直至达到约 1 Poise 的粘度。这需要大约 110g。

对比例 C:

向 70 份 EPIKOTE 1007 树脂中加入 173 份由丙二醇单甲醚(MePROX)和 Shell Solvent A(SSA)以 2/1 的比率混合的溶剂。将混合物加热到 50℃, 保持此温度直至均化。冷却到室温后加入 43.8 份的 PHENODUR PR 217(丁醇中 65%固体)和 3.5 份 10%的磷酸的 MePROX 溶液。

表 1. 漆组成

漆号	实施例 1	对比例 A	对比例 B	对比例 C
EPIKOTE 1007 (29%在 MePROX/SSA 中)	—	—	—	243
阳离子环氧粘合剂实施例 1 (70%在 2-丁氧乙醇中)	100	100	100	—
PHENODUR PR 217 (65%在丁醇中)	40.8	40.8	—	43.8
聚酮树脂	11.2	—	11.2	—
乳酸 (90%在水中)	6.1	6.1	6.1	—
H ₃ PO ₄ (10%在 MePROX 中)	—	—	—	3.5
软化水	210	185	160	—

表 2. 配方细节

漆	实施例 1	对比例 A	对比例 B	对比例 C
粘度 (Poise)	~ 1	~ 1	~ 1	~ 1
中和度	0.67	0.67	0.67	—
EPIKOTE/PF* (m/m)	—	—	—	70/28.5
阳离子环氧粘合剂/ PF* (m/m)	70/28.5	70/28.5	—	—
NH ₂ /聚酮 (当量比) **	1/1	—	1/1	—
有机溶剂 (%m)	13	15	13	65
水 (%m)	57	56	58	0

* PF= 酚-三聚氰胺

**用 NH₂ 基形成一个吡咯环所需的聚酮的量。

表 3. 膜的性能*

漆	实施例 1	对比例 A	对比例 B	对比例 C
耐溶剂性**	> 50	> 50	20-30	> 50
柔韧性**	20-35	25-35	40-55	20-35
耐消毒性**				
-水	5	4	2	5
-乳酸 2%	5	0	0	5

*用绕线棒刮涂器#3 将所有的涂料涂布在锡板基材 (E2 型) 上。于 200℃ 烘烤膜 10 分钟。膜的干膜厚度为约 5-8 μm (根据国际标准 2808-1974/2178-1982 测定)。

**参看附录 1 评测方法的描述。

实施例 2

将 615 份的环氧-DPP-酚醛清漆树脂和 352 份的壬基酚加入装配有锚式搅拌器、热电偶和回流冷凝器的玻璃反应器中。加热混合物至 140

℃，在大约 90℃ 时形成均匀的熔化物。然后加入 0.48 份的四甲基氯化铵（水中 50% 固体）。于 140℃ 保持物质约 1-2 小时。然后稍微冷却后加入 483.02 份的 2-丁氧基乙醇得到 66.7% m/m 的溶液。通过加热到约 90℃ 用 708 份的 EPIKOTE 1001 树脂和 634.5 份的 2-丁氧乙醇均化所得到的树脂。冷却到 25℃ 后，加入 408 份的氨（水中 25% 的固体）和 772.5 份的四氢呋喃和乙醇（4/1）的混合溶剂以得到澄清均匀的产物。然后使物质的温度逐渐增加到约 60℃，在此温度保持约 6 小时。随后尽可能快地使温度升到 120℃，通过蒸馏和冲氮除去物质中过量的氨和溶剂。这样形成 60% 的环氧/ NH_3 加合物在 2-丁氧乙醇中的溶液。

室温下向 100 份的环氧/ NH_3 加合物（2-丁氧乙醇中 60% 的固体）中加入 6.4 份的乳酸（水中 90% 的固体）、37.6 份的 PHENODUR 树脂（丁醇中 65% 的固体）和 6.7 份的 Mn=2100 的聚酮树脂。当均化时用水稀释混合物直至达到约 1 Poise 的粘度。这需要约 180g。

对比例 D 的制备

室温下向 100 份的环氧/ NH_3 加合物（2-丁氧乙醇中 60% 的固体）中加入 6.4 份的乳酸（水中 90% 的固体）和 37.6 份的 PHENODUR PR 217 树脂（丁醇中 65% 的固体）。当均化时用水稀释混合物直至达到约 1 Poise 的粘度。这需要约 160g。

表 4. 漆组成

漆号	实施例 2	对比例 D
环氧- NH_3 加合物（60% 在 2-丁氧乙醇中）	100	100
PHENODUR PR 217 （65% 在丁醇中）	37.6	37.6
聚酮树脂	6.7	—
乳酸（90% 在水中）	6.4	6.4
软化水	180	160

表 5 配方细节

漆	实施例 2	对比例 D
粘度 (Poise)	~ 1	~ 1
中和度	0.67	0.67
环氧-NH ₃ 加合物/PF* (m/m)	70/28.5	70/28.5
NH ₂ /聚酮 (当量比) **	1/1	-
有机溶剂 (%m)	16	17
水 (%m)	55	53

* PF = 酚 - 三聚氰胺

**参看表 2 的脚注

表 6 膜的性能*

漆	实施例 2	对比例 D
耐溶剂性**	> 50	> 50
柔韧性**	30-35	40-45
耐消毒性**		
-水	5	3
-乳酸 2%	3-4	1

*用绕线棒刮涂器#3 将所有的涂料涂布在锡板基材 (E2 型) 上。于 200℃ 烘烤膜 10 分钟。膜的干膜厚度为约 5-8 μm (根据国际标准 2808-1974/2178-1982 测定)。

**参看附录 1 评定方法的描述。