

Изобретение относится к полимерным покрытиям на основе эпоксидно-фенольных композиций, которые могут быть использованы для покрытий по жести, алюминию и другим металлам, используемым при изготовлении цельноштампованной консервной тары.

Наиболее близкой по технической сущности и достигаемому техническому результату к заявляемой является композиция для покрытий [1], включающая эпоксидиановую смолу, бутоксилированную фенолформальдегидную смолу, алкидно-эпоксидную смолу, ортофосфорную кислоту и органический растворитель.

Известная композиция содержит компоненты в следующем соотношении, мас. %:

Эпоксидиановая смола	40,0-70,0
Бутоксилированная фенолформальдегидная смола	20,0-50,0
Алкидно-эпоксидная смола	9,0-10,0
Ортофосфорная кислота	0,5-0,6
Органический растворитель	Остальное.

Покрытия на основе этой композиции имеют недостаточно высокую коррозионную стойкость, а также характеризуются недостаточной эластичностью и адгезией к металлу, что приводит к значительному экономическому ущербу из-за высокого процента брака при изготовлении цельноштампованной консервной тары.

Объясняется это тем, что в известной композиции происходит самосшивание фенольного компонента - бутоксилированной фенолформальдегидной смолы, а взаимодействие его с эпоксидным компонентом - эпоксидиановой смолой является недостаточным для обеспечения высоких физико-механических свойств покрытия. Из-за частичного разделения фенольного и эпоксидного компонентов на две отдельные фазы в матрице покрытия в процессе поликонденсации снижается его коррозионная стойкость. Недостаточно полная совместимость указанных компонентов в процессе поликонденсации обуславливает также недостаточно высокую эластичность полученного покрытия и его низкую адгезию к металлу после стерилизации.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствования композиции для покрытий, в которой путем использования исходных компонентов в новом соотношении обеспечивается увеличение совместимости эпоксидного и фенольного компонентов композиции и за счет этого достигается повышение коррозионной стойкости покрытия, его эластичности и адгезии к металлу.

Поставленная задача решается тем, что в известной композиции для покрытий, включающей эпоксидиановую смолу, бутоксилированную фенолформальдегидную смолу, алкидно-эпоксидную смолу, ортофосфорную кислоту и органический растворитель, согласно предлагаемому изобретению, новым является то, что в качестве эпоксидиановой смолы композиция

содержит смесь эпоксидиановых смол с молекулярной массой 1600 - 2000 и с молекулярной массой 3000 - 3500 при их соотношении 1 : (0,1 - 1), а в качестве органического растворителя - смесь полярного растворителя с ароматическим растворителем **С₈-С₁₀** в соотношении 1 : (0,5 - 1,2) при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Эпоксидиановая смола	7,0-32,0
Бутоксилированная фенолформальдегидная смола	8,0-65,0
Алкидно-эпоксидная смола	5,0-17,0
Ортофосфорная кислота	0,1-0,3
Органический растворитель	8,0-60,0.

Между совокупностью существенных признаков заявляемого изобретения и достигаемым техническим результатом существует следующая причинно-следственная связь.

Использование в качестве эпоксидиановой смолы смеси эпоксидиановых смол с молекулярной массой 1600 - 2000 и с молекулярной массой 3000 - 3500 при их заявляемом соотношении обеспечивает более широкое молекулярно-массовое распределение эпоксидного компонента, что обуславливает повышение его совместимости с фенольным компонентом композиции при поликонденсации и препятствует их разделению на две отдельные фазы в матрице покрытия. Это приводит к снижению внутренних напряжений в покрытии и, следовательно, обеспечивает повышение его коррозионной стойкости, эластичности и адгезии к металлической поверхности.

Использование в качестве органического растворителя смеси полярного растворителя с ароматическим растворителем **С₈-С₁₀** в заявляемом соотношении также обеспечивает повышение совместимости эпоксидного и фенольного компонентов, что приводит к увеличению доли реакции фенольного компонента с эпоксидным по отношению к реакции самосшивания фенольного компонента. Следовательно, предотвращается процесс разделения эпоксидного и фенольного компонента при сушке покрытия на две фазы, что приводит к повышению коррозионной стойкости покрытия, его эластичности и адгезии к металлу.

Заявляемое соотношение компонентов в композиции при заявляемом соотношении эпоксидиановых смол с молекулярной массой 1600 - 2000 и с молекулярной массой 3000 - 3500 между собой и при заявляемом соотношении полярного и ароматического **С₈-С₁₀** растворителей между собой является оптимальным, что установлено экспериментально, и обеспечивает получение покрытий с наиболее высокими физико-механическими свойствами: коррозионной стойкостью, эластичностью и адгезией к металлической поверхности.

Заявляемую композицию для покрытий изготавливают следующим образом.

В реактор, оборудованный мешалкой, обратным холодильником и рубашкой для обогрева, загружают заявляемое количество смеси полярного растворителя с ароматическим растворителем **C8-C10** при их соотношении 1 : (0,5 - 1,2). Затем загружают заявляемое количество смеси эпоксидиановых смол с молекулярной массой 1600 - 2000 и с молекулярной массой 3000 - 3500 при их заявляемом соотношении. Полученную смесь нагревают до 65 - 75°C при перемешивании. После растворения эпоксидиановых смол в раствор добавляют заявляемые количества бутоксилированной фенолформальдегидной смолы, алкидно-эпоксидной смолы и ортофосфорной кислоты. Полученную смесь перемешивают и разливают в тару.

Приготовленную композицию наносят на листовую металл (белая жель, черная жель, хромированная жель, алюминий и его сплавы) с помощью машин валкового типа. Полученные покрытия отверждают при 185 - 210°C в течение 10 - 12мин.

В качестве эпоксидиановой смолы с молекулярной массой 1600 - 2000 используют смолы **DER 667** (фирма **"Dow Chemicals"**), **Epikot 1007** (фирма **Shell**), **Э05К** (Россия).

В качестве эпоксидиановой смолы с молекулярной массой 3000 - 3500 используют смолы **DER 669** (фирма **Dow Chemicals**), **Epikot 1009** (фирма **Shell**), **Э04КР** (Россия).

В качестве полярного растворителя используют бутилцеллозольв, этилцеллозольв, пропиленгликоль, а в качестве ароматического растворителя **C8-C10** - ксилол, изопропиленгликоль, бутилбензол.

Заявляемая композиция для покрытий может содержать известные добавки для улучшения розлива (например, кремнийорганический олигомер), скользящие добавки (например, окисленный полиэтиленовый воск).

Заявляемая композиция для покрытий изготовлена и испытана в лабораторных условиях.

Примеры исполнения композиций для покрытий представлены в табл.1, а свойства покрытий на основе указанных композиций - в табл.2.

Для изготовления композиций для покрытий по примерам, приведенным в табл.1, использовали:

- эпоксидиановую смолу **DER 667** с молекулярной массой 1600 - 2000;
- эпоксидиановую смолу **DER 669** с молекулярной массой 3000 - 3500;
- бутоксилированную фенолформальдегидную смолу **ФКоФ-4**;

- алкидно-эпоксидную смолу **Э-30**;
- ортофосфорную кислоту;
- этилцеллозольв (ГОСТ 8313 - 88);
- ксилол.

В примерах 1 - 7 изменяли соотношение компонентов в композиции при оптимальном заявляемом соотношении эпоксидиановых смол между собой и оптимальном заявляемом соотношении органических растворителей между собой, при этом в примерах 2 - 6 представлены

композиции с заявляемым соотношением компонентов, а в примерах 1, 7 - композиции с за пределами соотношением компонентов.

В примерах 8 - 11 изменяли соотношение эпоксидиановых смол между собой при оптимальном заявляемом содержании компонентов в композиции.

В примерах 12 - 15 изменяли соотношение органических растворителей между собой при оптимальном заявляемом содержании компонентов в композиции.

В примере 16 приведен состав композиции для покрытий по прототипу.

Изготовленные композиции наносили на листы из жести электролитического лужения ЭЖК-2 толщиной 0,22 - 0,25мм на пилотной установке. Для отверждения покрытия листы нагревали в конвекционной печи с газовым нагревом при температуре 185 - 210°C в течение 10 - 12мин, получая в результате покрытия толщиной 4 - 6мкм.

Полученные покрытия испытывали, определяя следующие свойства:

- коррозионную стойкость, которую оценивали по стойкости покрытия к стерилизации в модельных средах на модельных стаканчиках с коэффициентом вытяжки 0,6; 0,8; 1,0;

- адгезию после стерилизации, баллы;

- прочность покрытия на растяжение, мм.

Для определения стойкости покрытия к стерилизации из образцов с нанесенным покрытием изготавливали модельные стаканчики на прессе "Эриксен-227" с различными коэффициентами вытяжки - 0,6; 0,8; 1,0. Коэффициент вытяжки определяется отношением высоты модельного стаканчика к его диаметру и характеризует эластичность покрытия.

Изготовленные модельные стаканчики подвергали стерилизации (при 121°C в течение 1ч) в следующих модельных средах:

- в дистиллированной воде;
- в 3% - ном растворе хлористого натрия;
- в 2% - ном растворе винной кислоты;
- в 3% - ном растворе уксусной кислоты;
- в белковой жидкости;
- в 3% - ном растворе молочной кислоты;
- в смеси 0,5% - ного раствора сахара и 2% - ного раствора лимонной кислоты.

Адгезию покрытия после стерилизации определяли отрывом липкой ленты "скотч" от решетчатого надреза с шагом 1мм на поверхности пластины с покрытием. Определение адгезии производили по ГОСТ 15140 - 78.

Прочность покрытия на растяжение определяли на прессе "Эриксен-224" путем выдавливания лунки различной глубины на пластине с покрытием в соответствии с ГОСТ 14147 - 80.

Результаты испытаний покрытий приведены в табл.2.

Как видно из данных, приведенных в табл.2, заявляемое соотношение компонентов в композиции является оптимальным (примеры 2 - 6, 9, 10, 13, 14) и обеспечивает получение покрытий с наиболее высокими физико-механическими свойствами:

- стойкостью к стерилизации в испытываемых модельных средах на модельных стаканчиках с наибольшим коэффициентом вытяжки, равным 1,0, что характеризует высокую коррозионную стойкость и эластичность покрытия;

- адгезией покрытия после стерилизации;
- прочностью покрытия на растяжение, что также характеризует эластичность покрытия.

Снижение содержания эпоксидиановых смол в композиции ниже заявляемого и увеличение содержания бутаоксилированной фенолформальдегидной смолы в композиции выше заявляемого (пример 1) приводит к снижению адгезии покрытия после стерилизации, прочности на растяжение и стойкости к стерилизации: при определении последней на модельных стаканчиках с коэффициентом вытяжки 0,8 и 1,0 происходит отслаивание покрытия.

В этом случае при отверждении покрытия в большей степени происходит самосшивание фенольного компонента композиции, чем реакция взаимодействия его с эпоксидным компонентом, что приводит к разделению эпоксидного и фенольного компонентов в матрице покрытия на две отдельные фазы.

Повышение содержания эпоксидиановых смол в композиции выше заявляемого и снижение содержания бутаоксилированной фенолформальдегидной смолы в композиции ниже заявляемого (пример 7) хотя и позволяет достичь высоких показателей адгезии покрытия после стерилизации и прочности на растяжение, однако приводит к снижению стойкости покрытия к стерилизации - наблюдались поматовение и шероховатости покрытия при испытаниях на модельных стаканчиках со всеми испытываемыми коэффициентами вытяжки.

Изменение соотношения эпоксидиановых смол с молекулярной массой 1600 - 2000 и с молекулярной массой 3000 - 3500 между собой как в одну, так и в другую стороны от заявляемого соотношения (примеры 8, 11) приводит к снижению прочности на растяжение и стойкости к стерилизации: наблюдались шероховатости при испытаниях на модельных стаканчиках с коэффициентом вытяжки 1,0. Это объясняется тем, что при низком содержании эпоксидиановой смолы с молекулярной массой 3000 - 3500 (пример 8) не обеспечивается достаточная плотность сшивки в покрытии. Затем с увеличением содержания указанной смолы плотность сшивки возрастает, что приводит к повышению коррозионной стойкости и эластичности покрытия. Однако при содержании эпоксидиановой смолы с молекулярной массой 3000 - 3500 выше заявляемого эластичность и коррозионная стойкость покрытия начинают снижаться (пример 11).

Изменение соотношения органических растворителей между собой как в одну, так и в другую стороны от заявляемого (примеры 12, 15), также приводит к снижению стойкости покрытия к стерилизации за счет снижения оовместимости эпоксидного и фенольного компонентов композиции, что обуславливает их разделение в матрице на отдельные фазы при сушке покрытия.

Покрытие, полученное на основе композиции по прототипу (пример 16), имеет более низкую прочность на растяжение, адгезию после стерилизации и обладает стойкостью к стерилизации в модельных средах только при испытаниях на модельных стаканчиках с коэффициентом вытяжки 0,6.

Были изготовлены также композиции,

содержащие заявляемые компоненты в оптимальном заявляемом соотношении и дополнительно известные добавки:

- кремнийорганическую смолу КО-815 в количестве 0,5 - 3,0% для улучшения розлива композиции при нанесении покрытия;

- воск полиэтиленовый окисленный в количестве 0,005 - 0,1% - скользящая добавка.

Испытания покрытий на основе указанных композиций показали, что эти добавки не оказывают влияния на физико-механические свойства покрытий.

Композиции, составы которых приведены в табл.1, наносили также на листы из черной жести, хромированной жести, алюминия. Полученные покрытия затем испытывали вышеуказанными способами. Результаты испытаний были аналогичны результатам, приведенным в табл.2. Это подтверждает, что заявляемая композиция обеспечивает получение покрытий с высокими физико-механическими свойствами не только на белой жести, но и на других металлах, используемых для изготовления консервной тары.

Были также изготовлены композиции для покрытий, в которых в качестве эпоксидиановой смолы с молекулярной массой 1600 - 2000 использовали смолы **"ЭРИКОТ" 1007** и **305K**, в качестве эпоксидиановой смолы с молекулярной массой 3000 - 3500 - смолы **"ЭРИКОТ" 1009** и **304KP**, в качестве полярного растворителя - бутилцеллозольв и пропиленгликоль, а в качестве ароматического растворителя **C₈-C₁₀** - изопропиленбензол и бутилбензол.

Состав композиций, изготовленных на основе указанных исходных компонентов соответствовал составам, приведенным в табл.1. Физико-механические свойства этих композиций были аналогичны свойствам, представленным в табл.2.

Таким образом, заявляемая композиция для покрытий, которая в качестве эпоксидиановой смолы содержит смесь эпоксидиановых смол с молекулярной массой 1600 - 2000 и с молекулярной массой 3000 - 3500 при их соотношении 1 : (0,1 - 1), а в качестве органического растворителя - смесь полярного растворителя с ароматическим растворителем **C₈-C₁₀** в соотношении 1 : (0,5 - 1,2) при заявляемом соотношении компонентов в композиции в совокупности с известными признаками, обеспечивает получение покрытий с высокими физико-механическими свойствами, а именно:

- высокой коррозионной стойкостью;
- высокой адгезией к широкому перечню металлов;
- высокой эластичностью, что позволяет использовать заявляемую композицию в пищевой промышленности при изготовлении цельноштампованной консервной тары.

Таблица 1

№№ пп примера	Содержание компонентов в композиции, мас. %										
	Эпоксидиановая смола с мол. массой				Бутокси- лирован- ная фенол- формаль- дегидная смола	Алкидно- эпоксид- ная смола	Ортофос- форная кислота	Органический растворитель			
	1600- 2000	3000- 3500	Всего	Соотно- шение эпокси- диано- вых сопл				этилцел- лозольа	ксилол	Всего	Соотно- шение органи- ческих раство- рителей
1	3,1	1,9	5,0	1:0,6	70,0	18,05	0,05	3,45	3,45	6,9	1:1
2	4,4	2,6	7,0	1:0,6	65,0	5,0	0,1	11,45	11,45	22,9	1:1
3	6,1	3,7	9,8	1:0,6	65,0	17,0	0,2	4,0	4,0	8,0	1:1
4	11,9	7,1	19,0	1:0,6	36,0	11,0	0,2	16,9	16,9	33,8	1:1
5	20,0	12,0	32,0	1:0,6	8,0	17,0	0,3	21,35	21,35	42,7	1:1
6	16,7	10,1	26,8	1:0,6	8,0	5,0	0,2	30,0	30,0	60,0	1:1
7	20,6	12,4	33,0	1:0,6	4,0	2,0	0,4	30,3	30,3	60,6	1:1
8	18,1	0,9	19,0	1:0,05	36,0	11,0	0,2	16,9	16,9	33,8	1:1
9	17,3	1,7	19,0	1:0,1	36,0	11,0	0,2	16,9	16,9	33,8	1:1
10	9,5	9,5	19,0	1:1	36,0	11,0	0,2	16,9	16,9	33,8	1:1
11	9,0	10,0	19,0	1:1,1	36,0	11,0	0,2	16,9	16,9	33,8	1:1
12	11,9	7,1	19,0	1:0,6	36,0	11,0	0,2	24,1	9,7	33,8	1:1
13	11,9	7,1	19,0	1:0,6	36,0	11,0	0,2	22,5	11,3	33,8	1:0,5
14	11,9	7,1	19,0	1:0,6	36,0	11,0	0,2	15,4	18,4	33,8	1:1,2
15	11,9	7,1	19,0	1:0,6	36,0	11,0	0,2	14,7	19,1	33,8	1:1,3
16 (прото- тип)	-	40,0	40,0	-	30,0	10,0	0,6	ост.	-	-	-

Таблица 2

№ примера	Свойства покрытий				
	Стойкость к стерилизации в модельных средах на модельных стаканчи- ках с коэффициентом вытяжки			Адгезия после стерили- зации в модельных средах, балл	Прочность на растяже- ние, мм
	0,6	0,8	1,0		
1	Выдерживает	Отслаивание на краях	Отслаивание на краях	3	5,0
2	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	1	До разрыва металла
3	То же	То же	То же	1	То же
4	То же	То же	То же	1	То же
5	То же	То же	То же	1	То же
6	То же	То же	То же	1	То же
7	Поматовение, шерохо- ватости	Поматовение, шерохо- ватости	Поматовение, шерохо- ватости	1	То же
8	Выдерживает	Выдерживает	Шероховатости по краям	1	7,0
9	То же	То же	Выдерживает	1	До разрыва металла
10	То же	То же	То же	1	То же
11	То же	То же	Легкая шероховатость	1	8,0
12	Поматовение	Поматовение	Поматовение	1	До разрыва металла
13	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	1	То же
14	То же	То же	То же	1	То же
15	Поматовение, шерохо- ватости	Поматовение, шерохо- ватости	Поматовение, шерохо- ватости	1	То же
16	Выдерживает	Шероховатости по краям	Отслаивание	2	7,0