

УДК 667.6

Филатова Н.М., Уваров Б.А., Апанович Н.А., Максимова Е.Ю., Алексеенко А.В., Павлов А.С.

ИННОВАЦИОННЫЕ ПОЛИЭФИРНЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ КОНСЕРВНОЙ ТАРЫ

Филатова Наталия Михайловна инженер-технолог ОАО «Котласский химический завод», Россия, Москва
Уваров Борис Андреевич к.х.н., директор по научной работе ОАО «Котласский химический завод», Россия, Москва

Апанович Николай Алексеевич к.х.н, главный специалист кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Максимова Елена Юрьевна, заведующая лабораторией кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, e-mail: maksimovalkm@yandex.ru;

Алексеенко Антон Владимирович, инженер I категории кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий

Павлов Александр Валерьевич, техник I категории кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий

ОАО «Котласский химический завод», 127106, Москва, Россия, Москва, ул. Гостиничная, д.9, корпус 4

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Россия, Миусская пл., д.9

* e-mail: kuzuza-333@mail.ru; ** apanovichn@mail.ru

Рассмотрены пути замены лакокрасочных материалов для защиты консервной тары, содержащих бисфенол А и его производные. На основе полиэфирных смол различной молекулярной массы разработаны рецептуры лаков и эмалей для покрытия внутренней и внешней поверхностей металлических банок и крышек.

Ключевые слова: металлическая консервная тара, полиэфирные смолы, консервные лаки и эмали.

POLYESTER VARNISHES AND ENAMEL FOR PROTECT THE INTERNAL SURFACE OF THE METAL CANNING CONTAINER

Filatova N.M., Uvarov B.A., Apanovich N.A., Maksimova E.Yu., Alekseenko A.V., Pavlov A.V.
Kotlass's chemistry factory, Moscow, Russia.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

There were considered the ways of replace lacquer materials for protecting of canning containers, which consists of bisphenol A and its derivatives. Also there were elaborated the recipes of varnishes and enamels for can-coating and coil-coating of metal cans an lids, on the basis of polyester resin with various molecular weight.

Key words: can coating, metal tin containers, polyester resin, canning varnishes and enamels.

Для покрытия внутренней поверхности металлической консервной тары наиболее часто используются лакокрасочные материалы (ЛКМ) на основе эпоксидных смол. Такие материалы позволяют получать покрытия с хорошей адгезией к металлическим подложкам, достаточной химической стойкостью, и эластичностью. Однако бисфенол А (ВРА), составляющий основу эпоксидных смол, может мигрировать из лакокрасочных покрытий в пищевые продукты и напитки, оказывая негативное влияние на организм человека. В большинстве стран резко ограничена лимитирующая удельная миграция бисфенола А (0,6 мг/кг пищевой продукции), а для упаковки под детское питание материалы, содержащие бисфенол А и его производные полностью исключены [1]. Вследствие этого, разработка новых ЛКМ, позволяющих получать покрытия с пониженной миграцией этих веществ или их полное исключение, представляется достаточно актуальной.

Компания «SpecialChem» [2] в феврале 2014 г. провела опрос среди специалистов в области разработки лакокрасочных материалов о возможных

пути замены в ЛКМ эпоксидных смол на основе бисфенола А. 36,2% исследователей в качестве приоритетного направления назвали модификацию эпоксидных смол путем замены бис-фенола А на другие бисфенолы, например, F и C или на различные диглицидиловые эфиры, такие как: резорцин диглицидиловый эфир, 1,4-циклогександиметанол диглицидиловый эфир, неопентилгликоль диглицидиловый эфир, 2-метил-1,3-пропанол диглицидиловый эфир и бис-эпоксид, полученный из 2,2,4,4-тетраметил-1,3-циклобутандиола. Это позволяет сохранить отработанную технологию использования традиционных эпоксидных композиций. К недостаткам этого направления можно отнести сведения о токсичности бисфенолов F и C [3] и ограниченную доступность упомянутых диглицидиловых эфиров.

За разработку консервных лакокрасочных материалов на основе полиэфирных смол высказалось 28,7% исследователей. При использовании полиэфиров в качестве основного связующего возникают широкие возможности в

области конструирования материалов с необходимыми свойствами [4].

20,5% исследователей высказалось за разработку лакокрасочных материалов на основе полиуретанов. Полиуретановые материалы позволяют получать покрытия с хорошими декоративными свойствами. При использовании полиуретановых материалов существует две основные проблемы – их высокая стоимость и токсичность диизоцианатов. Один из способов минимизации этих проблем состоит в объединении химических свойств полиуретанов с химическими свойствами полиэфиров. Сочетание преимуществ этих двух классов соединений позволит минимизировать количество диизоцианата, используемого в смоле.

14,7% специалистов отдали предпочтение разработке лакокрасочных материалов на основе фенольных смол. Фенольные смолы, как основа лакокрасочных композиций в чистом виде практически не используются в консервных ЛКМ. Они, как правило, используются как отвердители в сочетании с эпоксидными смолами или с полиэфирами. Поэтому, данное направление, по-видимому, следует отнести к первым двум.

Наиболее перспективным направлением в создании экологически безопасных покрытий, на наш, взгляд, является разработка материалов на основе полиэфирных смол. В качестве отверждающих агентов полиэфирных смол обычно используют фенольные смолы, аминсмолы и диизоцианаты. Полиэфир-фенольные композиции, вероятно, будут обладать достаточной химической стойкостью и гибкостью. Отверждение полиэфиров фенольными смолами формально близко к отверждению композиций на основе эпоксидных смол с молекулярной массой 2500-4000. К недостатку таких лакокрасочных материалов следует отнести возможное присутствие остаточных фенолов или их производных, близких по структуре к бисфенолу F. Такого недостатка, очевидно, лишены полиэфир-аминные композиции.

В данной работе исследовано влияние состава, молекулярной массы и функциональности полиэфирных и амин- смол на свойства покрытий по белой луженой жести. Толщина лаковых покрытий 6-8 г/м², эмалевых – 12-15 г/м². Сушка: 10 – 15 мин при температуре 190 – 210⁰С. Механические свойства покрытий оценивались по стойкости к удару, способности к штамповке крышек СКО 1-82, стаканчиков с коэффициентом вытяжки 0,6 и к вальцовке (зиговка пластинок - аналог банки Бондюэль под горошек). Химическая стойкость оценивалась по стойкости к стерилизации в автоклаве марки ВК-30 при температуре 120⁰С в

течение 1 часа в модельных средах. Смолы, использованные в данной работе, полиэферы – Allnex (Duroftal PE 6160, Duroftal VPE 6104, Duroftal PE 6607), DSM (Uralac SN 852, Uralac SN 976), Evonic (Dynapol L 912, Dynapol L 952, Dynapol L 651, Dynapol LH 815-05, Dynapol LH 818-05, Dynapol LH 818-02, Dynapol LH 826-05/A), собственные рецептуры на основе двухосновных кислот: фталевых, адипиновой; фталевого и тримелитового ангидридов; гликолей и многоосновных спиртов; аминсмолы: Allnex (Cymel 303, Cymel 1123, Cymel 5010, Cymel 659), BASF (Luwipal B 017), Ineos Melamines (Maprenal MF 980, Maprenal MF 984) и отечественные смолы К-421-02, К-411-02 и др. [5]; и катализаторы: фосфорная кислота, а также различные производные бензолсульфокислот: R-C₆H₄-SO₃H, где R – CH₃ или смесь изомеров C₁₀-C₁₃.

При разработке рецептур учитывались найденные закономерности изменения свойств полиэфирных смол от состава. Так увеличение количества линейных компонентов (адипиновая кислота, гександиол) улучшает гибкость, но несколько ухудшает химическую стойкость покрытий. Увеличение доли тере- и изо- фталевых кислот в рецептуре приводит к существенному увеличению вязкости. Частичная замена этих кислот на фталевый ангидрид приводит к уменьшению вязкости растворов смол и лакокрасочных материалов на их основе.

При использовании полиэфиров с молекулярной массой 1500-6000 были получены покрытия с хорошими декоративными свойствами, высокой адгезией к металлическим подложкам, эластичностью и стойкостью к стерилизации в питьевой и дистиллированной водах (см. табл. 1, столб.2, 3). Такие покрытия могут быть использованы для защиты внешней поверхности консервной тары и под литографическую печать (см. табл. 2, стр. 2, 3). Химически стойкие покрытия удалось получить при использовании полиэфирных смол с молекулярной массой более 15000 (см. табл.1, столб. 4, 5, 6 и табл.2 стр. 3, 4, 5).

Наилучшие результаты получены при использовании отвердителя в комбинации бензогуанаминовых смол с различным содержанием и природой алкоксильных групп.

Лучшими катализаторами оказались производные бензолсульфокислот блокированные третичным амином.

Свойства лакокрасочных материалов и покрытий на их основе приведены в табл. 1.

Стойкость лакокрасочных материалов при стерилизации в модельных средах представлены в табл. 2.

Таблица 1. Свойства лакокрасочных материалов

Наименование показателей	ПЭ-5350 белая	Лак ПЭ- 1350	ПЭ-5354 белая	ПЭ-5155 серебристая	Лак ПЭ- 1354
1. Внешний вид пленки	Белая, глянцевая	Бесцветная, глянцевая	Белая, глянцевая	Глянцевая, серебристая	Бесцветная, глянцевая
2. Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре (20,0 ± 0,5) °С, с	120 ± 30	160 ± 30	170 ± 50	100 ± 50	100 ± 30
3. Массовая доля нелетучих веществ, %	60 ± 3	50 ± 3	52 ± 3	40 ± 3	35 ± 2
4. Условия сушки: температура, °С; время, мин.	190 ± 2 12	190 ± 2 12	210 ± 2 10	210 ± 2 10	210 ± 2 10
5. Адгезия пленки эмали до и после стерилизации, балл, не менее	1 ₁	1 ₁	1 ₁	1 ₁	1 ₁
6. Прочность при ударе, в см, не менее (прибор типа У-1)	100	100	100	100	100
7. Т- bend	5	5	2	2	2

Таблица 2. Лаки и эмали для защиты металлической консервной тары, выпускаемые на ОАО «КХЗ»

№ п/п	Марки	Технические условия	Стерилизации в модельных средах 1,2,3,4,5,6,7,8,9*, без изменения	Применение
1	Эмаль ПЭ-5350 белая	2312-056-00205423-2007	1,2 без изменения	Внешняя сторона, грунт- эмаль под литографию
2	Лак ПЭ-1350	2311-057-00205423-2007	1,2 без изменения	Покровный лак для литографированных жести или алюминия
3	Эмаль ПЭ-5354 белая	2312-132-00205423-2014	1,2,3,4,5,6,8 без изменения, 7,9 слабая шероховатость	Внутренняя поверхность
4	Эмаль ПЭ-5155 серебристая	2312-133-00205423-2014	1,2,3,4,5,6,8 без изменения 7,9 слабая шероховатость	
5	Лак ПЭ-1354	2311-134-00205423-2014	1,2,3,4,6,8 без изменения 7,9 слабая шероховатость 5 почернение	Защитный лак для внутренней поверхности

* Модельные среды: 1 – дистиллированная вода; 2 – питьевая вода; 3 – 3% раствор хлорида натрия; 4 – 2% хлорида натрия + 0,5% раствор уксусной кислоты; 5 – белковая жидкость № 1; 6 – белковая жидкость № 2; 7 – 0,3% раствор молочной кислоты; 8 – 2% раствор винной кислоты; 9 – 3% раствор уксусной кислоты.

Таким образом, разработанные материалы обладают хорошей химической стойкостью практически во всех модельных средах и могут быть использованы для консервирования широкого спектра материалов: мясных, мясорастительных, рыбных, натуральных белкосодержащих продуктов, включая продукты детского питания. Эти материалы могут применяться как самостоятельно, так и в многослойных комплексных покрытиях. Лакокрасочные материалы, представленные в табл. 2 выпускаются на ОАО «Котласский химический завод».

Список литературы

1. Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs: Part I –

Exposure assessment. EFSA Journal 2015; 13 (1):3978, pp. doi:10.2903/j.efsa.2015.3978.

2. URL: <http://www.mir-lkm.ru>

3. Soria Eladak, M.Sc., Tiphany Grisin. A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound. Fertil Steril. 2015 Jan; 103(1):11-21. doi:10.1016/j.fertnstert.2014.11.005. Epub 2014 Dec 2.

4. Пот У. Полиэфиры и алкидные смолы. - М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2009. - 232 с.

5. Wiley/Sita Series in Surface Coating Technology, v.5, part 2, Henk van Dijk. "The Chemistry and Application of Amino Crosslinking Agents of Aminoplasts", p. 96 – 109.