

LUDMIŁA KROCHMALOWA

Instytut Przemysłu Tworzyw i Farb
ul. Chorzowska 50, 44-100 Gliwice

Współczesne osiągnięcia chemii i technologii w dziedzinie układów lakierowych do puszek konserwowych oraz do technologii "coil coatings"*)

PRESENT ADVANTAGES OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY IN THE FIELD OF ENAMEL SYSTEMS FOR COIL COATINGS AND CANS

Summary — This is a review (last 10 years) on chemistry and technology of paints for the coil coatings and cans from point of view of main trends of development. Last years the authors of technologies of enamel systems for cans have concentrated attention mainly on water-based paints. At the same time the organic solvent systems have been of primary importance for the coil coatings. As well for cans the organic solvent systems are still important. Last 10 years the investigations have concerned various methods of chemical and physico-chemical modification in order to optimize technological conditions of obtaining film-forming systems and to improve the properties of coatings such as adhesion, flexibility and barrier properties.

Key words: coatings for „coil-coatings” technology and cans, water-based paints, solvent paints, chemical and physico-chemical modification, mechanical properties, chemical resistance

Powłoki przeznaczone do ochrony blach surowych i powlekanych stanowią ważną i specyficzną grupę powłok chemoodpornych. Zalicza się do nich powłoki zarówno do puszek konserwowych, jak i do opakowań aerozolowych środków farmaceutycznych, kosmetycznych, chemicznych i innych. Ze względu na agresywność środowisk, w których te powłoki są eksploatowane, stawia się im wymagania doskonałych właściwości barierowych. Sposób przemysłowej aplikacji i identyczna baza surowcowa powodują, że powłoki te zalicza się do jednej klasy z powłokami do technologii "coil coatings", mimo że wymagania dotyczące właściwości odpornościowych tych dwóch grup powłok różnią się nieco od siebie.

Ogólnosiwiatowe tendencje ekologiczne, zmierzające do wyeliminowania m.in. toksycznych rozpuszczalników organicznych, przyczyniły się do rozwoju wodnych układów powłokotwórczych do ochrony puszek konserwowych. Natomiast w produkcji wyrobów lakierowych typu "coil coatings", jak to wynika z danych Paint Research Association (PRA) [1], układy wodne są stosowane w minimalnym zakresie (Europa — 0,5%, USA i inne — 6%); dominują tu układy rozpuszczalnikowe, a plastizole stanowią 15—19% produkcji.

Analiza literatury patentowej i periodyków z ostat-

niego dziesięciolecia wskazuje, że prowadzone są badania w kierunku zarówno wodnych, jak i rozpuszczalnikowych wyrobów lakierowych. Stan wiedzy i światowe osiągnięcia praktyczne w tej dziedzinie pozostawiają również pole dla badań ukierunkowanych na polepszenie chemoodporności, oraz innych właściwości eksploatacyjnych powłok do puszek konserwowych uzyskiwanych metodą "coil coatings".

Do produkcji lakierów do puszek konserwowych najczęściej wykorzystuje się spoiwa poliestrowe, fenolowe, melaminowe, epoksydowe, poliakrylowe [2—6]. Do powierzchni zewnętrznych stosuje się ponadto farby z poli(tereftalanu etyleny) [7], kopolimery na podstawie epoksyopolibutadienu [8], plastizole PVC, jak również proszki epoksyaminowe oraz politetrafluoroetylenowe modyfikowane woskami polietylenowymi [9]. Powłoki proszkowe są także proponowane do powlekania wewnętrznej powierzchni puszek konserwowych [10]. Nowszą generację wyrobów używanych w technologii "coil coatings" i do puszek konserwowych stanowią kompozycje zawierające m.in. płynny epoksydowy produkt polimeryzacji α,β -nienasyconego oligomeru silikonowego lub α,β -nienasyconego monomeru z grupami epoksydowymi; kompozycje te utwardza się promieniowaniem UV w obecności fotoinicjatorów [11]. Ten sposób utwardzania ma wyraźną przewagę nad tradycyjną metodą termiczną, gdyż wyklucza obecność rozpusz-

*) *Coil coatings* — metoda ciągłego powlekania taśm stalowych i blach.

czalnika; jego pewną wadą jest natomiast konieczność opracowania materiałów o specjalnych właściwościach, takich jak np. mała lepkość lub obecność fotoutwardzających się grup.

WYBRANE UKŁADY WODNE

Jak już wspomniano, ostatnio znaczną część opracowań wyrobów do technologii "coil coatings", zwłaszcza lakierów do puszek konserwowych, stanowią kompozycje wodne, w których stosuje się rozmaite wymienione uprzednio żywice, jednakże w postaci zmodyfikowanej — umożliwiającej ich rozpuszczenie lub zdyspergowanie w wodzie. Przykładem takim jest żywica epoksydowa na podstawie bisfenolu A, zawierająca co najmniej 40% grup epoksydowych, na pierwszym etapie połączona z poliestrem posiadającym grupy hydroksylowe, a następnie, w celu zwiększenia rozpuszczalności w wodzie, modyfikowana kwasem wielokarboksylovym lub jego bezwodnikiem. Można ją utwardzić heksametoksymetylomelaminą w ciągu 10 min w temp. 150—200°C lub przez 10 s w temp. 250°C. Tak utwardzona powłoka nadaje się do zewnętrznego zabezpieczania antykorozyjnego puszek do napojów [12].

Innym przykładem jest lakier, z którego nawet po dodaniu 90% mas. wody można uzyskać powłokę o dobrych właściwościach fizycznych oraz mechanicznych i odporną chemicznie. Otrzymano go z karboksylowanej żywicy epoksydowej (aby uzyskać zdolność do samorzutnego emulgowania w wodzie) i żywicy zsyntetyzowanej z alkilo-bis-fenolu, zawierającego grupy metylole. Po zubożeniu amoniakiem lub aminą dyspersja ta, której temperatura utwardzania wynosi 250°C [13], jest gotowa do powlekania wewnętrznej powierzchni puszek.

Na wewnętrzne powierzchnie puszek opracowano także wyrób lakierowy, tworzący powłoki odporne na sterylizację. W jego skład wchodzi aromatyczna żywica epoksydowa poddana reakcji z glikolami do uzyskania zawartości grup hydroksylowych wynoszącej co najmniej 80% mol. w stosunku do jej grup epoksydowych. Żywica ta wraz z żywicą epoksydową zmodyfikowaną kwasem karboksylowym do liczby kwasowej (LK) 20—300 mg KOH/g, z wodorocieńczalną żywicą akrylową lub poliestrową, a także z całkowicie zestyfikowaną heksametoksymetylomelaminą tworzy wodorocieńczalny lakier o niewielkiej zawartości lotnych substancji organicznych (VOC) i wypełniaczy [14].

Do wewnętrznego malowania puszek stosowano również dyspersje kopolimerów winylowych, najczęściej na podstawie chlorku winylu, z kopolimerami zawierającymi grupy karboksylowe i hydroksylowe. Ten drugi rodzaj kopolimerów stanowią pochodne hydroлизованego poli(octanu winylu), który następnie estryfikowano bądź innym monomerem winylowym zawierającym grupy karboksylowe [15], bądź też produktem

otrzymanym z nienasyconych kwasów karboksylowych i hydroksyalkiloestryów takich kwasów [16].

Warto jednak zauważyć, że autorzy nowszej literatury [17], których kompozycja składa się z mieszaniny epoksydowanej żywicy nowolakowej, fenolowej i poliesterowej, ale nie zawiera poli(chlorku winylu), rezygnują z wprowadzania PVC do wewnętrznych powłok puszek, zwłaszcza mających bezpośredni kontakt z artykułami spożywczymi. Jest to spowodowane niebezpieczeństwem destrukcji i odszczepienia się HCl z PVC podczas obróbki termicznej, co może wywołać szybki przebieg innych niepożądanych reakcji chemicznych z udziałem zawartości puszk.

Kolejny wodny układ dyspersyjny stosowany do wewnętrznej powierzchni puszek i charakteryzujący się wysokim połyskiem powłoki i dobrą jej wodoodpornością także nie zawiera PVC. Oprócz żywicy akrylowej z grupami karboksylowymi (LK = 30—200 mg KOH/g, $M_w = 5000—50\ 000$) była w nim także obecna fosforowana żywica epoksydowa, w której 0,01—50% mol. grup epoksydowych estryfikowano kwasem fosforowym. Te dwie żywice najpierw poddawano reakcji w obecności etanoloaminy, etyloaminy lub innej alkanoloaminy w temp. 60—100°C w ciągu 0,5—4 h, a następnie do kompozycji dodawano 0—50% mas. żywicy aminowej [18]. Inni autorzy [19] zamiast żywicy aminowej stosowali rezol fenolowy, który w połączeniu z aromatyczną żywicą epoksydową i akrylową (zawierającą 20—70% mas. jednostek pochodzących z kwasu karboksylowego) tworzy dyspersję wodną o dobrej rozlewności, stosowaną też do wewnętrznego powlekania puszek konserwowych.

Kolejnym rozwiązaniem jest wodorocieńczalna dyspersja do puszek do napojów i żywności składająca się z płynnej mieszaniny lateksu akrylowego (wodnego lub wodno-organicznego), zawierającego kopolimer akryloamidu lub metakryloamidu ze styrenem, akrylanem etylu, metakrylanem butylu i metylu, kwasem metakrylowym oraz metakryloamidem, a także żywicy melaminowo-formaldehdowej i butanolizowanej żywicy fenolowo-formaldehdowej. Kompozycja ta zawiera także odpieniacz (liniowy alkilodiol zawierający 10—20 atomów węgla) oraz dodatki poprawiające mieszalność jej składników [20].

Istnieją i inne rozwiązania technologiczne oparte na dyspersjach wodnych polimerów. Przykładem jest połączenie dwóch zubożonych dyspersji w stosunku 20:80—80:20% mas., z których pierwsza stanowi mieszaną żywicę epoksydową i akrylową, a druga jest produktem reakcji aromatycznej żywicy epoksydowej lub fenolowej z mieszaniną monomerów, zawierającą kwasy nienasycone i inny monomer nienasycony z dodatkiem inicjatora rodnikowego [21]. Oceniając rozwiązanie można sądzić, że dyspersja ta nie nadaje się raczej do powlekania wewnętrznej powierzchni puszek konserwowych, ponieważ podczas utwardzania powłoki nie zostaje zapewniony stuprocentowy stopień przemiany monomerów.

Powłokę odporną na działanie gorącej, a nawet wrzącej wody, otrzymano z wodnej dyspersji niezawierającej żywicy epoksydowej [22]. Autorzy tego patentu podają, że ich produkt zawiera żywicę aminową oraz kopolimer otrzymany z nienasyconego kwasu karboksylowego, metakrylanu hydroksyalkilowego, innego monomeru nienasyconego oraz z makromonomeru zsyntetyzowanego z terpolimeru styren/metakrylonitryl/hydroksymetakrylan oraz z małowcząsteczkowego poliestru zawierającego na końcach łańcucha wiązania podwójne.

Jednym z przykładów kompozycji wodnych do powłok cechujących się dobrą adhezją i drukowalnością napisów jest zubożona kompozycja poliestrowo-melaminowa złożona z zestyfikowanej żywicy melaminowej i poliestru o $M_w = 1000\text{--}2000$, LK = 30—50 mg KOH/g i liczbie hydroksylowej (LH) = 160—250 mg KOH/g; poliestry uzyskiwano z mieszaniny 5—15% mol. 2-butylo-2-etylopropano-1,3-diolu, 0—10% mol. gliceryny, 0—20% mol. 1,6-heksanodiolu, 0—5% mol. cykloheksanodimetanolu, 0—35% mol. kwasu adypinowego, 5—10% mol. kwasu tereftalowego oraz 0,5—5% mol. bezwodnika trimelitowego [23]. Wszystkie te dyspersje [14—23] utwardza się w podwyższonej temperaturze.

WYBRANE WYROBY ROZPUSZCZALNIKOWE

Baza surowcowa kompozycji rozpuszczalnikowych do technologii "coil coatings" i do puszek konserwowych opiera się na tych samych żywicach, które są używane w układach wodnych. Wiele z tych rozwiązań można wykorzystać w wyrobach przeznaczonych do ochrony antykorozyjnej powierzchni narażonych na działanie mediów kwaśnych i/lub solnych, czego przykład stanowi kompozycja na podstawie konwencjonalnych surowców do powlekania obu stron puszek oraz do podwodnej osłony powierzchni metalowych w przemyśle. Kompozycja ta zawiera żywicę epoksydową na podstawie bisfenolu A, rezol, nowolak epoksydowany, modyfikowany polipropylen, a także proszki SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 i zeolity [24]. Podobne rozwiązanie surowcowe przedstawiono w patencie [25]. Dotyczy on kompozycji przeznaczonej do powlekania wewnętrznej powierzchni puszek; składa się ona z 50—80% mas. żywicy rezolowej o $M_w = 200\text{--}400$ i $M_w/M_n = 1,4\text{--}2,0$ oraz 20—50% mas. mieszaniny żywic epoksydowej i fenolowej w stosunku 0,25:4. Do utwardzonego układu dodawano także 10—30% di-, tri- i tetrafunkcyjnego fenolu, co znacznie powiększa chemoodporność powłoki.

Do powlekania wewnętrznej powierzchni puszek konserwowych opracowano także podobną kompozycję o dobrej adhezji do stali, powlekanej blachy konserwowej i poliamidowych uszczelniaczy szwów [26]; kompozycja ta zawiera epoksyd na podstawie bisfenolu A, oligomer fenolowo-formaldehdowy, żywicę aminową (mocznikową lub aceto-guanoaminową), a także żywicę

akrylową o LA = 35—350 mg KOH/g i $M_w = 10\ 000\text{--}200\ 000$.

Grube powłoki na szwy do puszek otrzymano z epoksydowej żywicy na podstawie bisfenolu A i nowolaku w obecności alkoholany glinu lub jego soli kompleksowej [27].

Z nieco innych surowców utworzono kompozycję o dobrej odporności na ścieranie do powlekania wewnętrznej powierzchni puszek i wieczek kontaktowych. Składa się ona z 15—35% mas. PVC o wysokim stopniu rozdrobnienia, 5—20% mas. terpolimeru chlorek winylu/octan winylu/bezwodnik maleinowy, 1—10% mas. bisfenolu A, 2—25% mas. rezolu i 0,6—5% mas. mieszanki zawierającej poliwinylbutyral, utleniony wosk polietylenowy i cykloheksanon w stosunku masowym 1:1:18, a także 1—10% mas. plastyfikatora i rozpuszczalnika [28]. Kompozycja ta jest polecana do puszek konserwowych, jednak ze względu na zawartość PVC nie jest to zbyt korzystne rozwiązanie.

Kompozycje do powlekania puszek konserwowych uzyskiwano również z poliestrów. Jedną z nich jest mieszaniną 60—95 cz. mas. poliestru o $M_w = 5000\text{--}50\ 000$, 5—40 cz. mas. żywicy aminowej i 0,1—5 cz. mas. tytanianu tetraalkilowego jako utwardzacza. W celu przygotowania emalii do warstwy nawierzchniowej można do niej wprowadzić TiO_2 lub inny biały pigment, a w celu polepszenia adhezji — żywicę epoksydową [29]. Inna kompozycja zawiera poliestry i zestyfikowaną żywicę formaldehydową. Do syntezy poliestru jako składniki kwaśne stosowano 30—70% mol. kwasu izoftalowego, 30—70% mol. aromatycznego kwasu dikarboksylowego (korzystnie bezwodnika ftalowego), 0—40% mol. alifatycznego kwasu dikarboksylowego (C_{2-12} , korzystnie kwasu adypinowego lub sebacynowego) i 0—10% mol. uwodornionego kwasu (korzystnie kwasu tetrahydroftalowego); składnik polioliowy był złożony z 70—100% mol. glikolu neopentylowego, 0—30% mol. innych glikoli i 0—10% mol. polioliu o funkcyjności 3 lub więcej. Kompozycja ta tworzy powłoki o dobrej odporności na sterylizację i dobrej drukowalności napisów [30].

Chemoodporną powłokę do puszek konserwowych otrzymano z lakieru z udziałem heksametylomelaminy zetyfikowanej alkoholem, kopolimeru monomerów winylowych zawierającego grupy hydroksylowe, karboksylowe, epoksydowe lub aminowe oraz dodatku żywicy alkidowej lub poliestrowej z grupami hydroksylowymi albo karboksylowymi [31].

Tradycyjna mieszanina na lakier przeznaczony do obustronnego powlekania puszek, który cechuje dobra odporność na roztwory soli i kwasów, zawiera jedną żywicę z grupy żywic poliestrowych, akrylowych, winylowych, epoksydowych lub alkidowych, żywicę aminową albo epoksydową oraz do 8% mas. prekondensatu liniowego nowolaku fenolowego z dwoma pierścieniami [32]. W rozwiązaniach według patentów [31, 32] obecność żywicy alkidowej powinna korzystnie oddziaływać na elastyczność powłok, ale nie spowoduje poprawy ich chemoodporności.

Kompozycja na zewnętrzną stronę puszek (odporna na zarysowanie, bardzo elastyczna) zawiera poliester modyfikowany żywicą epoksydową i akrylową z grupami hydroksylowymi, żywicę melaminowo-formaldehydową oraz dodatki, np. wosk poliolefinowy. Podany przez autorów przedział zawartości rozpuszczalnika w tej kompozycji (od 10 do 80%) sugeruje możliwość zaliczenia jej także do grupy wyrobów "high solids" i zmniejszenia wartości VOC układu [33].

Interesujące rozwiązanie stanowi również kompozycja z udziałem niewielkiej ilości rozpuszczalnika, który tworzy powłokę odporną na wodę i sterylizację. Składa się ona z adduktu epoksydu na podstawie alkilidenu-bis-fenolu i kaprolaktanu z kwasem fosforowym lub jego monoestrem zmieszanego z modyfikowaną żywicą epoksydową. Istnieje również wersja wodna tej kompozycji, którą otrzymuje się w wyniku dodatku wodnych dyspersji żywic — akrylowej i aminowej [34].

Do powlekania zewnętrznej powierzchni puszek stosowano również kompozycję poliuretanową powstającą *in situ*. Zawiera ona 30—95% mas. mieszaniny żywic i 5—70% mas. poliizocyanianu lub żywicy aminowej jako środków sieciujących. Mieszaninę żywic stanowią: żywica silikonowa oraz polimer zawierający grupy hydroksylowe lub karboksylowe. Oba składniki rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych. Powłoka utwardzona w temp. 200°C cechuje się dobrą elastycznością i odpornością na sterylizację [35].

TRADYCYJNE I NOWOCZESNE SPOSOBY OPTYMALIZACJI WŁAŚCIWOŚCI TECHNOLOGICZNYCH I EKSPLOATACYJNYCH POWŁOK

Z analizy zaprezentowanych rozwiązań wynika, że powłoki do technologii "coil coatings" i do puszek konserwowych w różnym stopniu spełniają wymagania bardzo dobrej (umożliwiającej tłoczenie) elastyczności, jak również znacznej odporności chemicznej podczas sterylizacji w roztworach spożywczych kwasów i soli oraz w kontakcie z innymi specyficznymi mediami. Pozostaje więc jeszcze pole dla badań w zakresie chemii i technologii, ukierunkowanych na polepszenie wyżej wymienionych właściwości.

Wiadomo, że w tych układach za odporność chemiczną odpowiada składnik fenolowo-formaldehydowy (decydujący również o odporności cieplnej), w mniejszym zaś stopniu składniki: melaminowo-formaldehydowy, oraz epoksydowy, izocyanianowy, akrylowy i polichlorowinyloowy. Ten ostatni nie ma dostatecznej odporności cieplnej, a odszczepienie się HCl podczas sterylizacji bardzo ogranicza możliwość jego zastosowania do wewnętrznego powlekania puszek przeznaczonych do artykułów spożywczych. Spoiwa fenolowo- i melaminowo-formaldehydowe tworzą gęstą siatkę polimerową, co jednocześnie powoduje wzrost kruchości utworzonych z nich powłok. Do uelastycznienia tych oligomerów stosuje się powszechnie znaną metodę plastyfikacji — estyfikację alkoholem grup metylolowych.

Ogólnie modyfikację kompozycji prowadzi się również poprzez plastyfikację fizyczną.

Zarówno omówione uprzednio, jak i podane w dalszym tekście przykłady wodnych i rozpuszczalnikowych kompozycji ilustrują takie podejście autorów, które uwzględnia wykorzystanie szczególnych właściwości chemicznych i fizykochemicznych poszczególnych składników podczas opracowywania składów konkretnych układów.

Mieszaniny wielko- i małowielkości epoksydów są już od wielu lat stosowane do produkcji lakierów konserwowych. Najczęściej używa się żywic dianowych. Duże znaczenie ma tu ciężar cząsteczkowy i polidispersyjność oligomeru. Małowielkościowe żywice ($M_w = 400-600$) tworzą gęstą siatkę i sztywne powłoki o dużej odporności chemicznej, natomiast z żywic wielkocząsteczkowych ($M_w = 2000-5000$) powstają powłoki giętkie i elastyczne. Kompozycje zawierające obydwie typy tych żywic pozwalają na uzyskanie powłok o optymalnych właściwościach [36, 37].

Prowadzono również badania skierowane na polepszenie adhezji powłok, która odgrywa ważną rolę w ekstremalnych warunkach eksploatacyjnych obejmujących media agresywne, a także podczas tłoczenia polakierowanych puszek metalowych. Do kompozycji wprowadzano promotory adhezji w postaci silanów [38], kwasu fosforowego [2, 36, 39—41] i siloksanów oligomerycznych [42]. W najnowszych publikacjach zamieszczono informacje o działaniu niektórych z nich (jako tzw. czynników sprzęgających — *coupling agents*) nie tylko na granicy faz podłoże/powłoka, lecz również w samej powłoce na granicy spoiwo/wypełniacz lub spoiwo/spoiwo. Ich oddziaływanie w powłokach cienkich, a takimi są powłoki w technologii "coil coatings" i do puszek konserwowych (5—10 μm), ma charakter specyficzny. W całej cieniwej warstwie lakierowej wpływ podłoża jest bardzo wyraźny, a obecność czynników sprzęgających sprzyja zrównoważeniu sił adhezyjnych i kohezyjnych w całym układzie. Mechanizm działania tych czynników nie jest jeszcze poznany dość dokładnie. Autorzy opracowania [38] sugerują, że tytaniumy [np. o wzorze (I)]:

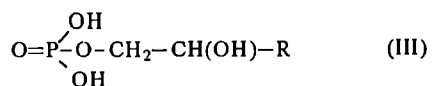


gdzie: RO — grupa ulegająca hydrolizie lub grupa funkcyjna podłoża, X — grupa funkcyjna spoiwa, R' — rodnik alifatyczny lub aromatyczny, Y — termoutwardzalna grupa funkcyjna (akrylowa, metakrylowa, aminowa, merkaptanowa itp.)

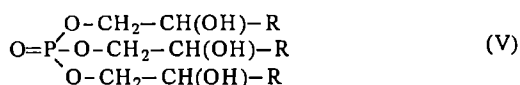
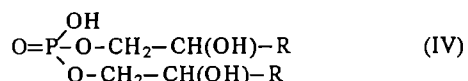
i cyrkoniany, dzięki nukleofilowemu mechanizmowi ich działania, są odpowiednie do łączenia spoiwa z podłożami i wypełniaczami zawierającymi na powierzchni protony (na przykład sadza, grafit, włókna polimerowe). Natomiast do powierzchni zawierających grupy hydroksylowe (aluminium, szkło, krzemionka, tlenki glinu) powinno się stosować silany ze względu na ich silanol-siloksanowy mechanizm działania.

W celu poprawy adhezji można do układów wprowadzić kwas fosforowy bezpośrednio [2, 36, 40] lub w

wyniku dodania monomerycznych bądź oligomerycznych estrów tego kwasu i akrylanu hydroksyalkilowego albo oligomeru epoksydowego. Najlepszą adhezję uzyskano w obecności estrów zawierających grupy $-\text{PO}(\text{OH})_2$ [43]. Produkt modyfikacji oligomeru epoksydowego kwasem fosforowym składa się przede wszystkim ze zhydrolizowanego oligomeru (II) i monofosforanu oligomeru (III)



a także z nieznaczących ilości jego di- i trifosforanów [odpowiednio (IV) i (V)]



gdzie: $\text{R} = \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2$

oraz mniej niż 0,1% kwasu fosforowego. Oprócz korzystnego wpływu na adhezję powłok, monofosforan po zobojętnieniu aminami bardzo dobrze ulega dyspergowaniu w wodzie bez użycia dodatkowych dyspergatorów i nadaje się jako spoiwo do układów wodnych. Utwardzaczami do nich mogą być żywice fenolowe i melaminowe. Powłoki utwardzone w temp. 200°C mają doskonałą odporność na sterylizację w wodzie [34, 36, 41, 44].

Przemysłowe znaczenie ma tzw. metoda precondensacji prowadząca do uzyskania dobrej wzajemnej mieszalności oligomerów epoksydowego i fenolowo-formaldehydowego podczas otrzymywania lakierów do puszek. Polega ona na zmieszaniu składników w temp. 100–130°C, ewentualnie w obecności kwasu fosforowego, w ciągu 1,5–3 h. Wiadomo, że w roztworach bardzo stężonych oligomery te w dużym stopniu ulegają asocjacji [45]. Podczas niekatalizowanej precondensacji wymiar asocjatów stopniowo zmienia się z początkowego 0,60–0,80 μm do 0,05–0,10 μm. Autorzy [46] ustalili, że zależność ta nie jest monotoniczna, gdyż po osiągnięciu (po upływie 1,5–2 h) wartości minimalnej, wymiar asocjatów wzrasta. Zaobserwowano przy tym analogiczny przebieg zmiany lepkości roztworu. Wielu autorów [45–47] stwierdziło, że podczas precondensacji, na skutek intensywnego ruchu cieplnego makrocząsteczek i oddziaływania mechanicznego na roztwór, odbywa się dyspergowanie asocjatów makrocząsteczkowych. Formowanie struktury jednorodnej podczas precondensacji i polepszenie właściwości powłok to wg nich skutek polepszenia mieszalności

składników. Właśnie z tego powodu nie poleca się stosowania w takich układach rozgałęzionych oligomerów epoksydowych, szczególnie podatnych na tworzenie asocjatów.

PODSUMOWANIE

Jak wynika z przedstawionego powyżej przeglądu literatury, przedmiot i zakres badań w dziedzinie technologii lakierów do "coil coatings" oraz do puszek konserwowych nadal pozostaje aktualny i obejmuje nowe rozwiązania w chemii i technologii wyrobów zarówno wodnych, jak i rozpuszczalnikowych. Wiele opracowań poświęcono dodatkom oraz sposobom technologicznym polepszającym barierowe parametry powłok, ich adhezję i właściwości mechaniczne, zwłaszcza elastyczność [2, 6, 48, 49].

W ostatnich latach ukazało się wiele doniesień dotyczących badań procesów chemicznych i fizykochemicznych zachodzących podczas modyfikacji spoiw oraz w toku realizacji różnych sposobów optymalizacji procesów technologicznych na etapie produkcji wyrobów i utwardzania powłok. Można zatem spodziewać się, że osiągnięcia te będą wykorzystane i pomogą w rozwiązywaniu ukierunkowanego regulowania właściwości kompozycji i powłok do technologii "coil coatings" i do puszek konserwowych.

LITERATURA

1. H. J.: *Coatings COMET* 1998, 6, nr 4, rozdz. 3.
2. Massingill J. H., Shich P. S., Whiteside R. C., Benton D. E., Moris-Arnold D. H.: *J. Coat. Tech.* 1990, 62, nr 781, 31.
3. *Pat. jap.* 09/183940 (1997) wg *World Surface Coatings Abstracts (WSCA)* 1998, 71, 676, 7919.
4. *Pat. europejski* 758 674 (1998) wg *WSCA* 1998, 71, 670, 2957.
5. Kotchnova Z. A., Gasymaliev M. G.: *Lakokras. mat.* 1997, nr 9, 15.
6. Bastidas J. M., Cabanes J. M., Catala R.: *Prog. Org. Coat.* 1997, 30, nr 1–2, 9.
7. *Pat. jap.* 02/057339 (1990) wg *WSCA* 1990, 63, 582, 9669.
8. *Pat. jap.* 01/182371 (1989) wg *WSCA* 1990, 63, 575, 3952.
9. *Pat. jap.* 01/295843 (1989) wg *WSCA* 1990, 63, 580, 8186.
10. *Pat. jap.* 08/218000 (1996) wg *WSCA* 1997, 70, 665, 8173.
11. *Pat. jap.* 09/165436 (1997) wg *WSCA* 1998, 71, 674, 6437.
12. *Pat. jap.* 02/003463 (1990) wg *WSCA* 1990, 63, 582, 9443.
13. *Pat. jap.* 01/054156 (1989) wg *WSCA* 1990, 63, 571, 256.

14. *Pat. jap.* 01/132667 (1989) wg WSCA 1990, **63**, 574, 2773.
15. *Pat. jap.* 01/149846 (1989) wg WSCA 1990, **63**, 574, 2758.
16. *Pat. jap.* 01/161066 (1989) wg WSCA 1990, **63**, 574, 3043.
17. *Zgłosz. pat. USA* 3 400 46 (1995) wg *Biul. Urz. Pat.* 1997, nr 19, 40.
18. *Pat. jap.* 04/236279 (1992) wg WSCA 1995, **68**, 631, 382.
19. *Pat. jap.* 07/310397 (1995) wg WSCA 1996, **69**, 654, 9363.
20. *Pat. USA* 5 043 380 (1991) wg WSCA 1992, **65**, 598, 2736.
21. *Pat. jap.* 07/305021 (1997) wg WSCA 1997, **70**, 662, 5600.
22. *Pat. W. Brytanii* 2 276 389 (1997) wg WSCA 1997, **70**, 664, 7259.
23. *Pat. jap.* 06/157984 (1994) wg WSCA 1996, **69**, 645, 1798.
24. *Pat. jap.* 03/081375 (1991) wg WSCA 1992, **65**, 597, 2187.
25. *Pat. jap.* 04/236278 (1992) wg WSCA 1994, **67**, 626, 5826.
26. *Pat. jap.* 01/079266 (1989) wg WSCA 1990, **63**, 571, 531.
27. *Pat. jap.* 04/013787 (1992) wg WSCA 1993, **66**, 607, 404.
28. *Pat. rosyjski* 2 017 777 (1995) wg WSCA 1996, **69**, 650, 6311.
29. *Pat. jap.* 04/359976 (1992) wg WSCA 1997, **70**, 655, 486.
30. *Pat. jap.* 08/225755 (1996) wg WSCA 1998, **71**, 675, 7099.
31. *Pat. jap.* 03/273072 (1991) wg WSCA 1992, **65**, 606, 9603.
32. *Pat. jap.* 03/172370 (1991) wg WSCA 1993, **66**, 607, 426.
33. *Pat. europejski* 462 981 (1994) wg WSCA 1994, **67**, 626, 5870.
34. *Pat. jap.* 08/034830 (1996) wg WSCA 1997, **70**, 658, 2467.
35. *Pat. jap.* 06/033015 (1994) wg WSCA 1995, **68**, 636, 4340.
36. Kotchnova Z. A., Chrisanova T. A., Sorokin M. F.: *Lakokras. mat.* 1989, nr 2, 82.
37. Zadymov V. V., Lushchik V. I., Uvarov A. V.: *Lakokras. mat.* 1987, nr 2, 28.
38. Monte S.: *Polym. Paint. Col. J.* 1997, **187**, nr 4397, 16.
39. *Pat. jap.* 02/011675 (1990) wg WSCA 1990, **63**, 581, 8685.
40. *Pat. rosyjski* 1 689 391 (1993) wg WSCA 1993, **66**, 613, 5325.
41. *Pat. W. Brytanii* 2 305 919 (1999) wg WSCA 1999, **72**, 680, 1605.
42. Kotchnova Z. A., Svetlakova T. N., Sukhareva L. A.: *Surface Treat. Tech. Abs.* 1990, **32**, nr 3, 199.
43. Gerber V. D., Muzykantov V. N., Gavrikova E. V.: *Lakokras. mat.* 1989, nr 4, 70.
44. *Pat. jap.* 04/236279 (1992) wg WSCA 1994, **67**, 626, 5826.
45. Kurmakova I. N.: *Vysokomol. soed.* 1985, **27B**, 2, 906.
46. Suchareva L. A.: *Lakokras. mat.* 1982, nr 4, 30; 1985, nr 4, 37.
47. Markevich M. A.: *Vysokomol. soed.* 1985, **27A**, 1000.
48. Miasik G. M.: *Surface Coat. Internat. (JOCCA)* 1996, **79**, nr 6, 258.
49. Bastidas J. M., Cabanes J. M., Catala R.: *J. Coat. Techn.* 1997, **69**, nr 871, 67.

Otrzymano 31 XII 1999 r.