



Eastman TETRASHIELD™
protective resin systems

禁用六价铬

对于包装涂料有什么影响？

EASTMAN

法规要求与背景说明

随着人们日益关注六价铬对环境和健康的影响，食品金属包装行业的金属基材正转向使用不含六价铬的表面处理工艺。众所周知，六价铬具有毒性和致癌性，这引发了人们对于在食品接触材料中使用六价铬的担忧。许多监管机构已经认识到这些风险，并且出台了相关的行业标准，旨在探索更加安全的替代方案。

欧盟《关于化学品注册、评估、许可和限制规定》（REACH）和美国食品药品监督管理局（FDA）都提出了法规来限制六价铬在食品包装中的使用。在欧盟，六价铬已被确定为高度关注物质（SVHC）并纳入REACH附录XIV（授权物质清单），需要获得授权证书方可在限定期内使用¹，且授权证书将于2024年9月21日到期，但授权证书持有人向欧洲化学品管理局（ECHA）提交了审查报告，希望能延长授权期限。欧洲化学品管理局预计在2023年审议是否继续使用六价铬。如果审议通过，相关企业在2024年之后仍可继续使用六价铬。

六价铬[Cr(VI)]是铬元素的价态（+6）之一，广泛运用于各行各业。众所周知，六价铬会导致癌症，并对呼吸系统、肾脏、肝脏、皮肤和眼睛产生影响²。在合金中添加铬金属可提高淬透性和耐腐蚀性。但工人会在“热加工”期间接触到六价铬，例如焊接不锈钢和其他含铬金属的合金时。此外，六价铬化合物可用作染料、油漆、油墨和塑料中的颜料，也可以作为防腐剂添加到油漆、底漆和其他表面涂层中。铬酸是一种六价铬化合物，用于将铬电镀到金属部件上，以提供装饰性或保护性涂层。

¹<https://echa.europa.eu/applications-for-authorisation-consultation>

²<https://www.osha.gov/hexavalent-chromium>

CARB最新规定

加州禁止使用六价铬

加州空气资源委员会（CARB）最近通过了一项具有里程碑意义的禁令，要求镀铬行业停止使用六价铬，转而使用替代材料。出台这项新法规后，加州成为了美国第一个禁止使用六价铬的州。根据规定，电镀企业必须在2027年之前停止使用六价铬。新法规旨在激励制造商探索非六价铬表面处理工艺，从而提高安全性和可持续性。非六价铬表面处理工艺不仅降低了健康风险，而且符合消费者对环保和安全包装的要求。

替代六价铬的马口铁 表面前处理工艺

铬钝化马口铁

311 Cr-CrO马口铁



欧盟REACH
法规

CFPA

505马口铁



CFPA硫染色

555马口铁



电镀马口铁 (ETP) 和无铬钝化替代型 (CFPA) 马口铁的经典钝化工艺

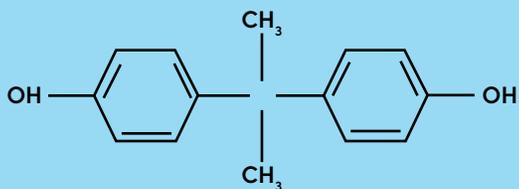
金属罐包装涂料的历史

使用环氧树脂涂层超过70年

18世纪，法国糖果商尼古拉·阿佩尔（Nicolas Appert）发明了一种通过加热和密封玻璃罐来防止食物变质的方法。拿破仑在带领军队作战时，就曾使用这种方法来运输食物。19世纪，英国商人彼得·杜兰德（Peter Durand）研制出了第一个由马口铁制成的金属罐。事实证明，金属比玻璃更加耐用。随着19世纪制造技术取得重大进步，金属食品罐包装在欧洲和美国得以大规模生产。此后，人们进一步改良金属罐制造技术，不仅可以保护金属罐免受食物腐蚀，而且还能保持良好的口感。

第一个金属罐内涂层由锡组成，作为食物和罐头之间的屏障。金属罐内涂层还曾使用过搪瓷。早期的有机涂层由蜡或虫胶制成，但性能不佳。环氧树脂涂层于1950年问世，不仅具有优异的耐腐蚀性，而且还能保持良好的食物口感。20世纪90年代末，人们开始关注双酚A二缩水甘油醚（BADGE）和起始单体双酚A（BPA）的健康危害。各国于2010年代相继颁布了禁令，并开发了替代涂层来取代环氧涂层。

双酚A（BPA）



2,2-双(4-羟基苯基)丙烷
 $C_{15}H_{16}O_2 = 228.29 \text{ g/mol}$

金属包装行业的马口铁创新

非六价铬表面处理为马口铁、电解镀铬铁（ECCS）和铝基板提供了一系列替代工艺。其中包括三价铬钝化以及由二氧化锆/二氧化钛、磷酸和和聚合物组成的保护层，后者称为无铬钝化替代品（CFPA）。三价铬作为电解镀铬铁（ECCS）的替代品越来越受欢迎。印度塔塔钢铁公司（Tata Steel³）和蒂森克虏伯（thyssenkrupp⁴）已经根据修订后的EN 10202-2022欧洲标准要求，研制出了三价铬涂层生产技术（TCCT[®]）。

安赛乐米塔尔集团（ArcelorMittal⁵）开发了一种不同的方法来取代电解镀铬铁（ECCS）。铬涂层主要是作为锡的经济替代品而开发的。

该方法使用铬酸浴进行电解处理，然后在黑钢板上沉积金属铬和氧化铬。名称通常为电解镀铬钢（ECCS）或无锡钢（TFS）。无锡钢具有极佳的漆膜附着力，使用前必须双面喷漆。无锡钢不适合焊接或锡焊。它的亮度较低，因此外观不如马口铁吸引人。由于无锡钢不含锡，因此耐腐蚀性较低，不适合用于pH值小于4的酸性食品。为了符合欧盟REACH法规要求，欧洲马口铁生产商正在开发电解镀铬铁（ECCS）的替代品。安赛乐米塔尔集团研制出了一种采用钛/锆钝化的低锡铁（LTS），并且可以提供任何规格。



³<https://www.tatasteeleurope.com/sites/default/files/tata-steel-apeal-packaging-chrome-free-passivation-alternative-cfpa-EN.pdf>

⁴<https://www.thyssenkrupp-steel.com/en/innovations/materials/rasselstein-cfpa/rasselstein-cfpa.html>

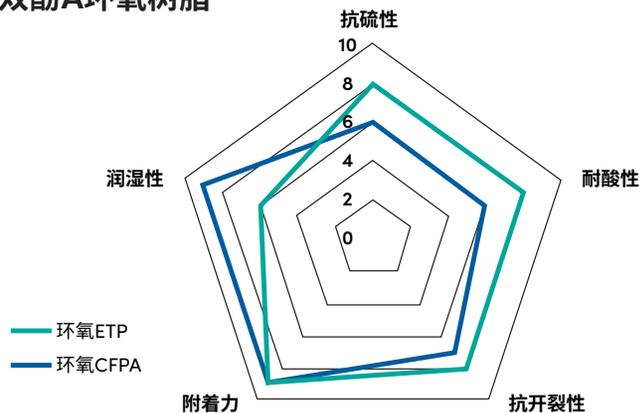
⁵https://packaging.arcelormittal.com/repository2/Unassigned/CatPack2017_170425i.pdf

非六价铬钝化对涂层技术的影响

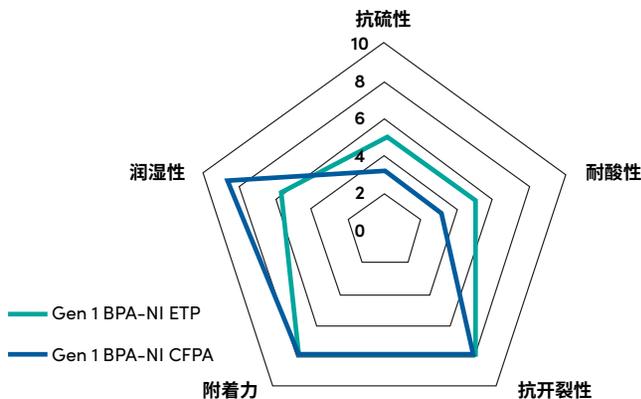
在电镀马口铁（ETP）和无铬钝化替代型（CFPA）马口铁板上作涂层防护时，我们评估发现，使用 Tetrashield 树脂可以带来以下优势：

- 在一些要求苛刻的应用中(例如包装高腐蚀性的内容物)，使用不含双酚A的涂料，尤其是第一代Gen 1 BPA-NI涂料，来保护无铬钝化替代型马口铁CFPA，其防护性能远不如铬钝化。
- 基于Tetrashield树脂的涂层，可以有效增强无铬钝化替代型马口铁CFPA的各项性能。

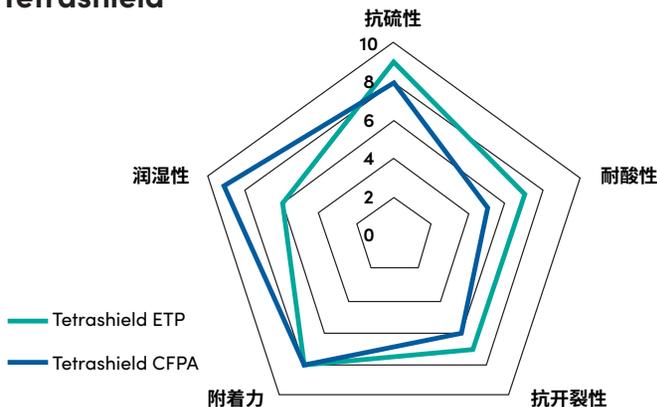
双酚A环氧树脂



Gen 1 BPA-NI



Tetrashield



食品包装罐的关键特性

去除六价铬钝化的挑战在于，将带有涂层的金属薄板转化成罐盖或罐身后，仍需保持优异的特性。涂层在基材上应具有良好的润湿性。在制罐过程中，涂层必须具备良好的金属附着力和适当的抗开裂性（柔韧性），从而最大限度地保护金属，并保持内部食品的良好口感。

大多数食品在包装过程中都需要进行杀菌处理。最难包装的食品其pH值常低于4。因此，涂层需要在高温下经受强酸的侵蚀。此外，某些食品中的蛋白质会在杀菌过程中降解，形成硫化氢（H₂S）。如果涂层无法为食品提供完美的保护屏障，那么硫化氢就会与基材上的锡发生反应。

在之前的图表中，Eastman评估了市面上的两种涂层体系，一种是以双酚A环氧树脂制作的，另一种名为“第一代不含双酚A（Gen 1 BPA-NI）”的市售涂料。同时与另一种基于 Eastman Tetrashield™ 树脂制作的实验涂料对比测试。我们使用涂敷线棒将这些涂料涂覆到马口铁（ETP）和无铬钝化替代型马口铁（CFPA）上（两种基材均为蒂森克虏伯公司提供），并在195°C的温度（PMT）下烘烤10分钟。

带有涂层的薄金属板被制作成罐盖、测试样片和一个四角不对称的金属盒。我们使用Enamel Rater测量漆膜孔隙率，从而评估抗开裂性。我们还使用各种食品模拟物，如强酸（2%乳酸，3%乙酸）和酸化硫溶液，并在131°C高压釜中灭菌一小时后，对罐盖和测试样片进行了测试。前面的蛛网图中显示了在ETP和CFPA马口铁上，涂层性能的直观比较结果。我们发现在所有涂料技术中，涂层对CFPA马口铁提供防护更具挑战性，尤其是在抗硫性和耐强酸性方面。然而，基于Tetrashield树脂的涂层则性能表现优异，能与传统的基于双酚A环氧树脂的涂层提供相似的性能。





总结

随着行业监管环境不断变化，企业需要遵守当前和未来的法规要求。本文阐述了金属包装行业如何在金属基材前处理工艺中去除六价铬，以及金属制造商提出的替代钝化方案。此外，本文还展示了马口铁（ETP）和无铬钝化替代型马口铁（CFPA）之间的性能差异，尤其是在抗硫性和耐强酸性方面。

金属包装行业正在加快BPA-NI涂层的转型进程。当该行业从ETP转向CFPA金属材料时，由于性能下降，某些市售BPA-NI（不含双酚A）涂料可能无法满足要求。使用Tetrashield高性能树脂制作的涂料，可提供与使用双酚A环氧树脂制作的涂料相似的性能，具备出色的抗硫性和耐强酸性，非常适合作为金属包装行业用涂料的替代树脂。该产品可在不影响食品安全或保质期的情况下，推动金属包装行业向不含双酚A（BPA-NI）涂层和无铬钝化替代型马口铁（CFPA）金属基材的转型。

EASTMAN

Eastman公司总部

P.O. Box 431

Kingsport, TN 37662-5280 U.S.A.

美国和加拿大, 800-EASTMAN (800-327-8626)

其他位置, + (1) 423-229-2000

eastman.com/locations

虽然本文中阐述的信息和建议出于诚意提供, 但是Eastman Chemical Company (“Eastman”)及其子公司对其完整性或准确性不作任何声明或保证。您必须自行确定其对于您的自用、环境保护、您的员工及产品购买者的健康与安全的适用性和完整性。本文中包含的任何内容均不构成对使用任何产品、流程、设备或与任何专利冲突的配方所提出的建议, 并且我们不对相关使用不会侵犯任何专利做出任何明示或暗示的声明或保证。此处对于信息或信息所指代的产品不做任何关于适销性、适用于某特定用途或任何其他性质的明示或暗示的声明或保证, 并且本文中的任何内容均不会放弃卖方的任何销售条件。

可在线获取, 也可通过申请获取规定了处理和存放我们的产品时应遵守的安全预防措施的安全数据表。在处理我们的产品之前, 您应获取并审阅可用的材料安全信息。如果提及的任何材料并非我们的产品, 则应遵守其制造商建议的适当工业卫生和其他安全预防措施。

© 2023 Eastman。本文中引用的Eastman品牌是Eastman或其子公司之一的商标或根据授权使用。本文中引用的非Eastman品牌是其各自所有者拥有的商标。