



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 008**

51 Int. Cl.:
C08G 59/14 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05716296 .8**
96 Fecha de presentación : **21.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1740635**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.01.2007**

54 Título: **Composición de revestimiento.**

30 Prioridad: **29.03.2004 EP 04290827**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.07.2011

73 Titular/es:
AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es: **Masselin, André;**
Lo, Tung-Fai;
Helias, Pascal y
Couaillet, Francis

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 363 008 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento

Esta invención se refiere a una composición de revestimiento reticulable, su preparación y uso

5 Los recipientes metálicos para alimentos y bebidas, a menudo denominados latas, habitualmente están revestidos en el interior para evitar la reacción entre el contenido y el metal del que está formada la lata. Tal reacción conduce tanto a un deterioro no deseado de la lata como también a efectos potencialmente dañinos sobre el contenido, particularmente en términos de cambios en la calidad y el sabor. Sin un revestimiento interior, la mayoría de las latas de alimento y bebida no seguirían siendo utilizables durante mucho tiempo. El revestimiento se aplica a menudo al metal plano mediante revestimiento con rodillo antes de que se forme la lata y a continuación se seque y/o se cure en una operación de estufado. Temperaturas del horno típicas usadas son aproximadamente 200°C durante 6 a 12 minutos. A continuación, la lata se forma a partir del metal plano mediante un procedimiento de embutición antes de llenarse con alimento o bebida y finalmente sellarse.

15 Se requiere que los revestimientos tengan muy buenas flexibilidad, adhesión, esterilización, propiedades de estabilidad y resistencia al rubor. La flexibilidad y la adhesión son esenciales si el revestimiento ha de permanecer intacto durante el procedimiento de formación de la lata cuando la lámina metálica plana revestida se embute en la forma de la lata. Cuando las latas se llenan con alimento, el contenido habitualmente se esteriliza al calentar la lata sellada hasta temperaturas de alrededor de 130°C durante de 1 a 2 horas (dependiendo de la naturaleza del alimento). El revestimiento está entonces en contacto directo con el contenido de la lata durante un período de tiempo considerable que podría ser de muchos años. Durante la esterilización y el almacenamiento subsiguiente, se requiere que el revestimiento mantenga su integridad a fin de prevenir la corrosión de la lata metálica y para prevenir la migración del metal hacia el contenido de la lata. Adicionalmente, el revestimiento no debe deteriorar el contenido al liberar material no deseado o al alterar el aroma o la apariencia. Estas propiedades de resistencia afectan no solo a la vida útil de almacenaje del producto sino también a la salud y la seguridad públicas. Así, hay unos requisitos particularmente restrictivos y específicos de las composiciones de revestimiento para interiores de latas que son diferentes de los de otros revestimientos.

25 La patente de Estados Unidos US 4.098.735 muestra hacer reaccionar un ácido monocarboxílico y un ácido dicarboxílico con resinas diepoxídicas a fin de prevenir incrementos en el peso molecular. Estas resinas diluibles con agua tienen altos índices de acidez y así requieren grandes excesos de ácido dicarboxílico sobre el ácido monocarboxílico.

30 Un tipo conocido de composición de revestimiento para latas se basa en una resina epoxídica formada a partir de la reacción de éter diglicidílico de bisfenol A (subsiguientemente denominado BADGE) con bisfenol A. La reacción produce una resina que consiste en una mezcla de componentes en lugar de un solo componente. Esto se debe a que los reaccionantes son difuncionales y así producen una variedad de componentes que pueden reaccionar adicionalmente entre sí o de hecho consigo mismos. De este modo, puede resultar una resina con una distribución de pesos moleculares muy amplia. Los componentes de resina de bajo peso molecular por debajo de 1000 daltons, incluyendo el BADGE, pueden ser especialmente problemáticos debido a que se extraen fácilmente de un revestimiento reticulado en el interior de una lata, contaminando de ese modo el contenido.

40 Cuando se usa un exceso de BADGE, el principal componente de la resina resultante tiene un grupo epoxi en cada extremo de la cadena de polímero para formar una resina diepoxídica. Cuando se hacen reaccionar entre sí cantidades equimolares de BADGE y bisfenol A el polímero resultante tiene un grupo hidroxilo en un extremo y un grupo epoxi en el otro. Sin embargo, las resinas formadas con cantidades equimolares de BADGE y bisfenol A tienden a ser de alta viscosidad y generalmente difíciles de manejar en la fabricación. Otras resinas epoxídicas distintas al propio BADGE del tipo descrito anteriormente también tienen grupos hidroxilo secundarios en la cadena principal de polímero.

45 El número de grupos epoxi por cadena de polímero es una característica importante de las resinas epoxídicas. El peso equivalente de epoxi, denominado EEW, se usa a menudo para indicar este rasgo. Por ejemplo, el EEW calculado del BADGE es 170, ya que tiene dos grupos epoxi, y tiene un peso molecular de 340. Hacer reaccionar dos moles de BADGE con uno de bisfenol A producirá una resina diepoxídica con un EEW teórico de 454. Por supuesto, debido a que los reaccionantes son difuncionales, se produce una mezcla estadística de moléculas de componentes y el EEW medio puede ser inferior que el EEW teórico.

50 Las composiciones de revestimiento de resina epoxídica comprenden una resina epoxídica y un reticulador tal como una resina fenólica disuelta o dispersada en un líquido orgánico. En tales composiciones el reticulador reacciona predominantemente con los grupos epoxi y cualesquiera hidroxilos presentes en la resina durante la operación de estufado para formar un revestimiento final reticulado.

55 Puede encontrarse BADGE extraíble en composiciones de revestimiento para latas de resina epoxídica conocidas. Por extraíble se entiende que el BADGE es detectable en los alimentos y bebidas contenidos en las latas, cuyos interiores se han revestido con tales revestimientos basados en resina epoxídica y reticulados. Han surgido problemas sanitarios acerca de la aparición de componentes de resina de bajo peso molecular, en particular BADGE, que aparecen en el alimento. Como resultado, se han propuesto por parte de corporaciones gubernamentales e industriales límites del nivel de BADGE extraíble en el revestimiento reticulado, a saber menores

de o iguales a 166 microgramos/dm² (un dm² es 0,01 m²).

Generalmente, se considera que los componentes de resina por debajo de 1000 daltons son absorbidos por el intestino humano y de mamífero. Aunque todavía no existen límites para estos componentes, no obstante, mantener estos al mínimo es un objetivo deseable de la industria de los revestimientos con anticipación a la legislación futura y los problemas existentes para los consumidores.

Aunque sin querer limitarse por esto, se cree que el BADGE extraíble está presente en resinas epoxídicas debido a que la ruta para la fabricación de tales resinas implica la reacción de un compuesto epoxídico difuncional, típicamente BADGE, con un compuesto hidroxilado difuncional, a saber bisfenol A. Debido a que esto puede producir un material que tiene un grupo hidroxilo en un extremo y un grupo epoxi en el otro extremo, la molécula resultante puede reaccionar con una molécula similar o una molécula de BADGE o una molécula de bisfenol A o una combinación. Por consiguiente, la estequiometría de la reacción es extremadamente compleja y el consumo total de los reaccionantes es muy difícil de alcanzar, de ahí la presencia de pequeñas cantidades de componentes de bajo peso molecular tales como BADGE y bisfenol A en la resina. Alternativamente y adicionalmente, tales componentes pueden formarse y extraerse en el contenido de la lata durante el procedimiento de esterilización. Aunque el nivel en la resina sea muy bajo, aun cuando se formule en un revestimiento y se reticule, el nivel de BADGE que es extraíble permanece por encima del objetivo propuesto mencionado anteriormente.

El nivel muy bajo de BADGE libre no es fácil de alcanzar mediante simples modificaciones de las formulaciones existentes. El problema es particularmente agudo en las latas más pequeñas que tienen un área de la superficie interior mayor, y así más revestimiento, en relación con el volumen del contenido. El problema es formular revestimientos adecuados para latas que cumplan los requisitos de niveles muy bajos de BADGE y otros componentes de resina de bajo peso molecular mientras que retengan o mejoren todas las otras características requeridas de, en particular, aroma, resistencia a la esterilización y rubor y también contenido de sólidos, flexibilidad y adhesión.

El método usado para estimar la cantidad de material extraíble implica que el revestimiento para prueba se aplique a metal, se caliente para efectuar la reticulación y el metal revestido se sumerja en acetonitrilo. La concentración en el acetonitrilo se estima usando una técnica cromatográfica y se estima la concentración en el revestimiento reticulado. El método se describe con más detalle más tarde en esta memoria descriptiva.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento reticulado protectora que comprende resina epoxídica modificada y reticulador, siendo la resina epoxídica modificada el producto de reacción, en peso, de

i) de 80 a 99,9 partes de resina diepoxídica de un peso equivalente de epoxi de 500 a 5000 y formada a partir de la reacción de éter diglicídico de bisfenol A y bisfenol A y

ii) de 0,1 a 20 partes de material reactivo

caracterizada porque

a) la resina diepoxídica contiene menos de 20% de componentes de resina de peso molecular menor de 1000 daltons, incluyendo éter diglicídico de bisfenol A

y el material reactivo comprende

b) un material orgánico monofuncional de peso molecular al menos 100 daltons que tiene un resto capaz de reaccionar con los restos epoxi de la resina diepoxídica y

c) un ácido dicarboxílico de peso molecular menor de 300 daltons que tiene dos restos capaces de reaccionar con los restos epoxi de la resina diepoxídica y donde la relación de material orgánico monofuncional a ácido dicarboxílico, calculada sobre una base molar, es de 3:1 a 12:1.

En una solución alternativa al problema descrito anteriormente, se proporciona una composición de revestimiento reticulado protectora que comprende resina epoxídica modificada y reticulador, siendo la resina epoxídica modificada el producto de reacción, en peso, de

i) de 80 a 99,9 partes de resina diepoxídica de un peso equivalente de epoxi de 500 a 5000 y formada a partir de la reacción de éter diglicídico de bisfenol A y bisfenol A y

ii) de 0,1 a 20 partes de material reactivo

caracterizada porque

a) la resina diepoxídica contiene menos de 20% de componentes de resina de peso molecular menor de 1000 daltons

y el material reactivo comprende

b) un material orgánico monofuncional de peso molecular al menos 100 daltons que tiene un resto capaz de reaccionar con los restos epoxi de la resina diepoxídica y

c) ácido tartárico que tiene dos restos capaces de reaccionar con los restos epoxi de la resina diepoxídica.

Preferiblemente, el componentes de resina comprende BADGE.

Preferiblemente, los componentes de resina de peso molecular menor de 1000 daltons comprenden menos de 2%, más preferiblemente menos de 0,005% a 1%, aún más preferiblemente de 0,01% a 0,5% y lo más preferiblemente de 0,03% a 0,3%, y donde la relación de material orgánico monofuncional a ácido dicarboxílico calculada sobre una base molar es 3:1 a 12:1.

Más preferiblemente, los restos reactivos del material orgánico reaccionan con los restos epoxi de la resina diepoxídica, especialmente con los restos epoxi de las pequeñas cantidades de BADGE. Esto tiende a incrementar el peso molecular de la resina reduciendo de ese modo las cantidades de componente de resina por debajo de 1000 daltons, incluyendo el BADGE extraíble. Preferiblemente, la cantidad de componentes de resina de peso molecular por debajo de 1000 daltons extraíbles de la película reticulada está por debajo de 125 microgramos/dm² de revestimiento reticulado, más preferiblemente de 1 a 100 microgramos/dm² y lo más preferiblemente de 1 a 65 microgramos/dm², según se mide mediante el método posterior.

Preferiblemente, la cantidad de BADGE extraíble de un revestimiento reticulado de la composición de revestimiento es menor de 0,3 microgramos/dm². Esto supera la práctica industrial actual y en cualquier caso es más seguro para los consumidores. Aún más preferiblemente, la cantidad de BADGE extraíble está por debajo de 0,2 microgramos/dm² y la cantidad de componentes de resina de bajo peso molecular extraíbles de la película reticulada es de 1 a 125 microgramos/dm².

Por diepoxídica se entiende que, de media, la resina epoxídica tiene dos grupos epoxi por molécula. Preferiblemente el peso equivalente de epoxi es de 750 a 4000 y más preferiblemente de 1000 a 2500. Ejemplos adecuados de resinas diepoxídicas incluyen Epikote 1004 y Araldite 6084, que son ambas resinas diepoxídicas tipo 4, Epikote 1007 es un tipo 7 y DER 669-2Q es un tipo 9. Se entiende generalmente por los expertos en la técnica que la palabra "tipo" significa en número medio de unidades repetitivas en la cadena principal de resina. Como tal, a medida que el número del tipo se incrementa, el peso molecular aumenta y el EEW para un número dado de restos epoxi caerá.

La resina diepoxídica puede preformarse, en cuyo caso puede necesitar disolverse en un disolvente portador líquido antes de hacerse reaccionar adicionalmente con el material reactivo. Alternativamente, la reacción con el material reactivo puede seguir a la fabricación del propio compuesto diepoxídico. Lo último se prefiere ya que evita la etapa adicional de aislar la resina diepoxídica de cualquier disolvente y a continuación tener que redisolverla o redispersarla de nuevo antes de la reacción.

Preferiblemente, la composición de revestimiento es un líquido, ya que esto facilita aplicar un revestimiento uniforme delgado a un sustrato.

La cantidad de material reactivo usada para modificar la resina diepoxídica es preferiblemente suficiente para reaccionar con al menos 30% del número de grupos epoxi disponibles de la resina diepoxídica modificada. Si la cantidad de material reactivo seleccionada solo es suficiente para reaccionar con menos de 30% de los grupos epoxi disponibles, la cantidad de BADGE extraíble y otros componentes de resina de bajo peso molecular, aunque reducida, normalmente sigue siendo inaceptablemente alta. Más preferiblemente, la cantidad de material reactivo elegida es suficiente para reaccionar con de 30 a 90% de los grupos epoxi de la resina ya que esto deja algunos grupos epoxi disponibles para la reticulación. Aún más preferiblemente, es de 40 a 80% y lo más preferiblemente, de 50 a 75%. El número de grupos epoxi disponibles puede estimarse fácilmente mediante valoración con ácido perclórico.

Es ventajoso limitar la cantidad de material reactivo usada para modificar la resina diepoxídica hasta menos de 25% en peso de la resina epoxídica modificada. Se prefiere más de 1 a 20%, se prefiere más de 1 a 15% y lo que más se prefiere es de 4 a 10%. Esto asegura que las propiedades del revestimiento curado sean suficientes para sobrevivir al procedimiento de esterilización.

El material reactivo capaz de reaccionar con los restos epoxi de la resina diepoxídica preferiblemente comprende restos amina, fenol y/o ácido carboxílico. Más preferiblemente, el resto capaz de reaccionar con la resina diepoxídica es carboxilo. Aún más preferiblemente, el material reactivo es un ácido carboxílico orgánico. Incluso más preferiblemente, el contenido de ácido carboxílico orgánico total de la resina epoxídica modificada es de 1 a 20% en peso.

El material orgánico monofuncional debe ser de un peso molecular de al menos 100 daltons, preferiblemente de 100 a 350, más preferiblemente de 200 a 270. Ejemplos adecuados incluyen ácidos monocarboxílicos orgánicos tales como ácidos monocarboxílicos alifáticos y aromáticos y alquifenoles. Se prefieren los ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados ya que estos tienen el efecto menos adverso sobre el aroma. Cualquier insaturación en el ácido también tiende a producir un efecto perjudicial sobre el aroma y algo de rubor de la resina epoxídica modificada, haciendo difícil la última característica formular un revestimiento blanco. El más preferido es el ácido mirístico, también conocido como ácido tetradecanoico, de fórmula C₁₃H₂₇-CO₂H, ya que este tiene el menor efecto sobre la pérdida de aroma mientras que produce una reducción significativa en la cantidad de BADGE extraíble y otros componentes por debajo de 1000 daltons de peso molecular. También pueden usarse ácidos grasos presentes en la naturaleza tales como ácido graso de coco.

- 5 El ácido dicarboxílico debe ser de un peso molecular menor de 300 daltons, preferiblemente de 30 a 299, más preferiblemente de 50 a 299 y lo más preferiblemente de 130 a 170. Ejemplos adecuados incluyen ácidos alifáticos y dicarboxílicos orgánicos tales como ácido succínico, ácido maleico, ácido tartárico y ácidos aromáticos tales como ácido ftálico. Preferiblemente, el ácido dicarboxílico tiene al menos un grupo hidroxilo en la cadena para potenciar la reacción con el reticulador durante el curado de la composición de revestimiento aplicada. Más preferiblemente, el ácido dicarboxílico es ácido tartárico.
- 10 Aunque tales restos hidroxilo son en principio capaces de reaccionar con los restos epoxi, la velocidad de reacción de tales hidroxilos con relación a la velocidad de reacción de carboxilo con restos epoxi es de hecho muy baja. De ahí que, cuando tales restos carboxilo e hidroxilo están compitiendo para reaccionar con restos epoxi, los restos hidroxilo son efectivamente no reactivos. Así, por ejemplo, el ácido tartárico, que contiene dos restos hidroxilo y dos restos ácido carboxílico, se considera difuncional ya que solo los restos carboxilo reaccionan con los restos epoxi.
- 15 Lo más preferiblemente, el ácido monocarboxílico es ácido tetradecanoico y el ácido dicarboxílico es ácido tartárico ya que esto produce el mejor equilibrio de bajo contenido de BADGE extraíble, aroma y sólidos del revestimiento.
- Algun material orgánico trifuncional puede usarse o de hecho estar presente accidentalmente. Sin embargo, debe tenerse cuidado de mantener tal material a un nivel bajo para evitar que la resina modificada gelifique durante la fabricación. El nivel de tal material trifuncional se mantiene preferiblemente por debajo de 30% del ácido dicarboxílico calculado sobre una base molar.
- 20 Se ha encontrado que el uso de altos niveles del material orgánico monofuncional, especialmente un ácido monocarboxílico orgánico, afecta al sabor de ciertos alimentos y bebidas y, así, es mejor evitarlos. Una cantidad demasiado baja, según se mencionó previamente, no reduce el nivel de BADGE hasta el nivel bajo requerido. A la inversa, altos niveles de ácido dicarboxílico presentes en la resina dan como resultado una viscosidad incrementada de la resina, limitando de ese modo los sólidos máximos con los que puede formularse el revestimiento. A fin de evitar tales problemas, la cantidad relativa de material orgánico monofuncional a ácido dicarboxílico es preferiblemente de 1,5:1 a 6:1 sobre una base molar, más preferiblemente de 3:1 a 12:1, aún más preferiblemente de 4:1 a 8:1, y lo más preferiblemente de 5:1 a 8:1.
- 25 El peso equivalente de epoxi de la resina epoxídica modificada es preferiblemente menor de 50000, más preferiblemente de 175 a 30000 y aún más preferiblemente de 1000 a 15000. Por encima de aproximadamente 10000, la viscosidad de la resina se incrementa hasta el punto de que deben reducirse los sólidos de la composición de revestimiento. Esto limita la utilidad en aplicaciones comerciales. Las más preferidas son resinas epoxídicas modificadas de un peso equivalente de epoxi de 3000 a 10000 ya que estas tienen el equilibrio global preferido de propiedades.
- 30 Ejemplos adecuados de reticuladores incluyen reticuladores resinosos tales como melamina-formaldehído, fenol-formaldehído, urea-formaldehído, polifenoles tales como resinas Novalac, y poliaminas. Tales reticuladores reaccionarán principalmente con los grupos epoxi y cualesquiera grupos hidroxilo de la resina modificada. Cuando están presentes suficientes grupos epoxi en la resina, pueden usarse ácidos polifuncionales tales como ácido cítrico o anhídrido trimelítico para efectuar la reticulación.
- 35 Preferiblemente, el reticulador es una resina fenólica.
- Preferiblemente, el reticulador comprende de 0,5% a 50% basado en el contenido de materias no volátiles de la composición de revestimiento.
- 40 El revestimiento puede contener pigmento o estar libre de pigmento. Preferiblemente, la composición de revestimiento está sustancialmente libre de pigmento, especialmente cuando se usa para revestir interiores de latas.
- Los revestimientos pueden aplicarse a diversos materiales de sustrato, incluyendo metal, especialmente metal para latas, plásticos y vidrio. Pueden aplicarse por medios convencionales tales como revestimiento con brocha, inmersión, pulverización o rodillo.
- 45 Después de la aplicación a un sustrato adecuado, preferiblemente, el revestimiento se reticula. Esto se consigue habitualmente al calentar para eliminar en primer lugar cualquier líquido portador y a continuación para incrementar la reacción entre la resina diepoxídica modificada y el reticulador. Condiciones típicas usadas para efectuar la reticulación incluyen de 180 a 220°C de temperatura máxima durante 6 a 12 minutos a la temperatura máxima.
- 50 También se proporciona un procedimiento para producir un revestimiento reticulado sobre un recipiente metálico, caracterizado porque comprende las etapas de aplicar un revestimiento de acuerdo con la invención y hacer que el revestimiento se reticule.
- Se proporciona además un recipiente metálico, especialmente una lata revestida con el revestimiento de la invención.
- 55 También se proporciona un procedimiento para producir la resina epoxídica modificada de la invención al hacer que una resina diepoxídica de un peso equivalente de epoxi de 500 a 5000, formada mediante la reacción de BADGE y bisfenol A y que contiene pequeñas cantidades de componentes de resina de peso molecular por debajo de 1000 daltons, incluyendo BADGE extraíble, reaccione con un material orgánico monofuncional de un peso molecular de al menos 100 daltons y un ácido dicarboxílico de un peso molecular menor de 300 daltons.

5 El material reactivo monofuncional tiende a ser más lento en reaccionar que el ácido dicarboxílico. Esto es especialmente así cuando el material monofuncional es un ácido carboxílico. Preferiblemente, el material orgánico monofuncional se hace reaccionar con la resina diepoxídica en primer lugar, haciéndose reaccionar el producto resultante con el ácido dicarboxílico en una etapa posterior. Esto tiende a producir resinas modificadas de viscosidad inferior que cuando el material reactivo mono- y di-funcional se hacen reaccionar como una mezcla.

La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos de los que los Ejemplos A, B y C son ejemplos de resina comparativa y 3C, 4C, 5C, 6C Y 7C son composiciones de revestimiento comparativas. El Ejemplo 1 es una resina de la invención y el Ejemplo 2 es una composición de revestimiento de la invención.

Los materiales mencionados en los ejemplos se listan y están disponibles de los suministradores indicados.

10 DER 331 es éter diglicidílico de bisfenol A (EEW =184-189) y está disponible de Dow BP42, St Ouen Cedex 93402, Francia.

DPP es bisfenol A y está disponible de Dow BP42, St Ouen Cedex 93402, Francia.

Cyphos 442W es un catalizador de fosfonio y está disponible de Cytec, Syllic 256, Rungis Cedex 94568, Francia.

MPA es disolvente de acetato de metoxipropanol disponible de Shell, Chemin Dept 54, 13130 Berre l'Etang, Francia.

15 Sol 100 es un disolvente aromático (intervalo de ebullición 166 a 184°C) y está disponible de Shell, Chemin Dept 54, 13130 Berre l'Etang, Francia.

Prifac 7907 es un ácido monocarboxílico orgánico de 12 a 14 carbonos y está disponible de Unichema de 148, Bld. Haussemann, 75008, París, Francia.

20 El ácido tartárico se obtuvo de Univar y está disponible de 17, Ave Louison Bobet, 15 94132, Fontian sous bois Cedex, Francia.

BG es butilglicol y está disponible de BP, Parc St Christophe-Newton 1, 10, Ave. de l'Entreprice, 95866, Francia.

El butanol está disponible de Perstorp de 5-7, rue Marcelin Berthlot, 92762 Antony Cedex, Francia.

SFC112 es una resina reticuladora de PF disponible de Schenectady.

El adyuvante de flujo Baysilon PL está disponible de Bayer.

25 LancoGlidd TPG060 es una cera de polietileno disponible de Lubrizol Corporation.

MÉTODOS DE PRUEBA

El método usado para estimar el nivel de BADGE extraíble es como sigue.

30 Un panel de acero plano de un área de 1,5 dm² (equivalentes a 0,01 m²) se reviste con rodillo con la composición de revestimiento de prueba para conseguir un peso de revestimiento secado 5 a 7 g/m². Después de permitir que el disolvente se vaporice, el panel revestido se calienta en un horno a 200°C durante 11 minutos para efectuar el curado. Después de dejarse enfriar, el panel se sumerge completamente en 50 ml de acetonitrilo durante 24 horas a temperatura ambiente. El acetonitrilo contiene 1 microgramo/ml de terc-butil-fenol como un patrón de referencia. La concentración de BADGE y otros materiales extraíbles del revestimiento extraídos en el acetonitrilo se determina mediante HPLC con gradiente en fase inversa (columna 125 x 4 mm acero inoxidable, Nucleosil 100-5 C18, tamaño de partícula 5 micras, caudal de 0,75 ml/minuto, 10 microlitros de volumen de inyección y temperatura de 30°C), con detección de fluorescencia (excitación a 275 nm, emisión 300 nm). Una solución adecuada de BADGE y cualesquiera otros analitos pertinentes se hace pasar separadamente como un calibrador y se usa alcohol terc-butílico como un patrón interno para ambos. Los gradientes del eluyente se resumen posteriormente:

	Metanol	Acetonitrilo	Agua
0 minutos	0	35	65
30 minutos	0	49	41
45 minutos	0	100	0
55 minutos	0	100	0

El método usado para estimar el material extraíble total de peso molecular por debajo de 1000 daltons

40 Siguiendo el mismo procedimiento que para estimar el BADGE, la cantidad que se determinaba mediante el área total de los picos se eluía en hasta e incluyendo 47,5 minutos.

La cantidad de BADGE extraíble y material extraíble total de peso molecular por debajo de 1000 daltons se calcula y se expresa en unidades de microgramos/m² de revestimiento reticulado secado.

El método usado para determinar cualquier cambio en el aroma del contenido de una lata.

45 Cuatro paneles planos, cada uno de un tamaño de 7 x 25 cm, se preparan de acuerdo con el método usado para

5 estimar el nivel de BADGE extraíble. Los paneles curados revestidos se sumergen en 500 ml de agua mineral sin gas Evian en un vaso de precipitados de vidrio. El vaso de precipitados se coloca en un autoclave y la temperatura se eleva hasta 130°C y se mantiene así durante 1 hora. Los paneles se retiran y el agua se deja enfriar hasta temperatura ambiente, tiempo después del cual un degustador experto compara el sabor de esta agua con un blanco; esto es, agua mineral que no ha tenido paneles revestidos sumergidos en ella. El agua se puntúa de 1 a 3 con relación al blanco, siendo 1 muy similar y teniendo así poco sabor y 3 un sabor fuerte.

El método usado para determinar la resistencia al rubor de la composición de revestimiento.

10 Paneles de acero planos revestidos de un tamaño de aproximadamente 6 x 6 cm se preparan de acuerdo con el método usado para estimar el sabor. Los paneles revestidos curados se sumergen a continuación en agua que contiene 3% en peso de cloruro sódico y la temperatura se eleva hasta 130°C y se mantiene durante 1 hora, tiempo después del cual los paneles se retiran, se dejan enfriar durante 1 hora y se evalúan a simple vista. Se apunta cualquier blanqueamiento del revestimiento. Los revestimientos aceptables no tienen blanqueamiento.

La viscosidad se determinó usando el método de la bola cayente.

15 Una resina líquida o solución de resina se pone en un tubo de ensayo de aproximadamente 16 cm de altura y 12 mm de diámetro y que tiene dos marcas separadas 10 cm. El tubo de ensayo se sumerge en un baño de agua a 25°C y se deja equilibrar. Una bola de acero de 2 mm de diámetro que pesa 32,5 miligramos se deja caer en el centro del tubo de ensayo y se registra el tiempo empleado para pasar las dos marcas. La viscosidad se apunta en segundos.

El peso equivalente de epoxi se mide mediante valoración.

20 Una cantidad conocida de la resina diepoxídica se disuelve en un disolvente adecuado y se añade una cantidad conocida de bromuro de tetraetilamonio. Se añade ácido perclórico para liberar bromuro de hidrógeno que a su vez reacciona con cualesquiera grupos epoxi en la solución de resina. El bromuro de hidrógeno restante se determina mediante valoración con ácido perclórico usando violeta cristal como indicador.

El contenido de sólidos de la resina.

Este se determinó al pesar una muestra de resina antes y después de calentar a 200°C durante 30 minutos.

25 **EJEMPLOS**

En los siguientes ejemplos, el EEW de la resina diepoxídica se incrementa en primer lugar de 184-189 a 1700-1800 al reaccionar con bisfenol A. Las resinas diepoxídicas resultantes contienen pequeñas cantidades de BADGE

Ejemplo 1

30 A un matraz de fondo redondo de 4 litros equipado con un agitador plano y un condensador se añadieron 311,32 g de DER 331, 158,30 g de DPP, 0,31 g de Cyphos 442W, 58,70 g de AMP y 58,70 g de Solvesso 100. El contenido se calentó hasta una temperatura de 168°C y se mantuvo hasta que la viscosidad de la mezcla de reacción, medida por el método de la bola cayente como una solución al 40% en peso en butilglicol a 25°C, era de 9 s a 11 s. Esto es equivalente a un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 1700 a 1800. Veinte minutos después de que se alcanzara la viscosidad deseada, se añadieron a la mezcla de reacción 28,83 g de Prifac 7907, 6,11 g de Solvesso 35 100 y 0,31 g de Cyphos 442W. La reacción continuaba hasta que la viscosidad según el método de la bola cayente alcanzaba de nuevo 10 s a 11 s y el EEW se incrementaba hasta 3600 (aproximadamente 90 minutos después de la adición de Prifac 7907), tiempo después del cual se añadieron 3,05 g de ácido tartárico. La temperatura de 170°C se mantuvo durante dos horas y media adicionales para completar la reacción. Finalmente, se añadieron 230,11 g de 40 butilglicol, 60,11 g de Solvesso 100 y 84,14 g de butanol para diluir hasta los sólidos deseados de aproximadamente 50% en peso y a continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.

La resina epoxídica modificada resultante tenía los siguientes parámetros.

Contenido de sólidos de 50,2%.

Viscosidad según el método de la bola cayente 76 s.

45 EEW de 7180.

Resinas Modificadas Comparativas

Tres resinas modificadas comparativas identificadas como A, B y C se elaboraron de acuerdo con el método usado en el Ejemplo 1 pero usando los ingredientes y las cantidades listados en la Tabla 1

Tabla 1

	Resina A	Resina B	Resina C
Ingrediente	partes	partes	partes
DER331	331,46	331,46	331,46
DPP	168,54	168,54	168,54
Cyphos 442W	0,25	0,25	0,25
MPA	26,25	26,25	26,25
Solvesso 100	62,50	62,50	62,50
MPA	36,25	36,25	36,25
Ácido tartárico	-	-	3,25
Prifac 7907	-	30,70	-
Solvesso 100	-	26,10	-
Cyphos 442W	-	0,25	-
Butilglicol	227,50	245,00	227,50
Butanol	82,50	88,75	82,50
Solvesso 100	65,00	64,00	65,00
Viscosidad según el método de la bola cayente (s)	38	36	87
Sólidos (% en peso)	50,4	50,2	50,6
EEW	1750	3700	2240

Ejemplo 2: Composición de Revestimiento

La solución de resina del Ejemplo 1 se convirtió en una composición de revestimiento, denominada Ejemplo 2, de acuerdo con el siguiente método.

5 A un recipiente de mezcladura provisto de un agitador y que contenía 57,54 partes de la resina epoxídica modificada del Ejemplo 1 se añadieron 21,20 partes de resina reticuladora de fenol-formaldehído SFC112. Se añadió 1,00 parte de ácido fosfórico al 20% en peso como un catalizador para la reacción de reticulación. Se añadieron 1,5 partes de adyuvante de flujo Baysilon PL al 1% en peso y 1,640 partes de LancoGlidd TPG060 para incrementar la dureza superficial. Se añadieron a continuación los siguientes disolventes; 11,110 partes de Solvesso 100, 3,39 partes de butilglicol, 3,86 partes de acetato de butilo, 0,55 partes de isopropanol y 2,36 partes de butanol. La composición de
10 revestimiento se agitó durante 10 minutos más después de la adición final de disolvente.

Las resinas comparativas A, B y C se convirtieron en composiciones de revestimiento identificadas como 3C, 4C, 5C, 6C y 7C, de acuerdo con el método usado en el Ejemplo 2 pero usando los ingredientes y las cantidades listados en la Tabla 2

	3C	4C	5C	6C	7C
Ingrediente	partes	partes	partes	partes	partes
Resina A	57,40	57,40			
Resina B			57,40	57,40	
Resina C					57,40
SFC 112	21,20	21,20	21,20	21,20	21,20
Ácido fosfórico (20% en peso)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Baysilon PL (1% en peso)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
LancoGlidd TPG 060	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64
Ácido tartárico	-	0,87	-	0,87	-
Solvesso 100	7,09	6,73	7,09	6,73	7,09
Butilglicol	3,39	3,22	3,39	3,22	3,39
Acetato de butilo	3,86	3,67	3,86	3,67	3,86
Isopropanol	0,55	0,52	0,55	0,52	0,55
Butanol	2,36	2,24	2,36	2,24	2,36
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

- 5 Las propiedades y el comportamiento del revestimiento reticulado se estimaron usando los métodos de prueba descritos anteriormente y los datos se resumen en la Tabla 3

Composición de Revestimiento	2	3C	4C	5C	6C	7C
BADGE Extraíble (microgramos/dm ²)	¹ ND	30,8	28,2	1,5	0,5	9,5
Material total <1000 Da (microgramos/dm ²)	41	514	538	174	300	375
Sabor	1					
Contenido de sólidos (% en peso)	42	42	42	42	42	42
² Viscosidad (s)	78	60	65	57	55	89

¹ND significa no detectable (<0,2 microgramos/dm²)

²La viscosidad se mide usando ISO 2431 usando la copa número 6 a 25°C

- 10 Todos los ejemplos tenían cantidades de bisfenol A por debajo del límite detectable de 0,3 microgramos/dm².

Los resultados muestran que usar una sola resina no modificada produce revestimientos de alto contenido de BADGE extraíble así como otros componentes de resina de peso molecular por debajo de 1000 daltons. Añadir un

ácido dicarboxílico al revestimiento no produce los mismos beneficios que elaborar la resina en presencia de ácido. De forma similar, elaborar la resina solo con un ácido monocarboxílico no produce un comportamiento aceptable. De hecho, sólo el Ejemplo 2 tiene un nivel de BADGE extraíble en el revestimiento reticulado por debajo del límite existente de 0,3 microgramos/dm². Además, la cantidad total de componentes de resina de bajo peso molecular extraíbles también está al mínimo.

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento reticulable protectora que comprende resina epoxídica modificada y reticulador, siendo la resina epoxídica modificada el producto de reacción, en peso, de
- 5 i) de 80 a 99,9 partes de resina diepoxídica de un peso equivalente de epoxi de 500 a 5000 y formada a partir de la reacción de éter diglicidílico de bisfenol A y bisfenol A y
- ii) de 0,1 a 20 partes de material reactivo
- caracterizada porque
- a) la resina diepoxídica contiene menos de 20% de componentes de resina de peso molecular menor de 1000 daltons
- y el material reactivo comprende
- 10 b) un material orgánico monofuncional de peso molecular al menos 100 daltons que tiene un resto capaz de reaccionar con los restos epoxi de la resina diepoxídica y
- c) un ácido dicarboxílico de peso molecular menor de 300 daltons que tiene dos restos capaces de reaccionar con los restos epoxi de la resina diepoxídica y donde la relación de material orgánico monofuncional a ácido dicarboxílico, calculada sobre una base molar, es de 3:1 a 12:1.
- 15 2. Una composición de revestimiento reticulable protectora que comprende resina epoxídica modificada y reticulador, siendo la resina epoxídica modificada el producto de reacción, en peso, de
- i) de 80 a 99,9 partes de resina diepoxídica de un peso equivalente de epoxi de 500 a 5000 y formada a partir de la reacción de éter diglicidílico de bisfenol A y bisfenol A y
- ii) de 0,1 a 20 partes de material reactivo
- 20 caracterizada porque
- a) la resina diepoxídica contiene menos de 20% de componentes de resina de peso molecular menor de 1000 daltons
- y el material reactivo comprende
- 25 b) un material orgánico monofuncional de peso molecular al menos 100 daltons que tiene un resto capaz de reaccionar con los restos epoxi de la resina diepoxídica y
- c) ácido tartárico que tiene dos restos capaces de reaccionar con los restos epoxi de la resina diepoxídica.
3. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el componente de resina de peso molecular menor de 1000 daltons comprende éter diglicidílico de bisfenol A.
- 30 4. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada porque la cantidad de éter diglicidílico de bisfenol A extraíble de un revestimiento reticulado de la composición de revestimiento es menor de 0,3 microgramos/dm².
5. Una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el material orgánico monofuncional es ácido monocarboxílico.
- 35 6. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizada porque el ácido monocarboxílico es ácido tetradecanoico.
7. Una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 a 6, caracterizada porque el ácido dicarboxílico es ácido tartárico.
- 40 8. Una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la cantidad de material reactivo comprende de 1 a 20% en peso de la resina epoxídica modificada.
9. Una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la resina epoxídica modificada tiene al menos 30% del número de grupos epoxi de la resina diepoxídica de la que se deriva.
- 45 10. Un procedimiento para producir la resina epoxídica modificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende las etapas de hacer que una resina diepoxídica de un peso

equivalente de epoxi de 500 a 5000, formada mediante la reacción de éter diglicídico de bisfenol A y bisfenol A y que contiene menos de 20% de componentes de resina de peso molecular menor de 1000 daltons, reaccione con un material orgánico monofuncional de peso molecular al menos 100 daltons y un ácido dicarboxílico de peso molecular menor de 300 daltons.

- 5 11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el material orgánico monofuncional se hace reaccionar con la resina diepoxídica en una primera etapa, haciéndose reaccionar el producto resultante con el ácido dicarboxílico en una etapa posterior.
12. Un recipiente metálico revestido con la composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 10 13. Un procedimiento para producir un revestimiento reticulado sobre un recipiente metálico, caracterizado porque comprende las etapas de aplicar un revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y hacer que el revestimiento se reticule.
14. Una resina epoxídica modificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 15 15. El uso de una resina epoxídica modificada para reducir la cantidad de éter diglicídico de bisfenol A extraíble de una composición de revestimiento reticulada sobre la superficie interior de un recipiente metálico hasta menos de 0,3 microgramos/dm², estando dicha resina epoxídica modificada de acuerdo con la reivindicación 14.