

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 503 341**

51 Int. Cl.:

C09D 167/00 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

C08G 18/54 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2006 E 06813711 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 1931743**

54 Título: **Recubrimientos protectores de poliéster reticulado**

30 Prioridad:

06.09.2005 US 220354

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.10.2014

73 Titular/es:

**VALSPAR SOURCING, INC. (100.0%)
901 3rd Ave. South P.O. Box 1461
Minneapolis, MN 55440-1461, US**

72 Inventor/es:

**MAYR, PETER;
ROBINSON, JAMES y
FRITZ, ALTMAN**

74 Agente/Representante:

ILLESCAS TABOADA, Manuel

ES 2 503 341 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

Recubrimientos protectores de poliéster reticulado

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a composiciones de recubrimiento protector y a métodos para recubrir sustratos metálicos útiles en la fabricación, por ejemplo, de recipientes para envasado. La invención se refiere además a métodos para recubrir con composiciones reticulables sustratos metálicos útiles en la fabricación de recipientes metálicos para el envasado de productos alimenticios y cierres de tapas "de apertura fácil" en los que el recubrimiento protector entra en contacto con los productos alimenticios.

Antecedentes

Los recubrimientos protectores se aplican en el interior de recipientes metálicos (por ejemplo, latas) para alimentos y bebidas con el fin de evitar que su contenido entre en contacto con las superficies metálicas de los recipientes. El contacto del contenido del recipiente con la superficie metálica interior, en especial cuando se trata de productos ácidos tales como refrescos y zumo de tomate, puede provocar la corrosión del recipiente metálico, y contaminar y deteriorar el contenido. Los recubrimientos protectores también se aplican en el interior de recipientes para alimentos y bebidas con el fin de evitar la corrosión en el espacio libre superior del recipiente entre el nivel de llenado del producto alimenticio y la tapa del recipiente, lo que resulta particularmente problemático en el caso de los productos alimenticios con alto contenido de sal.

Por lo general, el interior de los recipientes metálicos se reviste con una película fina termoendurecida para proteger la superficie metálica interior del contenido. Como recubrimientos protectores para el interior de las latas, se han usado diversas resinas naturales y sintéticas, y sus mezclas, incluyendo resinas de poli(cloruro de vinilo), resinas con funcionalidad epoxi, resinas de alquido/aminoplásticas y materiales oleorresinosos. Estas composiciones termocurables habitualmente se aplican como soluciones o dispersiones de una o más resinas en disolventes orgánicos volátiles.

En general, las composiciones de recubrimiento protector termocuradas presentan una adhesión y una flexibilidad suficientes para mantener la integridad de la película durante la fabricación del recipiente. La composición de recubrimiento también necesita una adhesión y flexibilidad suficiente para resistir las condiciones de elaboración a las que se somete el recipiente durante el envasado del producto. Otras características de comportamiento deseadas en los recubrimientos curados incluyen la protección frente a la corrosión y una suficiente resistencia química, contra la abrasión y el desgaste. También es preferible que los recubrimientos usados en el interior de los recipientes metálicos para alimentos cumplan los criterios de las normativas gubernamentales.

Recientemente, se han usado sistemas de recubrimiento de múltiples capas para recubrir el interior de recipientes para productos alimenticios y bebidas en los que la capa superior o laca contiene una resina epoxídica reticulada con una resina fenólica. Dichas "lacas oro" con base epoxídica normalmente presentan una buena adhesión, y se pueden usar para almacenar alimentos y bebidas ácidos. Sin embargo, existe la idea de que algunos recubrimientos con base epoxídica que contienen bisfenol A (BPA), bisfenol F (BPF), diglicidiléter de bisfenol A (BADGE) y diglicidiléter de bisfenol F (BFDGE) móviles son menos deseables para almacenar productos alimenticios.

En la actualidad, la industria del envasado de alimentos y las asociaciones de consumidores buscan artículos de envasado metálicos recubiertos preparados a partir de composiciones de recubrimiento exentas de BPA, BPF, BADGE y BFDGE móviles que presenten una excelente resistencia química y frente a la corrosión, así como una adhesión y una flexibilidad aceptables durante la fabricación del recipiente. La técnica sigue buscando una composición de recubrimiento ideal para su uso como recubrimiento protector en recipientes metálicos para productos alimenticios.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, a un método de aplicación de una composición de recubrimiento endurecible a un sustrato metálico de acuerdo con las reivindicaciones 13 y 14, y a un recipiente metálico para productos alimenticios de acuerdo con las reivindicaciones 15 y 16. La presente invención se dirige a composiciones endurecibles de recubrimiento protector para recubrir sustratos metálicos. La presente invención también se dirige a composiciones de recubrimiento protector sustancialmente exentas de BPA, BPF, BADGE y BFDGE móviles. La presente invención se dirige además a métodos útiles para aplicar recubrimientos protectores al revestimiento interior de recipientes metálicos adecuados para el contacto con productos alimenticios. Por ejemplo, una composición de recubrimiento curada ilustrativa de la presente invención muestra propiedades químicas y físicas adecuadas para su uso como sistema de recubrimiento protector en el interior de recipientes metálicos y cierres de tapas "de apertura fácil" usados para el envasado de alimentos y bebidas.

Un aspecto de la presente invención proporciona una composición endurecible de recubrimiento de envases de acuerdo con la reivindicación 1 que incluye una resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo, una resina de poliéster con funcionalidad carboxilo, un agente de reticulación y una resina de fenol-formaldehído. En ciertas realizaciones actualmente preferidas, la composición endurecible de recubrimiento de envases está sustancialmente exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE móviles.

En el presente documento, también se desvela una composición endurecible de recubrimiento de envases que incluye una resina de poliéster funcional, un agente de reticulación de isocianato bloqueado y una resina de fenol-formaldehído. En ciertas realizaciones actualmente preferidas, la composición endurecible de recubrimiento de envases incluye al menos una resina de poliéster con funcionalidad carboxilo y una resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo. En una realización particularmente preferida, la composición endurecible de recubrimiento de envases incluye además una o más de una resina de resol-formaldehído, un vehículo líquido sustancialmente no acuoso, un catalizador o un pigmento.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para recubrir un sustrato metálico con una composición endurecible de recubrimiento de envases de acuerdo con la presente invención. El método incluye aplicar una primera composición endurecible de recubrimiento en al menos una superficie de un sustrato metálico; aplicar una segunda composición endurecible de recubrimiento sobre la primera composición endurecible de recubrimiento, en el que la segunda composición endurecible de recubrimiento incluye una resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo, una resina de poliéster con funcionalidad carboxilo, un agente de reticulación y una resina de fenol-formaldehído; y curar la primera y segunda composición endurecible de recubrimiento para proporcionar un recubrimiento de material compuesto endurecido sobre el sustrato metálico.

En algunas realizaciones, la composición química de la primera composición endurecible de recubrimiento es químicamente distinta de la composición química de la segunda composición endurecible de recubrimiento. En una realización actualmente preferida, la primera composición endurecible de recubrimiento tiene una composición química sustancialmente idéntica a la segunda composición endurecible de recubrimiento. En otras realizaciones actualmente preferidas, cada una de la primera y segunda composición endurecible de recubrimiento se aplica a un peso de recubrimiento de aproximadamente 6 a aproximadamente 12 gramos por metro cuadrado sobre una base de sólidos no volátiles.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un recipiente metálico para productos alimenticios en el que al menos una superficie interior del recipiente está recubierta con una composición endurecida de recubrimiento de envases de acuerdo con la presente invención. Preferentemente, el recipiente metálico para productos alimenticios es una lata de múltiples partes con al menos un cierre "de apertura fácil" que tiene al menos una superficie interior de la lata y el cierre recubiertos con las composiciones endurecidas de recubrimiento de envases de acuerdo con la presente invención.

La composición endurecida de recubrimiento de envases de material compuesto mantiene preferentemente la inhibición de la corrosión del metal, confiere resistencia química a la exposición de los productos alimenticios y logra la integridad de la película curada con una buena adhesión y flexibilidad del sustrato metálico suficientes para la fabricación de envases. En ciertas realizaciones preferidas, la composición endurecida de recubrimiento de material compuesto también proporciona una mejor resistencia a los productos alimenticios ácidos y es particularmente útil en la fabricación de recipientes que tienen cierres de tapas "de apertura fácil".

En la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas, se exponen los detalles de una o más realizaciones de la invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Definiciones

Como se usa en el presente documento, la expresión "BADGE y BFDGE" indica compuestos seleccionados del grupo que consiste en diglicidiléter de bisfenol A (BADGE) [bis(2,3-epoxipropil)éter de 2,2'-bis(4-hidroxifenil)propano] y diglicidiléter de bisfenol F (BFDGE), tanto en estado sin curar como en estado curado.

La expresión "sustancialmente exento" de un determinado compuesto móvil significa que las composiciones de la presente invención contienen menos de 100 partes por millón (ppm) del compuesto móvil citado.

La expresión "esencialmente exento" de un determinado compuesto móvil significa que la composición de la presente invención contiene menos de 5 partes por millón del compuesto móvil citado.

La expresión "completamente exento" de un determinado compuesto móvil significa que las composiciones de la presente invención contienen menos de 20 partes por mil millones (ppb) del compuesto móvil citado.

El término "móvil" significa que el compuesto se puede extraer del recubrimiento curado cuando se expone un recubrimiento (por lo general, con un espesor de aproximadamente 1 mg/cm²) a una solución de etanol al 10 por ciento en peso (es decir, 10 % p/p) durante dos horas a 121 °C, seguido de la exposición durante 10 días en la solución a 49 °C.

Si las expresiones anteriormente mencionadas se usan sin el término "móvil" (por ejemplo "sustancialmente exento de BPA, BPF, BADGE y BFDGE"), entonces las composiciones de la presente invención contienen menos de la cantidad anteriormente mencionada del compuesto, independientemente de si el compuesto es móvil en el recubrimiento o si está unido a un constituyente del recubrimiento.

Como se usa en el presente documento, la expresión "sistema de recubrimiento de múltiples capas" se define como un sistema de recubrimiento que requiere la aplicación de al menos dos capas recubiertas a la superficie de un determinado sustrato. Las capas recubiertas pueden ser químicamente distintas (por ejemplo, un "sistema de recubrimiento de dos capas", en el que se usa una primera composición de recubrimiento químicamente distinta de la segunda composición de recubrimiento) o químicamente idénticas (por ejemplo, "un sistema de recubrimiento de dos pasadas, en el que se usa una primera composición de recubrimiento que tiene una composición química sustancialmente idéntica a la segunda composición de recubrimiento).

La expresión "sistema de recubrimiento de dos capas" se define como un sistema de recubrimiento de múltiples capas en el que solo se aplican dos composiciones de recubrimiento químicamente distintas a la superficie de un determinado sustrato.

La expresión "primera composición de recubrimiento" se define como la composición de recubrimiento que se ha de aplicar a la superficie de un sustrato o entre una superficie de un sustrato y una "segunda composición de recubrimiento", y es sinónimo de "capa base", "imprimación" o "apresto" para un sistema de recubrimiento de dos capas.

La expresión "segunda composición de recubrimiento" se define como la composición de recubrimiento que se ha de aplicar sobre una primera composición de recubrimiento aplicada, y es sinónimo de capa superior o laca para un sistema de recubrimiento de dos capas.

La expresión "composición de recubrimiento curada" se define como el recubrimiento (co)polimérico adherente que está presente sobre un sustrato como consecuencia del curado o endurecimiento al menos parcial de una composición de recubrimiento, por ejemplo, por formación de película, reticulación y similares.

La expresión "sólidos del recubrimiento" se define como el conjunto de todos los materiales no volátiles que quedan en la "composición de recubrimiento curada" sobre el sustrato recubierto tras el curado.

El término " (co)polímero" se define como un homopolímero macromolecular derivado de una sola entidad reactiva (por ejemplo, un monómero) o un copolímero macromolecular derivado de múltiples entidades reactivas o mezclas de las mismas.

La expresión "resina de poliéster funcional" se define como un (co)polímero de poliéster que incluye uno o más grupos hidroxilo y/o uno o más grupos carboxilo.

La expresión "dispersado en", relativa a un polímero "dispersado en" un vehículo líquido, significa que el polímero se puede mezclar en un vehículo líquido para formar una mezcla fluida de una o múltiples fases (por ejemplo sólido/líquido), macroscópicamente uniforme, y pretende incluir soluciones y mezclas en las que el vehículo líquido solvata, hincha o solubiliza completa o parcialmente el polímero dispersado.

La expresión "vehículo líquido sustancialmente no acuoso" se usa para indicar un vehículo líquido en el que el agua, en caso de estar presente, constituye menos del aproximadamente 5 % p/p del vehículo líquido.

La expresión "agente de reticulación" se usa para indicar un compuesto químico que contiene dos o más grupos químicos capaces de experimentar una reacción química inter- o intra-molecular.

La expresión "de apertura fácil" con respecto a un cierre de una tapa se refiere a una tapa de un recipiente que se corta parcialmente durante la fabricación, dejando intacto el recubrimiento protector interior, para facilitar la apertura de la lata por parte del consumidor mediante una anilla o abridor similar. Dichos recipientes pueden ser particularmente útiles para el almacenamiento de productos alimenticios envasados al vacío.

Composiciones de recubrimiento ilustrativas

La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento endurecibles y a sistemas de recubrimiento protectores para sustratos metálicos que incluyen una resina de poliéster funcional, un agente de reticulación y una resina de fenol-formaldehído según lo descrito en la reivindicación 1. En realizaciones actualmente preferidas, la

resina de poliéster funcional es una mezcla de una resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo y una resina de poliéster con funcionalidad carboxilo, y el agente de reticulación es un agente de reticulación de isocianato bloqueado que contiene al menos dos grupos isocianato bloqueados. En realizaciones más preferidas, la composición de recubrimiento endurecible incluye una o más de una resina de resol-formaldehído, un vehículo líquido sustancialmente no acuoso, un catalizador o un pigmento. Preferentemente, las composiciones de recubrimiento endurecibles están sustancialmente exentas de BPA, BPF, BADGE y BFDGE móviles. Más preferentemente, las composiciones de recubrimiento están sustancialmente exentas de BPA, BPF, BADGE y BFDGE móviles. Más preferentemente, las composiciones de recubrimiento están esencialmente exentas de BPA, BPF, BADGE y BFDGE móviles. Lo más preferentemente es que las composiciones de recubrimiento estén completamente exentas de BPA, BPF, BADGE y BFDGE.

En el presente documento, también se desvelan composiciones de recubrimiento que contienen al menos una resina de poliéster funcional. Se puede usar una sola resina de poliéster funcional o una mezcla de una o más de una resina de poliéster funcional. Por lo general, la resina de poliéster funcional o la mezcla de resinas de poliéster funcionales están presentes en la composición de recubrimiento en una cantidad del aproximadamente 50 % al aproximadamente 99 %, más preferentemente del aproximadamente 70 % al aproximadamente 95 %, más preferentemente del aproximadamente 75 % al aproximadamente 90 % p/p basándose en los sólidos no volátiles.

La composición química de la resina de poliéster funcional abarca ampliamente resinas de poliéster que contienen uno o más grupos hidroxilo y/o carboxilo. Las resinas de poliéster adecuadas pueden ser saturadas, insaturadas, lineales o ramificadas, siempre que la resina contenga al menos un grupo funcional hidroxilo o carboxilo. En algunas realizaciones, se puede usar una sola resina de poliéster funcional que contenga al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo carboxilo. En dichas realizaciones, la resina de poliéster normalmente presenta un índice de hidroxilo de aproximadamente 5 a aproximadamente 150 mg de KOH por gramo de resina de poliéster funcional basándose en los sólidos no volátiles, y un índice de carboxilo de aproximadamente 50 a aproximadamente 250 mg de KOH por gramo de resina de poliéster funcional basándose en los sólidos no volátiles.

En la presente invención, se usan mezclas de una resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo y una resina de poliéster con funcionalidad carboxilo, a una relación en peso de resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo con respecto a la resina de poliéster con funcionalidad carboxilo de 50:1 a aproximadamente 600:1 partes en peso, basándose en los sólidos no volátiles. Preferentemente, la cantidad de resina de poliéster con funcionalidad carboxilo de la composición de recubrimiento es del aproximadamente 0 % al aproximadamente 5 % p/p, más preferentemente del aproximadamente 0,1 % al aproximadamente 1,5 % p/p, lo más preferentemente del aproximadamente 0,3 % al aproximadamente 0,5 % p/p de la composición de recubrimiento basándose en los sólidos no volátiles.

Cuando se usa una mezcla de una resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo y una resina de poliéster con funcionalidad carboxilo, la resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo presenta preferentemente un índice de hidroxilo de aproximadamente 5 a aproximadamente 200 mg de KOH por gramo, más preferentemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 175 mg de KOH por gramo, lo más preferentemente de aproximadamente 75 a aproximadamente 150 mg de KOH por gramo de resina de poliéster funcional basándose en los sólidos no volátiles. Del mismo modo, la resina de poliéster con funcionalidad carboxilo se selecciona preferentemente para que presente un índice de acidez (IA) de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 mg de KOH/g, más preferentemente de aproximadamente 150 a aproximadamente 275 mg de KOH/g, lo más preferentemente de aproximadamente 180 a aproximadamente 250 mg de KOH/g de resina de poliéster funcional basándose en los sólidos no volátiles.

El índice de acidez se puede determinar usando el método de titulación descrito en la norma ISO XP-000892989. El índice de hidroxilo se puede determinar usando el método de ensayo de la misma norma, sustituyendo una solución de ácido clorhídrico en etanol con el hidróxido de potasio en etanol valorante, y expresando los equivalentes de punto final de neutralización del ácido clorhídrico en términos de equivalentes molares de hidróxido de potasio.

Las resinas de poliéster funcionales preferidas de acuerdo con la presente invención, por lo general, son macromoléculas que presentan un peso molecular medio en número de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000 Dalton (Da), más preferentemente de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 7.500 Da, y lo más preferentemente de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 5.000 Da. En algunas realizaciones, la resina de poliéster funcional presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) superior a aproximadamente 50 °C, más preferentemente superior a aproximadamente 60 °C. Preferentemente, la resina de poliéster funcional presenta una T_g inferior a aproximadamente 100 °C, más preferentemente inferior a aproximadamente 90 °C.

Por lo general, las resinas de poliéster funcionales adecuadas se preparan por condensación (esterificación) de acuerdo con procedimientos conocidos [véase, por ejemplo, Zeno Wicks, Jr., Frank N. Jones y S. Peter Pappas, "Organic Coatings: Science and Technology", Vol. 1, pág. 122-132 (John Wiley & Sons: Nueva York, 1992)]. La resina de poliéster funcional normalmente se obtiene de una mezcla de al menos un alcohol polifuncional (poliol), generalmente un alcohol dihidroxílico o trihidroxílico, esterificado con un número de equivalentes en exceso de una mezcla de al menos un ácido o anhídrido dicarboxílico, generalmente un ácido o anhídrido dicarboxílico aromático.

Las resinas de poliéster funcionales normalmente se preparan a partir de un ácido o anhídrido policarboxílico, aromático o alifático, y un diol, triol o poliol aromático o alifático. El diol y el ácido y/o el anhídrido policarboxílico se combinan en proporciones adecuadas y se hacen reaccionar químicamente usando procedimientos convencionales de esterificación (condensación) para proporcionar un poliéster que tenga grupos funcionales en los extremos terminales de la resina de poliéster, preferentemente grupos hidroxilo. Se pueden colocar grupos hidroxilo en el extremo terminal del poliéster utilizando un exceso de diol, triol o poliol en la reacción. Por lo general, se usa un triol o poliol para proporcionar un poliéster ramificado, en lugar de un poliéster lineal.

Los ejemplos de ácidos o anhídridos policarboxílicos adecuados incluyen, pero sin limitación, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido succínico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido 5-*terc*-butil-isoftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, ácido azelaico, ácido sebácico, anhídrido tetracloroftálico, ácido cloréndico, ácido isoftálico, anhídrido trimelítico, ácido tereftálico, un ácido naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido glutárico y mezclas de los mismos. También se entiende que, para preparar el poliéster, se puede usar un derivado esterificable de un ácido policarboxílico tal como un éster dimetilico o anhídrido de un ácido policarboxílico.

Habitualmente, se usan ácidos dicarboxílicos y sus derivados esterificables como, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido metiltetrahidroftálico, ácido metilhexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido dodecanodioico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido piromelítico y/o ácidos grasos diméricos, anhídridos de ácido de los mismos y/o ésteres de alquilo inferior como, por ejemplo, ésteres metílicos. También se pueden usar ácidos tricarboxílicos, por ejemplo, ácido trimelítico.

Los ácidos policarboxílicos preferidos y sus derivados esterificables contienen funcionalidad aromática. Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos preferidos el ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido graso dimérico; el ácido trimelítico es un ácido tricarboxílico aromático preferido. Son particularmente preferidos el ácido tereftálico y el ácido isoftálico. También se pueden usar los derivados de anhídrido de estos ácidos si existen como anhídridos.

Preferentemente, menos del 10 % p/p del contenido de ácido dicarboxílico comprende otros ácidos carboxílicos polifuncionales alifáticos. Son ejemplos de otros ácidos carboxílicos polifuncionales alifáticos el ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácidos grasos diméricos, ácido maleico y ácidos grasos diméricos. También se pueden incluir en el poliéster hidroxiácidos tales como, por ejemplo, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido láctico y ácido 2-hidroxibutanoico.

Los ejemplos de dioles, trioles y polioles adecuados incluyen, pero sin limitación, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, glicerol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano, tripropilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, hexilenglicol, ciclohexanodimetanol, un polietilenglicol o polipropilenglicol con un peso molecular medio en peso (PM_p) de aproximadamente 500 Da o menos, isopropiliden-bis(*p*-fenilen-oxipropanol-2), y mezclas de los mismos.

La mezcla de polioles puede incluir al menos un alcohol trihidroxílico (por ejemplo, triol), pero está compuesta predominantemente por uno o más alcoholes dihidroxílicos (por ejemplo, glicoles o dioles). Los alcoholes trihidroxílicos adecuados incluyen, por ejemplo, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y glicerol. Son trioles preferidos el trimetiloletano y el trimetilolpropano. Los alcoholes dihidroxílicos adecuados incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,2- y/o 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butiletilpropanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, ciclohexanodimetanol, glicerol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, pentaeritritol, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,4-bencildimetanol y 1,4-bencildietanol y 2,4-dimetil-2-etilhexano-1,3-diol. Los más preferidos son los dioles, incluyendo etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol y neopentilglicol. El experto en la materia entiende que para proporcionar un poliéster con terminación hidroxilo, en general, se debe mantener en exceso en equivalentes de poliol frente al ácido dicarboxílico de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,784 referido a una base molar, y preferentemente de aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,554 referido a una base molar.

De igual manera, el experto en la materia entiende que para proporcionar un poliéster con terminación carboxilo, habitualmente es preferible usar un procedimiento en dos etapas. En primer lugar, se prepara un poliéster con funcionalidad hidroxilo, y después se hacen reaccionar los grupos hidroxilo terminales con un exceso molar de ácido dicarboxílico. En general, el exceso en equivalentes de ácido dicarboxílico respecto al poliol se debe mantener de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,784, referido a una base molar, y preferentemente de aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,554, referido a una base molar. Se puede añadir una cantidad modesta (por ejemplo, 1-5 % p/p) de un monómero trifuncional, por ejemplo, anhídrido trimelítico, con el fin de aumentar la funcionalidad carboxilo media en número de la resina de poliéster.

Hay diversas resinas de poliéster funcionales disponibles en el mercado que son adecuadas para su uso en la presente invención. Por ejemplo, las resinas de poliéster ilustrativas URALACTM (por ejemplo, URALAC ZW5000SHTM, una resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo disponible en DSM Resins U. S., Inc., Augusta,

GA), las resinas de poliéster ilustrativas Phenodur™ (por ejemplo, Phenodur 1150/50EPAC™, una resina de poliéster con funcionalidad carboxilo disponible en Cytec Surface Specialties, Inc., West Paterson, Nueva Jersey), resinas de poliéster ilustrativas VITEL® (por ejemplo, las resinas de poliéster saturadas con funcionalidad hidroxilo y carboxilo VITAL® PE-100 y PE-200 disponibles en Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, OH) y las resinas de poliéster Dynapol™ (por ejemplo, las resinas saturadas de poliéster con funcionalidad hidroxilo Dynapol™ L y LH disponibles en Degussa Corp., Parsippany, N. J.).

Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la presente invención también contienen un agente de reticulación, preferentemente del aproximadamente 0,1 % al aproximadamente 10 %, más preferentemente del aproximadamente 1 % al aproximadamente 5 %, lo más preferentemente del aproximadamente 2 % al aproximadamente 4 % p/p de la composición de recubrimiento basándose en los sólidos no volátiles (es decir, excluyendo los disolventes o vehículos líquidos opcionales). El agente de reticulación contiene preferentemente dos o más grupos funcionales capaces de experimentar reacción química con la una o más de una resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo, la resina de fenol-formaldehído, la resina de poliéster con funcionalidad carboxilo y/o la resina de cresol-formaldehído opcional.

Por lo general, la selección del agente de reticulación en particular depende del producto que se esté formulando en concreto. Por ejemplo, algunas composiciones de recubrimiento son muy coloreadas (por ejemplo, los recubrimientos de color dorado). Normalmente, estos recubrimientos se pueden formular usando agentes de reticulación que tiendan por sí mismos a tener un color amarillento. Por el contrario, los recubrimientos transparentes o de color blanco generalmente se formulan usando agentes de reticulación no amarillentos o solo una pequeña cantidad de un agente de reticulación amarillento. Los agentes de reticulación preferidos están sustancialmente exentos de BPA, BPF, BADGE y BFDGE móviles.

El agente de reticulación puede ser una sola molécula, un dímero, un oligómero, un (co)polímero o una mezcla de los mismos. Preferentemente, el agente de reticulación es un material polimérico, y más preferentemente un (co)polímero. Se puede usar cualquiera de la clase conocida de (co)polímeros reticulables con funcionalidad amino, hidroxilo o isocianato. Por ejemplo, se pueden usar resinas reticulables aminoplásticas y fenoplásticas (es decir, fenólicas) que contengan dos o más grupos con hidrógeno activo (por ejemplo, amino o hidroxilo). Preferentemente, en las composiciones de recubrimiento, se pueden usar agentes de reticulación de isocianato bloqueado que contengan dos o más grupos isocianato bloqueados, o un grupo isocianato y un grupo vinilo.

En ciertas realizaciones actualmente preferidas, el agente de reticulación se selecciona para que sea un isocianato bloqueado que tenga dos o más grupos funcionales isocianato o un grupo isocianato y un grupo vinilo, capaz de reticularse con al menos un componente de la composición de recubrimiento. Preferentemente, el isocianato bloqueado es un poliisocianato bloqueado alifático y/o cicloalifático como, por ejemplo, HDI (hexametildisocianato), IPDI (isoforondisocianato), TMXDI (bis[4-isocianatociclohexil]metano), H₁₂MDI (tetrametilen-m-xilidendiisocianato), TMI (isopropenildimetilbencilisocianato), y dímeros o trímeros de los mismos. Los agentes bloqueadores preferidos incluyen, por ejemplo, *n*-butanona-oxima, ϵ -caprolactama, malonato de dietilo y aminas secundarias.

Hay agentes de reticulación de isocianato bloqueado adecuados que se encuentran disponibles en el mercado. Los ejemplos de agentes de reticulación de isocianato bloqueado disponibles en el mercado adecuados incluyen VESTANAT™ B 1358 A, VESTANAT™ EP B 1186 A, VESTANAT™ EP B 1299 SV (todos ellos disponibles en Degussa Corp., Marl, Alemania); y DESMODUR™ VPLS 2078 y DESMODUR™ BL 3175 (disponible en Bayer A. G., Leverkusen, Alemania).

También se pueden usar resinas aminoplásticas reticulables, por ejemplo, los productos de condensación de aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído con sustancias que contienen grupos amino o amido tales como urea, melamina y benzoguanamina. Los ejemplos de agentes de reticulación aminoplásticos adecuados incluyen, sin limitación, (co)polímeros que contienen dos o más grupos con funcionalidad amino. Hay agentes de reticulación aminoplásticos adecuados disponibles en el mercado, e incluyen (co)polímeros de benzoguanamina-formaldehído, (co)polímeros de melamina-formaldehído, (co)polímeros de melamina-formaldehído esterificado y (co)polímeros de urea-formaldehído. Un ejemplo específico de agente de reticulación aminoplástico útil es el (co)polímero de melamina-formaldehído totalmente alquilado disponible en el mercado de Cytec Industries (Cytec Industries GmbH, Neuss, Alemania) con el nombre comercial de CYMEL 303.

También se pueden usar resinas fenoplásticas reticulables, por ejemplo, los productos de condensación de aldehídos con fenoles. El formaldehído y el acetaldehído son los aldehídos preferidos. Se pueden emplear diversos fenoles tales como fenol, cresol, *p*-fenilfenol, *p*-*terc*-butilfenol, *p*-*terc*-amilfenol y ciclopentilfenol. Los ejemplos de resinas de reticulación fenoplásticas (es decir, fenólicas) adecuadas incluyen (co)polímeros que contienen dos o más grupos hidroxilo funcionales y que están sustancialmente exentos de BPA, BPF, BADGE y BFDGE móviles.

En ciertas realizaciones preferidas, se pueden usar agentes de reticulación de fenol-formaldehído del tipo resol, por ejemplo, fenol, butilfenol, tipos de xilenol-formaldehído y cresol-formaldehído, prefiriéndose los tipos específicamente eterificados con butanol para los recubrimientos protectores para envases [véase, por ejemplo, Zeno Wicks, Jr.,

Frank N. Jones y S. Peter Pappas, "Organic Coatings: Science and Technology", Vol. 1, pág. 184-186 (John Wiley & Sons: Nueva York, 1992)].

Hay agentes de reticulación fenoplásticos y aminoplásticos disponibles en el mercado. Los ejemplos de resinas reticulables de fenol-formaldehído adecuadas disponibles en el mercado incluyen las conocidas por los nombres comerciales DUREZTM y VARCUMTM de DUREZ Corp. (Dallas, Texas) o Reichhold Chemical AG (Austria); (CO)POLYMEROXTM de Monsanto Chemical Co. (St. Louis, Missouri); AROFENETM y AROTAPTM de Ashland Chemical Co. (Dublín, Ohio); y BAKELITETM de Bakelite AG (Iserlohn, Alemania).

Además de la resina de poliéster funcional y el agente de reticulación, la composición de recubrimiento también contiene una resina fenólica, preferentemente una resina de fenol-formaldehído del aproximadamente 0,5 % al aproximadamente 10 %, más preferentemente del aproximadamente 1 % al aproximadamente 5 % p/p de la composición de recubrimiento basándose en los sólidos no volátiles. La elección de la resina fenólica en particular normalmente depende del producto concreto que se formule. Por ejemplo, algunas composiciones de recubrimiento son muy coloreadas (por ejemplo, recubrimientos de color dorado). Por lo general, estos recubrimientos se pueden formular usando resinas de fenol-formaldehído que tiendan a tener un color rojo o amarillento. Por el contrario, los recubrimientos de color blanco o transparente generalmente se formulan usando resinas de resol-formaldehído no amarillentas, o solo una pequeña cantidad de una resina amarillenta. Las resinas de fenol-formaldehído preferidas están sustancialmente exentas de BPA, BPF, BADGE y BFDGE móviles.

Preferentemente, la resina de fenol-formaldehído es un material polimérico, más preferentemente un (co)polímero. Preferentemente, la resina de fenol-formaldehído contiene al menos dos grupos hidroxilo capaces de experimentar reacción química con al menos uno o más de la resina de poliéster funcional y/o el agente de reticulación, efectuando de este modo la reticulación dentro de la composición de recubrimiento tras el curado.

Las resinas de fenol-formaldehído adecuadas se encuentran disponibles en el mercado. Los ejemplos de resinas de fenol-formaldehído disponibles en el mercado incluyen las conocidas por los nombres comerciales DUREZTM y VARCUMTM de DUREZ Corp. (Dallas, Texas) o Reichhold Chemical AG (Austria); (CO)POLYMEROXTM de Monsanto Chemical Co. (St. Louis, Missouri); AROFENETM y AROTAPTM de Ashland Chemical Co. (Dublín, Ohio); y BAKELITETM de Bakelite A. G. (Iserlohn, Alemania). Una resina de fenol-formaldehído comercial actualmente preferida es BAKELITETM PF6520 LB.

En ciertas realizaciones actualmente preferidas, se puede usar una resina de resol-formaldehído no derivada de BPA ni diglicidiléter (NOGE) de Novolac en combinación con una resina de fenol-formaldehído para aportar mejores características a la composición de recubrimiento protector curada. Aunque no se desee quedar vinculados a ninguna teoría en particular, los solicitantes actualmente creen que una resina de fenol-formaldehído puede conferir una mejor resistencia a los ácidos a una composición de recubrimiento protector curada, mientras que una resina de resol-formaldehído puede conferir una mejor flexibilidad a una composición de recubrimiento protector curada.

Una resina de resol-formaldehído comercial actualmente preferida es BAKELITETM HARZ 9989 LB. Más preferentemente, se usa una combinación de BAKELITETM HARZ 9989 LB y BAKELITETM PF6520 LB en la composición de recubrimiento, preferentemente a una relación en peso de aproximadamente 1 a 1 a aproximadamente 4 a 1, más preferentemente de aproximadamente 2 a 1 a aproximadamente 3 a 1 en peso de BAKELITETM HARZ 9989 LB con respecto a BAKELITETM PF6520 LB, basándose en los sólidos no volátiles.

Como se ha señalado anteriormente, en algunas realizaciones actualmente preferidas, la resina de fenol-formaldehído también es reticulable. En otras realizaciones a modo de ejemplo, la resina de fenol-formaldehído se puede usar en combinación con una o más resinas aminoplásticas reticulables adecuadas que incluyan, por ejemplo: (co)polímeros de benzoguanamina-formaldehído, (co)polímeros de melamina-formaldehído, (co)polímeros de melamina-formaldehído esterificados y (co)polímeros de urea-formaldehído. Un ejemplo de resina aminoplástica reticulable adecuada es CYMEL 303 (Cytec Industries, Neuss, Alemania).

Ingredientes opcionales

Los tipos de composiciones de recubrimiento que se han encontrado más eficaces en la presente invención son las que combinan una resina de poliéster funcional con un agente de reticulación y una resina fenólica en la composición de recubrimiento. Por lo tanto, no es ingrediente esencial de la composición de recubrimiento un vehículo líquido. Si se usa un vehículo líquido opcional, normalmente es un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos, sustancialmente no acuosos, con el fin de efectuar una eliminación más rápida del vehículo líquido y un curado más rápido de la composición de capa inferior tras su aplicación en el sustrato.

Un disolvente orgánico sustancialmente no acuoso puede incluir una cantidad relativamente baja de agua, tal como de hasta aproximadamente un cinco por ciento del peso total de la composición de recubrimiento, sin que afecte de manera adversa a las propiedades inhibitorias de la corrosión metálica de la composición de recubrimiento de capa superior, tanto antes como después del curado. El agua se puede añadir deliberadamente a la composición, o puede estar presente en la composición inadvertidamente, tal como en el caso de que el agua esté presente en un

determinado componente incluido en la composición de recubrimiento.

Ventajosamente, como vehículo líquido se pueden usar disolventes orgánicos sustancialmente no acuosos o mezclas de disolventes orgánicos sustancialmente no acuosos, por ejemplo, para obtener una reología del recubrimiento más favorable, para conseguir tiempos de secado o curado más cortos, o para disolver o solvatar eficazmente otro componente de la composición de recubrimiento (por ejemplo, la resina de poliéster funcional o el agente de reticulación). En general, el vehículo líquido sustancialmente no acuoso se selecciona de manera que tenga una volatilidad suficiente para evaporarse esencialmente por completo de la composición de recubrimiento durante el proceso de curado, tal como durante el calentamiento a aproximadamente 175-205 °C durante

aproximadamente 8 a aproximadamente 12 minutos.

Los disolventes orgánicos que son particularmente útiles como vehículos líquidos opcionales incluyen hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, alcoholes minerales, queroseno, nafta VM&P de alto punto de inflamación y similares); hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, nafta disolvente 100, 150, 200 y similares); alcoholes (por ejemplo, etanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol y similares); cetonas (por ejemplo, acetona, 2-butanona, ciclohexanona, metil-aril-cetonas, etil-aril-cetonas, metilisoamilcetonas y similares); ésteres (por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo y similares); glicoles (por ejemplo, butilglicol), glicoléteres (por ejemplo, metoxipropanol); glicoléteres (por ejemplo, monometiléter de etilenglicol, monoetiléter de etilenglicol, monobutiléter de etilenglicol, monometiléter de propilenglicol y similares); glicolésteres (por ejemplo, acetato de butilglicol, acetato de metoxipropilo y similares); y mezclas de los mismos.

La cantidad de vehículo no acuoso incluido en la composición de recubrimiento está limitada principalmente por las propiedades reológicas deseadas o necesarias para la aplicación de la composición al sustrato. Normalmente, en la composición de recubrimiento, se incluye una cantidad de vehículo no acuoso suficiente para proporcionar una composición que se pueda elaborar fácilmente y que se pueda aplicar a un sustrato metálico de manera fácil y uniforme, y que se elimine lo suficiente de la composición de recubrimiento durante el curado en el tiempo de curado deseado.

Por lo tanto, esencialmente cualquier vehículo sustancialmente no acuoso es útil en la presente composición de recubrimiento, siempre que el vehículo sustancialmente no acuoso disperse y/o solubilice adecuadamente los componentes de la composición de recubrimiento; sea inerte con respecto a la interacción con los componentes de la composición; no afecte negativamente a la estabilidad de la composición de recubrimiento o a la capacidad del recubrimiento inhibitor de la corrosión para inhibir la corrosión de un sustrato metálico; se evapore rápidamente, esencialmente por completo, y de manera relativamente rápida, para proporcionar una composición de recubrimiento curada que inhiba la corrosión de un sustrato metálico, demuestre una buena adhesión y flexibilidad, y tenga buenas propiedades químicas y físicas.

Un ingrediente opcional es un catalizador para aumentar la velocidad de curado o reticulación en las composiciones de recubrimiento. En general, se pueden usar catalizadores ácidos para acelerar la velocidad de curado de las composiciones de recubrimiento. Normalmente, el catalizador está presente en una cantidad del 0,05 % al aproximadamente 5 %, y preferentemente del aproximadamente 0,1 % al aproximadamente 1,5 % en peso del material no volátil.

Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen, pero sin limitación, compuestos de amonio cuaternario, compuestos de fósforo, y compuestos de estaño y de cinc, tales como un haluro de tetraalquilamonio, un yoduro o acetato de tetraalquilfosfonio o tetraarilfosfonio, octoato de estaño, octoato de cinc, trifenilfosfina, y catalizadores similares conocidos por los expertos en la materia.

Los catalizadores que pueden ser adecuados para acelerar la velocidad de curado de la composición de recubrimiento incluyen, por ejemplo, soluciones de ácido fosfórico (por ejemplo, una solución acuosa de ácido fosfórico al 85 % en butilglicol en una proporción de 1:1 en peso), soluciones de ésteres de ácido fosfórico (por ejemplo, ADDITOL XK 406™, disponible en Cytec Surface Specialties, Inc., West Paterson, New Jersey), ácido dodecilmecenosulfónico (por ejemplo, CYCAT 600™, disponible en Cytec Surface Specialties, Inc., West Paterson, New Jersey) y catalizadores de aluminio (por ejemplo, sec-butóxido de aluminio, AKZO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, Illinois).

En ciertas realizaciones actualmente preferidas, se usan catalizadores de estaño para acelerar la velocidad de curado de la composición de recubrimiento, preferentemente una mezcla de mercapturos de mono- y di-octilestaño (por ejemplo, TINSTAB OTS 17 MS™ disponible en AKZO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, Illinois) o dilaurato de dibutilestaño (por ejemplo, FASCAT™ disponible en Atofina Chemicals, Inc., Filadelfia, PA). Un catalizador actualmente preferido es RD4169 (Tegocoat 722™, disponible en Goldschmidt TIB GmbH, Mannheim, Alemania, a 20 % p/p en Aromatic Solvent 100).

Las composiciones de recubrimiento que se han de usar como recubrimientos protectores para sustratos metálicos incluyen opcionalmente un lubricante natural o sintético. Los lubricantes adecuados incluyen, por ejemplo, ceras alifáticas de cadena larga, ceras de carnauba, dispersiones de ceras naturales y sintéticas (por ejemplo, Lanco Glidd

4518V disponible en Lubrizol Corp., Wickliffe, OH), ceras de poli(tetrafluoroetileno), y mezclas, combinaciones o dispersiones de las mismas. Los lubricantes preferidos incluyen Dispersión de cera Luba-Print 887/C (una dispersión de cera de carnauba disponible en L. P. Bader & Co., GmbH, Rottweil, Alemania) y L16832 (un aceite de freír parcialmente hidratado obtenido de las semillas de girasol al 20 % p/p en Solvent Naptha 150™ disponible en Unilever, Corp., Austria).

En algunas realizaciones, se puede añadir un pigmento a las composiciones de recubrimiento. Se pueden añadir pigmentos adecuados tales como aluminio en escamas, dióxido de titanio y óxido de cinc, con el fin de mejorar el aspecto del recubrimiento protector, o para actuar como captadores del sulfuro de hidrógeno emitido por los productos alimenticios, que actúa manchando u oscureciendo el recubrimiento protector. Un pigmento tal como el aluminio en escamas puede estar presente en las composiciones de recubrimiento, por lo general, a una concentración del aproximadamente 2 al aproximadamente 15 por ciento en peso, y más normalmente del aproximadamente 5 al aproximadamente 10 por ciento en peso de la composición, basándose en los sólidos no volátiles. También puede estar presente un pigmento como el dióxido de titanio en las composiciones de recubrimiento, normalmente en una cantidad del aproximadamente 35 % al aproximadamente 50 % en peso, y más normalmente del aproximadamente 40 al aproximadamente 45 por ciento en peso de la composición de recubrimiento, basándose en los sólidos no volátiles. También puede estar presente óxido de cinc en las composiciones de recubrimiento, por lo general, en una cantidad del aproximadamente 0,5 % al aproximadamente 30 % en peso, y más normalmente del aproximadamente cinco al aproximadamente 15 por ciento en peso de la composición de recubrimiento, basándose en los sólidos no volátiles.

En algunas realizaciones, se pueden añadir uno o más componentes de (co)polímero adicionales a las composiciones de recubrimiento. Los (co)polímeros adecuados incluyen (co)polímeros vinílicos (PVC) en solución, (co)polímeros de poli(vinil)butiral en solución, (co)polímeros (met)acrílicos en dispersión o en solución y resinas de poliéster en solución. Los polímeros adecuados se encuentran disponibles en el mercado, e incluyen (co)polímeros vinílicos en solución UCAR™ (disponibles en Dow Chemical Co., Midland MI), (co)polímeros de poli(vinil)butiral en solución BUTVAR™ (disponibles en Solutia, Inc., Filadelfia, PA), (co)polímeros (met)acrílicos en solución ELVACITE y resinas de poliéster en solución VITEL™.

Dependiendo de la aplicación deseada, las composiciones de recubrimiento pueden incluir otros aditivos tales como agua, disolventes coalescentes, agentes nivelantes, tensioactivos, agentes humectantes, dispersantes (por ejemplo, lecitina), antiespumantes (por ejemplo, (poli)siloxanos modificados), agentes espesantes (por ejemplo, metilcelulosa), aceleradores del curado, agentes de suspensión, promotores de la adhesión, agentes de reticulación, inhibidores de la corrosión, cargas (por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de cinc, aluminio), agentes matizantes (por ejemplo, sílice precipitada) y similares. Los aditivos actualmente preferidos incluyen BYK-357 (disponibles en BYK-Chemie, GmbH, Wesel, Alemania) y POLYSLIP VS 86 (disponible en Rolim & Haas Corp., Filadelfia, PA) disponible en Dow Chemical Co., Midland, MT).

Producción y uso de las composiciones de recubrimiento ilustrativas

La presente invención también proporciona un método para recubrir un sustrato metálico con composiciones de recubrimiento endurecibles que incluyen una resina de poliéster funcional, un agente de reticulación y una resina de fenol-formaldehído. En ciertas realizaciones actualmente preferidas, las composiciones de recubrimiento endurecibles incluyen una resina de poliéster funcional y un agente de reticulación de isocianato bloqueado. En ciertas realizaciones más preferidas, las composiciones de recubrimiento endurecibles incluyen una resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo, una resina de poliéster con funcionalidad carboxilo, un agente de reticulación de isocianato bloqueado y, opcionalmente, una resina de cresol-formaldehído, un vehículo líquido sustancialmente no acuoso, un catalizador y un pigmento.

En realizaciones actualmente preferidas, se proporciona un método de recubrimiento de un sustrato metálico para proporcionar un material compuesto en el que el material compuesto está completamente exento de BPA, BPF, BADGE y BFDGE. En ciertas realizaciones preferidas, la composición de recubrimiento está sustancialmente exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE móviles. El material compuesto es particularmente útil en la fabricación de recipientes metálicos de almacenamiento de productos alimenticios, incluyendo envases de múltiples partes que tienen cierres de tapas "de apertura fácil", en los que el recubrimiento protector endurecido está en contacto con los productos alimenticios.

Además, se proporciona un recipiente metálico de almacenamiento de productos alimenticios derivado de un sustrato metálico que tiene al menos una superficie sustancialmente recubierta con la composición de recubrimiento endurecida que está sustancialmente exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE móviles. Las composiciones de recubrimiento protector de sustratos metálicos ilustrativas de la presente invención se pueden usar como recubrimientos superficiales protectores en la fabricación de paquetes metálicos de hojalata, hojalata electrolítica, aluminio y acero libre de estaño. Los sistemas de recubrimiento ilustrativos se pueden usar para el recubrimiento tanto interior como exterior de recipientes metálicos para productos alimenticios de embutición profunda y tres piezas, pero se prefieren particularmente para el recubrimiento interior de recipientes para productos alimenticios y cierres de tapas "de apertura fácil", en los que el recubrimiento protector endurecido está en contacto con los

productos alimenticios.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención se pueden preparar mediante métodos convencionales de diversas maneras. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento se pueden preparar simplemente entremezclando la resina de poliéster funcional, el agente de reticulación, la resina de fenol-formaldehído y cualquier ingrediente opcional, en cualquier orden deseado, con suficiente agitación. La mezcla resultante se puede entremezclar hasta que todos los ingredientes de la composición estén combinados de manera sustancialmente homogénea.

Como alternativa, las composiciones de recubrimiento se pueden preparar en forma de una solución o dispersión líquida añadiendo, a un vehículo líquido sustancialmente no acuoso opcional, la resina de poliéster funcional, el agente de reticulación, la resina de fenol-formaldehído y cualquier ingrediente opcional, en cualquier orden deseado, con agitación suficiente. Se puede añadir una cantidad adicional de un vehículo líquido sustancialmente no acuoso a las composiciones de recubrimiento para ajustar la cantidad de material no volátil en la composición de recubrimiento hasta un nivel deseable para lograr un recubrimiento eficaz. Por ejemplo, la composición de recubrimiento se puede preparar añadiendo el material de (co)polímero fenólico a una solución de la resina de poliéster en una mezcla de disolventes que puede incluir una cetona, un éster, disolventes aromáticos y una pequeña cantidad de agua.

Cuando, según se prefiera, la composición de recubrimiento se aplica como un recubrimiento líquido, la composición de recubrimiento se produce normalmente mediante la mezcla intensiva de las materias primas a temperaturas de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 40 °C, y más preferentemente de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 35 °C, obteniéndose un líquido sustancialmente homogéneo. Cuando se aplica como un recubrimiento líquido, la composición de recubrimiento presenta normalmente un contenido de sólidos del aproximadamente 20 % al aproximadamente 70 % del material no volátil, más preferentemente del aproximadamente 25 % al aproximadamente 50 % en peso del material no volátil.

La composición de recubrimiento se aplica preferentemente en forma de una dispersión de sólidos en un vehículo líquido sustancialmente no acuoso, y presenta preferentemente un contenido de sólidos del aproximadamente 5 % al aproximadamente 70 %, más preferentemente del aproximadamente 15 % al aproximadamente 65 % en peso, lo más preferentemente del aproximadamente 25 % al aproximadamente 50 % en peso de material no volátil.

Si las composiciones de recubrimiento se preparan con componentes particulados opcionales, tales como un pigmento, las etapas de preparación se pueden modificar correspondientemente. En particular, la composición de recubrimiento se puede producir preferentemente mediante mezcla intensiva o molienda de las materias primas a temperaturas de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 40 °C, más preferentemente de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 35 °C, obteniéndose una dispersión sólida/líquida sustancialmente homogénea. En realizaciones de la presente invención que incorporan pigmentos, tales como escamas de aluminio, óxido de cinc y dióxido de titanio, la composición de recubrimiento pigmentada resultante tiene normalmente una proporción de pigmento con respecto al aglutinante de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 0,85:1, y más normalmente de aproximadamente 0,6:1 a aproximadamente 0,7:1. La proporción del pigmento con respecto al aglutinante es una medida, en peso, de las partes de pigmento por cada parte de (co)polímero, o no pigmento, que incluye todos los componentes del recubrimiento que no son pigmento y que no se volatilizan tras la etapa de curado.

Las composiciones de recubrimiento endurecibles de la presente invención son útiles como recubrimientos protectores para evitar la contaminación de los productos alimenticios contenidos en un recipiente metálico de envasado por el metal de envasado o la laca protectora, y para evitar el ataque de los productos alimenticios en el recipiente metálico. Las composiciones de recubrimiento protector de la invención son particularmente eficaces para conferir resistencia al ataque por productos alimenticios y bebidas ácidos. Las composiciones son especialmente útiles para recubrir latas de alimentos o bebidas, especialmente los interiores de dichas latas. Sus niveles prácticamente indetectables de BPA, BPF, BADGE y BFDGE, y sus otras propiedades químicas, físicas y mecánicas las convierten en composiciones particularmente deseables para recubrir el interior de recipientes de almacenamiento de alimentos de varias partes.

Las composiciones de recubrimiento anteriormente mencionadas están particularmente bien adaptadas para su uso como un recubrimiento de superficies interiores para recipientes de múltiples partes de envasado de productos alimenticios (por ejemplo, latas de dos piezas, latas de tres piezas, etc.). Las latas de dos piezas se fabrican uniando un cuerpo de lata (normalmente, un cuerpo metálico estirado) con un cierre de lata (normalmente, una tapa metálica estirada). Las composiciones de recubrimiento de la invención son muy adecuadas para su uso en situaciones de contacto con alimentos, y se pueden usar en el interior de dichas latas y componentes usados en la fabricación de recipientes para productos alimenticios. Los sistemas de recubrimiento de la presente invención son particularmente adecuados para proporcionar un recubrimiento protector a la superficie interior de los cierres de tapas "de apertura fácil" usados en la fabricación de recipientes para productos alimenticios y bebidas, en particular para productos alimenticios envasados al vacío.

Los recubrimientos protectores para la fabricación de recipientes para alimentos y bebidas se pueden aplicar a sustratos metálicos y curarse formándose películas a velocidad elevada, en líneas de recubrimiento de alta velocidad (por ejemplo, líneas de recubrimiento en bobina). Los agentes de recubrimiento se aplican en un proceso de recubrimiento por rodillo, bien de manera continua en líneas de bobina o bien de manera discontinua en líneas de recubrimiento por láminas, a metales finos tales como aluminio, hojalata, acero exento de estaño o acero cromado, y luego se hacen reaccionar a temperaturas elevadas. A continuación, los metales recubiertos producidos de este modo se conforman para formar los artículos metálicos de envasado deseados mediante procesos tales como, por ejemplo, embutición profunda, estampado, plegado y rebordeado. Este maquinado requiere una flexibilidad muy elevada y una excelente adhesión de los agentes de recubrimiento usados. Preferentemente, los recubrimientos protectores no deben experimentar, por tanto, ningún cambio en su función protectora generado por los procesos de cambio de forma, y preferentemente deben presentar una buena adhesión al sustrato, así como superficies intactas de las películas tras su procesamiento en recipientes.

Las modernas líneas de recubrimiento de bobina a alta velocidad requieren recubrimientos que se sequen y curen en pocos segundos cuando se calienten rápidamente hasta temperaturas máximas en el metal de aproximadamente 215 °C a 300 °C. Muchos artículos metálicos de envasado, tras llenarse con los alimentos, son sometidos a una exposición a temperaturas similarmente elevadas en procesos térmicos de conservación de alimentos (por ejemplo, pasteurización o esterilización). Tras estos procesos térmicos a temperatura elevada, lo ideal es que los recubrimientos protectores solo presenten ligeros cambios, o ningún cambio, con relación a su función protectora, adhesión, flexibilidad, aspecto o composición química.

En general, las composiciones de recubrimiento de la invención se pueden aplicar como recubrimientos sobre una variedad de sustratos metálicos tales como hojalata, acero exento de estaño, aluminio y sus aleaciones, y similares. Las composiciones se pueden aplicar en forma de película por medios convencionales tales como aplicación con brocha, recubrimiento con rodillo o pulverización. El recubrimiento con rodillo es el método preferido para recubrir bobinas o láminas de metal plano para la fabricación de latas y, por lo general, la pulverización se prefiere para recubrir latas preformadas.

Preferentemente, las composiciones de recubrimiento se aplican como una capa o película exenta de defectos, sustancialmente uniforme y continua, directamente sobre el sustrato metálico, aunque en algunas realizaciones, se puede aplicar una capa de imprimación al sustrato metálico antes de la aplicación de las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la presente invención. Preferentemente, las composiciones de recubrimiento curadas están sustancialmente exentas de defectos superficiales tales como, por ejemplo, cráteres, picaduras y regiones deshumedecidas.

Los recubrimientos para metales se aplican generalmente a láminas metálicas de dos maneras, implicando cada una de ellas condiciones de recubrimiento y de curado diferentes. En una fase posterior de la operación de fabricación, las láminas metálicas recubiertas se pueden fabricar en forma de cuerpos de lata o tapas de latas. Un proceso, denominado proceso de horneado de láminas, implica el recubrimiento con rodillo de grandes láminas metálicas. A continuación, se colocan verticalmente estas láminas en bastidores, y normalmente se introducen los bastidores en hornos durante aproximadamente 10 minutos hasta alcanzar temperaturas máximas en el metal de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 205 °C. En un segundo proceso, conocido como recubrimiento en bobina, se desenrollan grandes rollos de metal de galga fina (por ejemplo, acero o aluminio), se recubren con rodillo, se curan térmicamente y se vuelven a enrollar. Durante el proceso de recubrimiento en bobina, el tiempo de permanencia total en los hornos de curado puede variar de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 20 segundos, y las temperaturas máximas en el metal alcanzan normalmente un valor de aproximadamente 215 °C a aproximadamente 300 °C.

La presente invención puede ser útil como recubrimiento líquido, aplicado por pulverización, para el interior de latas de hojalata para alimentos, de dos piezas, fabricadas por estirado y prensado (es decir, "latas de hojalata D&I". La presente invención también resulta útil para otras aplicaciones de recubrimiento de sustratos metálicos. Estas aplicaciones adicionales incluyen, pero sin limitación: recubrimiento en bobina, recubrimiento en lámina, y similares.

El recubrimiento en bobina se describe como el recubrimiento de una bobina o un rollo continuo compuesto de un metal (por ejemplo, acero o aluminio). Una vez recubierta, se somete la bobina a un breve ciclo de curado térmico y/o ultravioleta y/o electromagnético, lo que conduce al secado y curado del recubrimiento. El recubrimiento en bobina proporciona sustratos metálicos (por ejemplo, acero o aluminio) recubiertos que se pueden procesar en forma de artículos conformados tales como latas estiradas de dos piezas para alimentos, latas de tres piezas para alimentos, tapas de latas para alimentos, latas estiradas y prensadas, tapas de latas para bebidas, y similares.

El recubrimiento en lámina se describe como el recubrimiento de piezas separadas de una variedad de materiales (por ejemplo, acero o aluminio) que se han cortado previamente en "láminas" de forma cuadrada o rectangular. Estas láminas tienen dimensiones típicas de aproximadamente un metro cuadrado. Una vez recubierta cada lámina, se cura. Una vez secadas y curadas, las láminas de sustrato recubierto se reúnen y preparan para su posterior fabricación. Los recubrimientos en bobina proporcionan sustratos metálicos (por ejemplo, acero o aluminio) recubiertos que se pueden procesar satisfactoriamente en forma de artículos conformados tales como latas

estiradas de dos piezas para alimentos, latas de tres piezas para alimentos, tapas de lata para alimentos, latas estiradas y prensadas, tapas de latas para bebidas, y similares.

El método de la presente invención incluye aplicar una primera composición de recubrimiento endurecible sobre al menos una superficie de un sustrato metálico; aplicar una segunda composición de recubrimiento endurecible sobre la primera composición de recubrimiento endurecible, en el que la segunda composición de recubrimiento endurecible incluye una resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo, una resina de poliéster con funcionalidad carboxilo, un agente de reticulación y una resina de fenol-formaldehído; y curar la primera y segunda composición de recubrimiento endurecible para proporcionar un recubrimiento de material compuesto endurecido sobre el sustrato metálico.

El experto en la materia entiende que la primera y segunda composición de recubrimiento endurecible se pueden aplicar en una sola pasada, en múltiples pasadas o en combinación con capas de recubrimiento adicionales situadas entre el sustrato metálico y la primera composición de recubrimiento endurecible (por ejemplo, una imprimación), o encima de la segunda capa de recubrimiento (por ejemplo, una capa de apresto o laca). En algunas realizaciones actualmente preferidas, las composiciones de recubrimiento de la presente invención se aplican en dos o más pasadas secuenciales, formándose un recubrimiento de material compuesto de múltiples capas. En realizaciones ilustrativas, la primera composición de recubrimiento endurecible tiene una composición química que es químicamente distinta del segundo recubrimiento endurecible. En ciertas realizaciones actualmente preferidas, la primera composición de recubrimiento endurecible tiene una composición química que es sustancialmente idéntica a la composición química de la segunda composición de recubrimiento endurecible.

El experto en la materia entiende, además, que las composiciones de recubrimiento "sustancialmente idénticas" pueden tener pequeñas variaciones en la composición química con respecto a la naturaleza química y la concentración de los ingredientes opcionales tales como disolventes, catalizadores, pigmentos y similares; y en el porcentaje global de material no volátil de las composiciones de recubrimiento. Sin embargo, los constituyentes reivindicados independientemente de cada composición de recubrimiento endurecible (por ejemplo, las resinas de poliéster con funcionalidad hidroxilo y con funcionalidad carboxilo, el agente de reticulación y la resina de fenol-formaldehído) están presentes preferentemente en la misma proporción en peso relativa basándose en los sólidos no volátiles en composiciones de recubrimiento "sustancialmente idénticas".

En otras realizaciones actualmente preferidas, la primera y la segunda composición de recubrimiento endurecible presenta preferentemente un peso de recubrimiento seco de aproximadamente 6 a aproximadamente 12 gramos por metro cuadrado (g/m^2), basándose en los sólidos no volátiles. El método preferido de aplicación de la primera y la segunda composición de recubrimiento endurecible en el sustrato metálico es el recubrimiento con rodillo, por ejemplo, mediante el recubrimiento con rodillo directo, el recubrimiento con rodillo inverso, el recubrimiento por rotograbado y similares. Las presentes composiciones de recubrimiento, en general, se pueden aplicar con rodillo para producir películas de material compuesto curadas que tengan pesos totales de los recubrimientos secos de aproximadamente 12 g/m^2 a aproximadamente 24 g/m^2 .

En ciertas realizaciones actualmente preferidas, la primera y la segunda composición de recubrimiento endurecible situadas en la superficie del sustrato metálico se curan al menos parcialmente (es decir, se endurecen o reticulan) mediante exposición térmica, radiación actínica (por ejemplo, curado por radiación ultravioleta o infrarroja), radiación electromagnética (por ejemplo, curado por haz de electrones), combinaciones de las mismas y similares. En ciertas realizaciones más preferidas, la primera composición de recubrimiento endurecible situada sobre la superficie del sustrato metálico se cura al menos parcialmente antes de aplicar la segunda composición de recubrimiento endurecible sobre la primera composición de recubrimiento endurecible y de curar las capas de material compuesto para producir un recubrimiento de material compuesto endurecido sobre el sustrato metálico.

En diversas realizaciones ilustrativas, cada una o, preferentemente, ambas primera y segunda composición de recubrimiento endurecible se pueden secar y curar por calentamiento para eliminar al menos una parte de cualquier vehículo líquido opcional y para acelerar la reacción de reticulación del agente de reticulación con uno o más de los componentes de las composiciones de recubrimiento. Por lo general, las composiciones de recubrimiento se calientan hasta aproximadamente $150\text{--}220^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 1 a 20 minutos con el fin de formar una película endurecida y seca. Si el recubrimiento se aplica usando un proceso de horneado de lámina, el sustrato metálico recubierto se cura preferentemente a una temperatura de aproximadamente 175°C a aproximadamente 205°C durante aproximadamente 8 a aproximadamente 10 minutos. Por el contrario, cuando el recubrimiento se lleva a cabo usando un proceso de recubrimiento en bobina, el sustrato metálico recubierto se cura preferentemente calentando durante aproximadamente dos a aproximadamente 20 segundos a una temperatura de aproximadamente 230°C a aproximadamente 300°C .

Las composiciones de recubrimiento protector endurecido de la presente invención presentan una buena adhesión tanto al sustrato metálico como en las capas de material compuesto recubiertas (es decir, adhesión entre capas). Las composiciones de recubrimiento de material compuesto endurecido sobre sustratos metálicos se pueden conformar mecánicamente para formar envases para productos alimenticios o cierres de tapas "de apertura fácil"; por ejemplo, por embutición profunda, plegado y rebordeado. Tras su formación, los envases metálicos se pueden

llenar con un producto alimenticio, y luego esterilizarse. Las composiciones de recubrimiento de material compuesto endurecido de la presente invención generalmente presentan una buena flexibilidad y resistencia química, especialmente en presencia de productos alimenticios que contienen ácido acético, ácido cítrico y/o ácido láctico, por lo general sin mostrar pérdida de adhesión ni decoloración.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la preparación y el uso de la invención actualmente descrita, pero, bajo ningún concepto, pretenden ser limitantes.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, las composiciones de recubrimiento de la invención se aplicaron a sustratos metálicos, se curaron y se usaron para fabricar recipientes de almacenamiento de productos alimenticios y, en particular, cierres metálicos para envases de alimentos o bebidas. El Ejemplo 1 ilustra una composición de recubrimiento de ejemplo de acuerdo con la presente invención. La composición de recubrimiento de primera capa a modo de ejemplo comprende una resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo, una resina de poliéster con funcionalidad carboxilo, un agente de reticulación y al menos una resina de fenol-formaldehído.

Como se muestra en la Tabla I, la composición de recubrimiento de primera capa del Ejemplo 1 incluye una resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo (URALAC ZW 5007 SH, disponible en DSM Resins U. S., Inc., Augusta, GA); un agente de reticulación IPDI (de isocianato bloqueado) de caprolactama bloqueada (DESMODUR VPLS 2078, disponible en Bayer A. G., Leverkusen, Alemania); una resina de fenol-formaldehído (BAKELITE PF 6520 LB, disponible en Bakelite A. G., Iserlohn, Alemania); dos resinas de resol-formaldehído opcionales (PHENODUR PR 285/55IB/B, disponibles en CYTEC Industries, West Paterson, N. J.; y BAKELITE HARZ 9989 LB, disponible en Bakelite A. G., Iserlohn, Alemania); una resina de poliéster con funcionalidad carboxilo (PHENODUR™ VPM 1150/50EPAC, disponible en CYTEC Industries, West Paterson, N. J.); vehículos líquidos sustancialmente no acuosos opcionales RHODIASOLV RPDE (disponible en Rhodia, EE.UU., Cranbury, N. J.), Aromatic 100 European (disponible en Exxon-Mobil Chemical Co., Houston, TX) y acetona (disponible en Dow Oxygenated Solvents, Midland, MI); un catalizador opcional (R4169, una mezcla al 20 % p/p de TEGOCOAT™ 722, disponible en Goldschmidt TIB GmbH, Mannheim, Alemania, en disolvente Aromatic 100™, disponible en Exxon-Mobil Chemical Co., Houston, TX); lubricantes opcionales (LUBA-PRINT 887/C, disponible en L. P. Bader & Co., GmbH, Rottweil, Alemania; y L16832, una mezcla al 20 % p/p de aceite de freír parcialmente hidratado obtenido de las semillas de girasol y disponible en Unilever™ GmbH, Austria, mezclado en disolvente Nafta 150™, disponible en Exxon-Mobil Chemical Co., Houston, TX); y aditivos de recubrimiento opcionales (BYK 357, disponibles en BYK-Chemie GmbH, Wesel, Alemania; y POLYSLIP VS 86, disponible en Rohm & Haas Corp., Filadelfia, PA).

Se combinaron las nueve primeras materias primas en el orden indicado en la Tabla I y, a continuación, se mezclaron a una temperatura inferior a 40 °C hasta obtenerse una mezcla líquida sustancialmente homogénea. A continuación, se añadieron las cuatro últimas materias primas, mezclándose más, y luego se aplicaron inmediatamente las composiciones de recubrimiento.

La composición de recubrimiento ilustrativa del Ejemplo 1 se aplicó a rollos de hojalata galvanizados, bien como un sistema de recubrimiento de una sola capa o de dos capas, en el que la primera capa y la segunda capa eran composiciones químicamente idénticas. En los ejemplos tanto de una sola capa como de dos capas, las composiciones de primera capa se curaron durante aproximadamente 12 minutos a aproximadamente 200 °C, y las composiciones de segunda capa se curaron durante aproximadamente diez minutos a aproximadamente 190 °C. Las composiciones de primera capa curadas presentaron un peso de recubrimiento de aproximadamente 8 g/m², y las composiciones de segunda capa curadas presentaron un peso de recubrimiento de aproximadamente 8-12 g/m². Los sustratos metálicos recubiertos de material compuesto resultantes se convirtieron en latas de metal y cierres de tapas de 73 mm de diámetro, que se ensayaron de acuerdo con los métodos de rendimiento de películas curadas descritos más adelante.

TABLA I: Composición ilustrativa de recubrimiento de poliéster reticulado (Ejemplo 1)

<u>Materia prima</u>		<u>Cantidad (kg)</u>
URALAC™ ZW 5007 SH		90,00
RHODIASOLVE™ RPDE		30,00
AROMATIC 100 EUROPEAN		10,00
DESMODUR™ VP LS 2078		10,00
BAKELITE™ HARZ 9989 LB		4,45
BAKELITE™ PF 6520 LB		2,80
PHENODUR™ PR285/55IB/B		2,70
PHENODUR™ VPM1150/50EPAC		0,70
BYK™ 357		1,35
Catalizador R4169		0,85
Dispersión de cera LUBA-PRINT™ 887/C		1,75
Lubricante POLYSLIP™ VS 86		1,75
Lubricante L16832		0,75
TOTAL:		157,10
Acetona		>100x
VPM 1150 (% en peso de sólidos no volátiles)		0,446

El Ejemplo 2 ilustra una composición de recubrimiento de dos capas ilustrativa de acuerdo con la presente invención. La composición de recubrimiento de primera capa ilustrativa del Ejemplo 2 comprende una o más de una resina de poliéster funcional y una o más de una resina de fenol-formaldehído. Como se muestra en la Tabla II, la composición de recubrimiento de primera capa a modo de ejemplo incluye una resina de poliéster saturado (URALAC ZW 5363 SN, disponible en DSM Resins, Zwolle, Países Bajos) mezclada en una mezcla de vehículos líquidos sustancialmente no acuosos (vehículos líquidos de éster dibásico (DBE) y 1-metoxi-propil-2-acetato, ambos disponibles en Dow Oxygenated Solvents, Midland, MI); una resina de fenol-formaldehído (BAKELITE 9989LB, disponible en Bakelite A. G., Iserlohn, Alemania), dos resinas de resol-formaldehído opcionales (BAKELITE 6581LB, disponibles en Bakelite A. G., Iserlohn, Alemania; y PHENODUR PR 612, disponible en CYTEC Industries, West Paterson, N. J.); un vehículo líquido sustancialmente no acuoso opcional (acetato de butilglicol, disponible en Dow Oxygenated Solvents, Midland, MI); catalizadores opcionales (R4149, BYK™ 310 al 10 % p/p, disponibles en BYK-Chemie GmbH, Wesel, Alemania y mezclados en acetato de PM (PMA); y CYCAT™ 600 al 10 % p/p, disponible en CYTEC Industries, West Paterson, N. J., mezclado con disolvente PM); y un aditivo de recubrimiento opcional (BYK 357, disponible en BYK-Chemie GmbH, Wesel, Alemania).

La composición de recubrimiento de segunda capa ilustrativa del Ejemplo 2 comprende una o más de una resina de poliéster funcional, un agente de reticulación de isocianato bloqueado y una o más de una resina de fenol-formaldehído. Como se muestra en la Tabla II, la composición de segunda capa a modo de ejemplo incluye una mezcla de dos resinas de poliéster saturadas funcionales (DYNAPOL™ LH 826-05A, una mezcla al 55 % p/p en un vehículo líquido sustancialmente no acuoso disponible; y DYNAPOL™ LS 436-12, una mezcla al 60 % p/p en un vehículo líquido sustancialmente no acuoso, ambas disponibles en Degussa GmbH, Frankfurt, Alemania); un agente de reticulación IPDI (de isocianato bloqueado) de caprolactama bloqueada (DESMODUR VPLS 2078, disponible en Bayer A. G., Leverkusen, Alemania); una resina de fenol-formaldehído (PHENODUR™ PR308, una mezcla al 62 % p/p en un vehículo líquido sustancialmente no acuoso disponible en CYTEC Industries, West Paterson, N. J.); vehículos líquidos sustancialmente no acuosos opcionales (RHODIASOLV™ RPDE, disponible en Rhodia, EE.UU., Cranbury, N. J., y acetato de butilglicol, disponible en Dow Oxygenated Solvents, Midland, MI); un catalizador opcional (R4165, una mezcla de 37,5 % p/p de METATIN™ Kat. S26, disponible en Acima, Buchs, Suiza; FASCAT™ 4102 al 12,5 % p/p, disponible en CECA ATO, París, Francia; y 50 % p/p de un vehículo líquido sustancialmente no acuoso, Solvesso™ 150, disponible en Exxon-Mobil Chemical Co., Houston, TX); un lubricante opcional (LUBA-PRINT 887/C, disponible en L. P. Bader & Co., GmbH, Rottweil, Alemania); y aditivos para recubrimientos opcionales (BYK 357, disponible en BYK-Chemie GmbH, Wesel, Alemania; ARADUR™ 3380-1, una mezcla al 35 % p/p en PMA disponible en Huntsmann GmbH, Frankfurt, Alemania; BETAFRIT™ al 20 % p/p en S150, disponible en Unilever GmbH, Frankfurt, Alemania; y POLYSLIP VS 86, disponible en Rohm & Haas Corp., Filadelfia, PA).

Se combinaron las materias primas de la composición de primera capa del Ejemplo 2 en un recipiente en el orden

indicado en la Tabla II, luego se mezclaron a una temperatura inferior a 40 °C hasta obtenerse una mezcla de composición de segunda capa del Ejemplo 2 en un recipiente separado en el orden indicado en la Tabla II, luego se mezclaron a una temperatura inferior a 40 °C hasta obtenerse una mezcla de composición de segunda capa líquida sustancialmente homogénea.

Se aplicó la composición de recubrimiento de primera capa ilustrativa del Ejemplo 2 a rodillos de placa de estaño electrodepositado (ETP), y se curó a aproximadamente 200 °C durante aproximadamente 12 minutos. A continuación, se aplicó la composición de recubrimiento de segunda capa ilustrativa del Ejemplo 2 sobre la superficie de la composición de primera capa, y se curó a aproximadamente 200 °C durante aproximadamente 12 minutos. La composición de primera capa curada presentaba un peso de recubrimiento de aproximadamente 6 g/m² y la composición de segunda capa curada presentaba un peso de recubrimiento de aproximadamente 12 g/m². Los sustratos metálicos recubiertos de material compuesto resultantes se convierten en cierres de tapas de 99 mm de diámetro y latas de metal, que se ensayaron de acuerdo con los métodos de rendimiento de películas curadas descritos más adelante.

Además de la extensión del curado de los recubrimientos y su aspecto estético visual cuando se usan para recubrir sustratos metálicos, otras características importantes de las composiciones de recubrimiento curadas de la presente invención incluyen normalmente: (1) proporcionar un recubrimiento capaz de adherirse al sustrato metálico; (2) proporcionar un recubrimiento que presente una excelente flexibilidad; y (3) mejorar la inhibición de la corrosión del sustrato metálico, especialmente en condiciones de esterilización o pasteurización y cuando se expone a simulantes de productos alimenticios ácidos.

TABLA II: Composición ilustrativa de doble capa de poliéster reticulado (Ejemplo 2)

<u>Materia prima</u>		<u>Cantidad relativa (% p/p)</u>
<u>Composición de primera capa</u>		-
URALAC™ ZW 5007 SH		72,072
Éster dibásico		3,917
1-Metoxi-propil-2-acetato		3,917
BAKELITE™ HARZ 9989 LB		6,737
BAKELITE™ 6581 LB		4,622
PHENODUR™ PR612		2,546
Byk™ 357		1,175
Byk™ 310 al 10 % p/p en PMA		0,470
CYCAT™ 600 al 20 % p/p en PM		0,627
Acetato de butilglicol		3,916
<u>Composición de segunda capa</u>		-
DYNAPOL™ LH 826-05A		57,754
DYNAPOL™ LS 436-12		5,348
RHODIASOLVE™ RPDE		8,556
BYK™ 357		0,428
DESMODUR™ VP LS 2078		10,267
ARADUR™ 3380-1 (35 % p/p en PMA)		2,139
Catalizador R4165		0,250
Dispersión de cera LUBA-PRINT™ 887/C		0,980
Lubricante POLYSLIP™ VS 86		0,980
L16832 (Betafrit™ al 20 % p/p en S150)		0,606
PHENODUR™ PR308		1,996
Acetato de butilglicol		10,695

Por consiguiente, los recubrimientos de material compuesto curados de los Ejemplos 1 y 2 se ensayaron en cuanto a la adhesión al sustrato metálico, la flexibilidad, la capacidad para inhibir la corrosión del sustrato metálico y la resistencia química a productos alimenticios y condiciones de esterilización modelo. Los siguientes métodos de ensayo se ofrecen para ayudar a comprender la presente invención, y no se deben interpretar como limitantes del alcance de la misma. Los sustratos metálicos de material compuesto recubiertos, los cierres de tapas "de apertura fácil" y los recipientes para alimentos de varias partes preparados en los Ejemplos 1 y 2 se evaluaron de acuerdo con uno o más de los siguientes ensayos de rendimiento de la películas curadas.

El método de ensayo de la uniformidad de la porosidad del recubrimiento determina la cantidad de superficie del sustrato metálico que no se ha recubierto eficazmente con el recubrimiento protector antes de la esterilización. La extensión de la exposición del metal para los sustratos metálicos (por ejemplo, latas o tapas) se determinó usando un verificador del esmalte WACO (Wilkens-Anderson Co., Chicago, IL) en el modo de 4 segundos usando una solución de electrolitos que consistía en 989,7 gramos de agua desionizada, 10 g de cloruro de sodio (NaCl) y 0,3 g de Aerosol OT-B (disponible en CYTEC Industries, West Paterson, N. J).

Si hay cualquier metal no recubierto presente en la superficie del sustrato metálico, se hace pasar una corriente entre estas dos sondas y se registra como un valor en una pantalla LED. El LED muestra las corrientes transportadas en miliamperios, o más comúnmente conocidos como "mAs". La corriente que se pasa es directamente proporcional a la cantidad de metal que no se ha recubierto eficazmente con el recubrimiento. El objetivo es lograr una cobertura del recubrimiento del 100 % sobre el sustrato metálico, que daría lugar a una lectura LED de 0,0 mAs.

Para evaluar la adhesión, se sometieron las latas y los cierres de las tapas de las latas a una variedad de ensayos para determinar la adhesión del recubrimiento al sustrato metálico, incluyendo, por ejemplo, el ensayo de adhesión de trama cruzada (CHA). Los ensayos de adhesión de trama cruzada se realizan generalmente de acuerdo con el Método de ensayo D 3359 ASTM - Método de ensayo B. La escala de puntuación de la adhesión para el Ejemplo 1 es "A-E", significando "A" que el 100 % del recubrimiento en esta zona ha mantenido la adhesión, y significando "E" que se ha retirado el 100 % del recubrimiento de la zona de ensayo, y así sucesivamente.

Para evaluar la resistencia a la corrosión de las películas curadas, se esterilizaron tapas de latas en NaCl al 1 % p/p en agua desionizada, ácido láctico al 2 % p/p en agua desionizada y ácido acético al 3 % p/p en agua desionizada, durante aproximadamente 60 minutos a 131 °C y aproximadamente 1 atmósfera de presión (15 libras por pulgada cuadrada), tras lo que se determinó la porosidad de acuerdo con el método anterior.

Además, se llenaron las latas con diversos simuladores de alimentos y se esterilizaron durante aproximadamente 60 minutos a 128 °C y aproximadamente 1 atmósfera de presión (15 libras por pulgada cuadrada). Estos simuladores de alimentos incluían:

NaCl al 2 % p/p en agua corriente;
NaCl al 2 % p/p/ácido acético en agua desionizada;
ácido láctico al 1 % p/p en agua desionizada;
ácido acético al 3 % p/p en agua desionizada;
"R" (ácido cítrico al 2 % p/p y ácido ascórbico al 0,5 % p/p en agua desionizada);
clorhidrato de cisteína.

Tras la esterilización, se evaluó el aspecto visual de los recubrimientos protectores en cuanto a los cambios con respecto a la observación inicial ("sin cambios" indica ningún cambio con respecto a la observación inicial, es decir, con respecto a la aparición de rugosidad superficial (rugosidad de la superficie lisa del recubrimiento protector), enrojecimiento (decoloración por zonas de la superficie del recubrimiento protector) y la aparición de sulfo-tinción (oscurecimiento de la superficie del recubrimiento protector) al exponerlo a clorhidrato de cisteína. La escala de puntuación visual para cada parámetro es cualitativa y se define de la siguiente manera: **Ninguna**: ninguna aparición a simple vista; **Leve**: ligera aparición a simple vista; **Moderada**: aparición frecuente a simple vista; y **Notable**: aparición notable a simple vista. La adhesión de trama cruzada (CHA) también se determinó en los recubrimientos protectores esterilizados.

Como se muestra en la Tabla III, la composición de recubrimiento exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE del Ejemplo 1 de la invención, cuando se aplicó a un sustrato metálico en forma de un recubrimiento protector de una sola pasada o de dos pasadas (es decir, en el que la composición de la primera capa tiene una composición química sustancialmente idéntica a la composición química de la composición de la segunda capa) y se convirtió en un cierre de tapa "de apertura fácil"; presentó una buena adherencia, una baja porosidad y una excelente resistencia a la corrosión incluso después de la esterilización en condiciones muy ácidas.

Como se muestra en la Tabla IV, la composición de recubrimiento exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE del Ejemplo 2 de la invención, cuando se aplicó a un sustrato metálico en forma de un recubrimiento protector de dos capas (es decir, en el que la composición de la primera capa es químicamente distinta de la composición de la segunda capa) y se convirtió en un cierre de tapa "de apertura fácil"; también presentó una buena adherencia, una

baja porosidad y una excelente resistencia a la corrosión incluso después de la esterilización en condiciones muy ácidas.

TABLA III: Rendimiento de los recubrimientos ilustrativos de poliéster reticulado de una sola pasada o de dos pasadas

5

<u>Cierres de tapas de 73 mm: Porosidad (mA)</u>		<u>Ejemplo 1</u>
<u>Antes de la esterilización:</u>		0,2
<u>Después de la esterilización</u> Ácido acético al 3 % durante 1 hora a 131 °C		0,4
Aspecto:		Ligeramente rugoso
<u>Una sola pasada: Porosidad (mA)</u> Tras la esterilización de 1 hora a 128 °C		-
NaCl al 2 %/Agua desionizada (CHA)		A
Aspecto:		Sin cambios
NaCl al 2 %/Ácido acético al 3 % (CHA)		A
Aspecto:		Sin cambios
"R" (CHA)		A
Aspecto:		Sin cambios
HCl de cisteína (CHA)		A
Aspecto:		Sulfo-tinción
<u>Dos pasadas: Porosidad (mA)</u> Tras la esterilización de 1 hora a 128 °C		-
NaCl al 2 %/Agua desionizada (CHA)		A
Aspecto:		Sin cambios
NaCl al 2 %/Ácido acético al 3 % (CHA)		A
Aspecto:		Sin cambios
"R" (CHA)		A
Aspecto:		Sin cambios
HCl de cisteína (CHA)		A
Aspecto:		Ligera sulfo-tinción

TABLA IV: Rendimiento del recubrimiento ilustrativo de poliéster reticulado de dos capas

<u>Cierres de tapas ETP de 99 mm:: Porosidad (mA)</u>		Ejemplo 2
Antes de la esterilización:		0,6
Tras la esterilización de 1 hora a 131 °C		-
NaCl al 1 %/Agua desionizada		3,9
Ácido láctico al 2 %/Agua desionizada		2,7
Ácido acético al 3 %/Agua desionizada		9,7
Adhesión de trama cruzada Tras la esterilización de 1 hora a 128 °C		-
NaCl al 2 %/Agua desionizada (CHA)		A
Aspecto:		Sin cambios
NaCl al 2 %/Ácido acético al 3 % (CHA)		A
Aspecto:		Pequeñas ampollas sobre la moldura
"R" (CHA)		A
Aspecto:		Sin cambios
HCl de cisteína (CHA)		A
Aspecto:		Enrojecimiento

La memoria descriptiva, los ejemplos y los datos anteriores proporcionan una descripción por escrito de las composiciones de recubrimiento endurecibles exentas de BPA, BPF, BADGE y BFDGE de la presente invención, así como de los métodos de fabricación y los métodos de uso del sistema de recubrimiento de sustratos metálicos para producir recipientes y cierres de tapas metálicos de almacenamiento de productos alimenticios de acuerdo con la presente invención. También se han descrito diversas realizaciones preferidas de la invención. Estas y otras realizaciones de la invención pertenecen al alcance de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

una resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo,
una resina de poliéster con funcionalidad carboxilo,
un agente de reticulación y
una o más de una resina de fenol-formaldehído;
en la que la proporción en peso de la resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo con respecto a la resina de
poliéster con funcionalidad carboxilo es de 50:1 a 600:1, basándose en las sustancias no volátiles, y

en la que la composición está en forma de una composición de recubrimiento endurecible.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición está sustancialmente exenta de bisfenol A, bisfenol F, diglicidiléter de bisfenol A y diglicidiléter de bisfenol F.

3. La composición de las reivindicaciones 1 o 2, en la que la resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo presenta un índice de hidroxilo de 5 a 200 miligramos de KOH por gramo.

4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que la resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo está presente en una cantidad del 75 al 90 por ciento en peso de la composición de recubrimiento endurecible basándose en los sólidos no volátiles.

5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que la resina de poliéster con funcionalidad carboxilo está presente en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso de la composición de recubrimiento endurecible basándose en los sólidos no volátiles.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que la resina de poliéster con funcionalidad carboxilo presenta un índice de acidez de 100 a 300 miligramos de KOH por gramo.

7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el agente de reticulación es un agente de reticulación de isocianato bloqueado presente en una cantidad del 1 al 5 por ciento en peso de la composición de recubrimiento endurecible basándose en los sólidos no volátiles.

8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la una o más de una resina de fenol-formaldehído está presente en una cantidad del 1 al 5 por ciento en peso de la composición de recubrimiento endurecible basándose en los sólidos no volátiles.

9. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 que comprende además una resina de resol-formaldehído presente en una cantidad del 2 al 5 por ciento en peso de la composición de recubrimiento endurecible basándose en los sólidos no volátiles.

10. La composición de la reivindicación 1, que comprende además un vehículo líquido sustancialmente no acuoso.

11. La composición de la reivindicación 10, en la que el vehículo líquido sustancialmente no acuoso es un disolvente orgánico no acuoso o una mezcla de disolventes orgánicos no acuosos.

12. La composición de la reivindicación 11, en la que el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, cetonas, ésteres, glicoléteres, glicolésteres y mezclas de los mismos.

13. Un método de aplicación de una composición de recubrimiento endurecible a un sustrato metálico, que comprende:

aplicar una primera composición de recubrimiento endurecible en al menos una superficie de un sustrato metálico;
aplicar una segunda composición de recubrimiento endurecible sobre la primera composición de recubrimiento endurecible, comprendiendo la segunda composición de recubrimiento endurecible la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-12; y
curar la primera y la segunda composición de recubrimiento endurecible para proporcionar un recubrimiento de material compuesto endurecido sobre el sustrato metálico.

14. El método de la reivindicación 13, en el que la primera composición de recubrimiento endurecible es sustancialmente idéntica en composición química a la segunda composición de recubrimiento endurecible.

15. Un recipiente metálico para productos alimenticios que tiene al menos una superficie interior recubierta con una composición de recubrimiento endurecida producida de acuerdo con el método de la reivindicación 13.

- 5 16. Un recipiente metálico para productos alimenticios de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el recipiente metálico para productos alimenticios es una lata de múltiples partes que tiene al menos un cierre de tapa de apertura fácil con al menos una superficie interior recubierta con la composición de recubrimiento endurecida de acuerdo con el método de la reivindicación 13.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La lista de referencias citadas por el solicitante es, únicamente, para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Si bien se ha tenido gran cuidado al compilar las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP declina toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- EP 1186A B [0054]
- EP 1299 B [0054]

Literatura no patente citada en la descripción

- ZENO WICKS, JR. ; FRANK N. JONES ; S. PETER PAPPAS. Organic Coatings: Science and Technology. John Wiley & Sons, 1992, vol. 1, 122-132 [0040]
- ZENO WICKS, JR. ; FRANK N. JONES ; S. PETER PAPPAS. Organic Coatings: Science and Technology. John Wiley & Sons, 1992, vol. 1, 184-186 [0057]