

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 513 416**

51 Int. Cl.:

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2010 E 10713761 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014 EP 2419483**

54 Título: **Recubrimiento resistente a pH elevado de proceso para recipientes alimentarios metálicos**

30 Prioridad:

13.04.2009 US 168654 P

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

27.10.2014

73 Titular/es:

**W.R. GRACE & CO.-CONN. (100.0%)
7500 Grace Drive
Columbia, MD 21044, US**

72 Inventor/es:

**GARCIA, ARMI G. y
FRANCISCO, BENEDICK M.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 513 416 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

Recubrimiento resistente a pH elevado de proceso para recipientes alimentarios metálicos

5 **Ámbito de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento mejorado para recipientes alimentarios metálicos, en especial cuando dichas composiciones de recubrimiento entran en contacto con agua destilada de pH elevado (es decir, pH superior a los valores normales de pH 6-8) durante el proceso de esterilización. La composición de recubrimiento mejorado de la presente invención se basa en un sistema de resinas epoxi-amino que se ha modificado con otros componentes para mejorar sus propiedades o prestaciones en entornos de pH elevado.

Antecedentes de la invención

15 Los recipientes metálicos para alimentos y bebidas normalmente tienen uno o más recubrimientos que impiden el contacto del producto envasado y/o el agua o vapor de proceso con el metal, con el fin de prevenir o minimizar la corrosión del metal. Cualquier corrosión de este tipo afectaría la calidad del producto envasado o influiría en el aspecto estético del recipiente que, a largo plazo, afectaría la calidad del producto envasado. En la producción de los recipientes metálicos de este tipo, el material se suministra a menudo en forma de láminas o bobinas, que están dotadas de un recubrimiento previo adecuado y que a continuación se procesan para obtener el recipiente deseado por moldeo (por ejemplo producción de botes de tres piezas) o por deformación (por ejemplo procesos de embutición profunda). Para la producción de botes para alimentos y bebidas se requieren recubrimientos que no tengan toxicidad o la tengan muy reducida y que sean lo suficientemente flexibles para resistir las deformaciones durante el proceso de fabricación del bote y la abrasión o arañazos durante el transporte. Además, los botes que contienen alimento envasado se esterilizan con frecuencia aplicando temperaturas de hasta 135°C. Por lo tanto, el recubrimiento tiene que ser suficientemente estable a estas temperaturas y tiene que ser capas de mantener una buena adhesión a la superficie del metal.

30 En la industria de los recubrimientos se conocen bien varios tipos de composiciones de recubrimiento. Tales composiciones de recubrimiento incluyen las resinas epoxi, las resinas de poliéster, las resinas de poli(cloruro de vinilo) (PVC), las resinas acrílicas y los ésteres epoxi como principales componentes de las resinas. Dichas composiciones de recubrimiento incluyen también un agente reticulante, por ejemplo una resina fenólica o una resina amínica, como son las basadas en urea, melamina, benzoguanamina o hexametoximetilmelamina, en función del uso pretendido.

35 Para los usos de recubrimiento externo de los botes, los sistemas de recubrimiento más empleados se basan por lo general en un sistema epoxi-fenólico o en un sistema epoxi-amina. Las formulaciones epoxi-fenólicas tienen algunos inconvenientes con respecto a la conservación del color después de múltiples horneados y a la resistencia a los pH elevados de proceso. Los sistemas de resinas epoxi-amino tienen por lo general una mejor resistencia de proceso que los sistemas epoxi-fenólicos, pero tienen algunas desventajas en términos de flexibilidad y moldeabilidad.

45 El uso de poliisocianatos boqueados como reticulantes o modificadores se ha generalizado cada vez más debido a sus atributos de propiedades o prestaciones, en particular respecto a la resistencia en el proceso y la flexibilidad. Sin embargo, el cumplimiento de las regulaciones o normativas alimentarias es un problema para este reticulante concreto. Normalmente, los sistemas de poliisocianato bloqueado emplean resinas de poliéster saturado como ligante principal. Algunos sistemas de este tipo pueden incluir opcionalmente una resina amínica, una resina fenólica o pequeñas cantidades de resina epoxi. Estos recubrimientos se recomiendan en general para el uso en el exterior de los botes, en los que no hay un contacto directo con el alimento, debido al contenido residual de agente bloqueante libre que puede llevar el poliisocianato.

50 La resistencia en el proceso es el principal requisito para las composiciones de recubrimiento empleadas para recubrir las superficies exteriores de los botes que contienen alimentos. El agua del proceso tiene un pH variable, desde neutro (pH 6-8) hasta elevado, por ejemplo pH 10-12. La resistencia en el proceso (es decir, la capacidad del recubrimiento de resistir las condiciones de esterilización a temperatura y presión elevadas) es inversamente proporcional a la flexibilidad y moldeabilidad de la película. En otras palabras, si se mejora la resistencia de proceso, esto influye negativamente en la flexibilidad y moldeabilidad de la película y viceversa. Este ha sido siempre un compromiso de prestaciones observado en los actuales sistemas de recubrimiento exterior de los botes. La resistencia de proceso influye también en la resistencia al efecto bimetal del recubrimiento del bote. La corrosión bimetal se produce cuando diferentes metales entran en contacto en presencia de un electrolito (p.ej. extremos EOE (easy open end) de hojalata o acero recubierto con cromo electrodepositado (ECCS) con plaquitas de aluminio con agua destilada como electrolito). El recubrimiento para este tipo de aplicación ha de tener buena resistencia de proceso para bloquear el flujo de corriente que va de un metal al otro.

65 Es objeto de la invención proporcionar una composición de recubrimiento de bote muy resistente al pH de proceso que tenga además una buena flexibilidad y moldeabilidad de película y resistencia al desgaste o abrasión para

soportar los esfuerzos mecánicos aplicados durante la formación del bote. Es también objeto de la invención proporcionar una composición de recubrimiento de bote que tenga una resistencia a la corrosión bimetalica mejorada después de la transformación. Otro objeto consiste en proporcionar una composición de recubrimiento de bote que cumpla la normativa FDA 175.300 de modo que pueda utilizarse como recubrimiento interno del bote, que entra en contacto directo con el alimento seco.

En el documento WO 00/01779 se describe una composición de recubrimiento protector, formada por un copolímero de bloques de epoxi y de poliéster y un reticulante. En WO 86/00630 se describe una composición de recubrimiento formada por un aducto de una resina epoxi, una poliamina y un poliisocianato bloqueado. En JP 2001 123142 se describe una composición de adhesivo formada por una resina de poliéster, una resina epoxi y un compuesto diisocianato. En JP 2001 220541 se describe una composición de resina para material de recubrimiento de botes, formada por una resina de poliéster modificada con epoxi y un agente de reticulación.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento para botes que proporciona una excelente prestación a pH elevados (es decir, resistencia de proceso a pH elevado) y al mismo tiempo aporta un buen equilibrio entre flexibilidad y moldeabilidad de película y resistencia al desgaste.

La composición de recubrimiento de la presente invención contiene una porción sustancial de una resina epoxi, un agente reticulante de tipo resina amínica, una porción pequeña de un poliisocianato bloqueado y un poliéster saturado. Con preferencia, el poliisocianato bloqueado y el poliéster saturado están presentes en una cantidad tal que la proporción estequiométrica entre el OH y el NCO sea aprox. de 1:1.

Descripción detallada de la invención

La composición de recubrimiento de botes de la presente invención contiene en peso (es decir, % en peso de los componentes de resina referidos al peso total de la resina sólida) del 75% al 95% de una resina epoxi; del 4% al 15% de un agente reticulante de tipo resina amínica, del 1 % al 3% de un poliisocianato bloqueado y del 1 % al 4% de una resina de poliéster saturado. La composición contiene con preferencia del 80% al 90% de resina epoxi. La composición contiene con preferencia del 5% al 10% del agente reticulante de tipo aminoácido.

La resina epoxi puede ser cualquiera de las resinas epoxi empleadas habitualmente para formular las composiciones de recubrimiento de botes. Las resinas epoxi preferidas las que tienen un peso equivalente de epóxido comprendido entre 1350 y 5500 y tienen un valor promedio de $n \geq 8$, con mayor preferencia n adopta un valor de 8 a 16 (siendo n el grado de polimerización). Tales resinas epoxi se fabrican normalmente a partir de epíclorhidrina y bisfenol A. La resina epoxi es con preferencia una mezcla (p.ej., una mezcla 60:40) de por lo menos dos resinas epoxi de peso molecular elevado, de las cuales una resina epoxi tiene un peso equivalente de epóxido de 1350-2000 y la otra resina epoxi tiene un peso equivalente de epóxido de 2200-5500. Una combinación de resinas epoxi preferidas es el EPIKOTE[®] 1007, que tiene un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 1775 y $n = 9$, combinada con el EPIKOTE[®] 1009, que tiene un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 3060 y $n = 12$, ambas resinas epoxi se fabrican en la empresa Hexion. Otra combinación de resinas epoxi preferida es la YD-017WR, que tiene un peso equivalente de epoxi de 1900 y la YD-019WR que tiene un peso equivalente de epoxi de 2800, ambas se fabrican en la empresa Kukdo Chemicals.

La resina epoxi se reticula con un agente reticulante de tipo resina amínica. Los agentes reticulantes de resina amínica típicos incluyen las resinas de urea-formaldehído, melamina-formaldehído, benzoguanamina-formaldehído y hexametoximetilmelamina. La resina amínica estará presente normalmente en una cantidad comprendida entre el 6 y 3l 10 % de la cantidad total de los sólidos de la resina epoxi y la resina amínica (es decir, la proporción entre los sólidos de la resina epoxi y los de la resina amínica se situará entre 94:6 y 90:10). Un reticulante preferido de tipo resina amínica es una resina de urea n-butílica y formaldehído que tiene un índice de acidez de 0 - 5 mg de KOH/g. Otro reticulante preferido de tipo resina amínica es una resina de benzoguanamina n-butílica y formaldehído resina que tiene un índice de acidez de 1 - 5 mg de KOH/g.

La composición de recubrimiento de la presente invención incluye además, como componente crítico, una pequeña cantidad de un poliisocianato bloqueado, por ejemplo el descrito en la patente US 2005/0129847.

El poliisocianato bloqueado es con preferencia un poliisocianato bloqueado que cumpla la norma FDA 175.300, por ejemplo uno basado en el diisocianato de la isoforona (IPDI) y que por ejemplo Bayer suministra con el nombre comercial de DESMODUR[®]. El poliisocianato bloqueado se incluye en una cantidad comprendida entre el 1 % y el 3% del peso total de la composición de resina.

Los poliisocianatos se sintetizan a partir de diisocianatos apropiados, que contienen grupos isocianato unidos a restos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, p.ej. el 1,4-diisocianatobutano, el 1,6-diisocianatohexano

orgánicos de punto de ebullición elevado. Tales disolventes incluyen normalmente a los disolventes aromáticos de punto de ebullición elevado, acetatos de glicol-éteres, alcoholes, cetonas, glicoléteres y acetato de butilo. En general, la cantidad de disolvente que se añade deberá ser tal que proporcione un contenido total de sólidos comprendido entre el 35% y el 45%, con preferencia entre el 37% y el 39%, porcentajes referidos al peso total de la formulación.

La composición de recubrimiento se prepara aplicando cualquier método convencional. En primer lugar se disuelven las resinas epoxi en una mezcla de disolventes orgánicos. Después se añaden de una vez los componentes restantes con agitación, hasta formar una mezcla homogénea. La composición de recubrimiento de esta invención puede aplicarse por métodos convencionales, por ejemplo con un rodillo convencional o con un rodillo Anilox con un peso de película seca comprendido entre 4 y 8 gramos por metro cuadrado, con mayor preferencia entre 5 y 7 gramos por metro cuadrado y se reticula entre 190° y 205°C durante 8 - 12 minutos en la temperatura pico del metal (PMT), con preferencia entre 197° y 203°C durante 10 minutos en la PMT.

Ejemplo

Las composiciones de resina para el recubrimiento externo de botes pueden prepararse con las formulaciones que se indican a continuación. La composición del ej. 1 es una formulación con arreglo a la presente invención, mientras que la comparativa A y la comparativa B son ejemplos comparativos basados en tipos convencionales de recubrimientos de resina epoxi.

ingrediente	peso (g)		
	ejemplo 1	comparativa A	comparativa B
Epikote 1007	20,594	31,609	32,894
Epikote 1009	13,732		
Epikote 1002		3,127	
resina amínica	3,940	0,211	5,749
Desmodur, poliisocianato bloqueado	1,000		
Desmophen, poliéster	1,133		
resina fenólica		4,658	
catalizador	0,100	0,266	0,246
aditivos y lubricantes	0,400	0,522	0,430
disolventes	59,101	59,607	60,681
sólidos totales de la resina, en %	38,219%	37,507%	36,786%

Las formulaciones recién descritas se preparan aplicando el siguiente proceso general. Se disuelven por completo las resinas epoxi en una mezcla de disolventes orgánicos con agitación de alta velocidad (aprox. 1000-1200 rpm) y a una temperatura de aprox. 50 - 70°C. Después se enfría la solución epoxi aprox. a 35 - 40°C y se continúa con la adición de los materiales restantes. Las demás resinas, a saber la resina de poliéster, el poliisocianato bloqueado y la resina amínica se añaden de una vez con agitación (aprox. 500 - 600 rpm) hasta que se forma una mezcla homogénea. Se añade una mezcla de disolventes adicional con agitación para reducir la viscosidad y mejorar la agitación. Se añade la dispersión de cera con agitación después de unos 5 - 10 minutos, después se añade el catalizador ácido (mezclado previamente con disolvente), después se añade el disolvente restante para completar el lote. Si se emplea algún agente modificador de la superficie (es decir, aditivos nivelantes, antiespumantes), este se mezclará previamente con el disolvente, después se añadirá al lote con agitación, después se enfriará la solución epoxi y se continuará la agitación a velocidad elevada durante 5 - 10 minutos antes de añadir los materiales restantes.

Se someten las formulaciones anteriores a pruebas de flexibilidad, moldeabilidad, resistencia a la abrasión, resistencia al rayado, resistencia a pH elevado del proceso y resistencia a la corrosión bimetal. De los resultados de los ensayos se desprende que la formulación de la presente invención presenta un excelente equilibrio en todas estas propiedades, si se compara con las demás formulaciones.

Prestaciones o propiedades

	ejemplo 1	comparativo A	comparativo B
flexibilidad ¹	82%	79%	52%
moldeabilidad ²	3	5	4
resistencia a la abrasión ³	6,7 mg	9,1 mg	8,4 mg
resistencia al rayado ⁴	1000 g	1200 g	800 mg
resistencia de proceso a pH 10 ⁵	0	2	0
resistencia de proceso a pH 12 ⁵	1	5	1
resistencia a la corrosión bimetal ⁶	2	5	2

ES 2 513 416 T3

- ¹ ensayo de doblado en cuña; valor más elevado = mejor flexibilidad
- ² copa cuadrada rebordeada después del proceso a pH 12 y 131°C durante 60 minutos; (0 = el mejor, 5 = el peor)
- ³ método de arranque de polvo con un abrasímetro Taber; valor más bajo = mejor resistencia a la abrasión
- ⁴ ensayo de rayado Sheen; valor más elevado = mejor resistencia al rayado
- 5 ⁵ hoja plana procesada a 131°C durante 60 min. (0 = el mejor; 5 = el peor)
- ⁶ plancha de hojalata con solapa de aluminio procesada a pH 12 y 131°C durante 60 min. (0 = el mejor; 5 = el peor)

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de recubrimiento de botes que contiene, en peso, del 75% al 95% de una resina epoxi, del 4% al 15% de un agente reticulante de resina amínica, del 1 % al 3% de un poliisocianato bloqueado y del 1 % al 4% de un poliéster saturado.
- 10 2. La composición de recubrimiento de botes de la reivindicación 1, en la que la resina epoxi está formada por una mezcla de por lo menos dos resinas epoxi de peso molecular elevado, de las cuales una resina epoxi tiene un peso equivalente de epóxido de 1350 - 2000 y la otra resina epoxi tiene un peso equivalente de epóxido de 2200 - 5500.
- 15 3. La composición de recubrimiento de botes de la reivindicación 2, en la que una resina epoxi tiene un grado medio de polimerización $n = 9$ y la otra resina epoxi tiene un grado medio de polimerización $n = 12$; la proporción entre las dos resinas epoxi de peso molecular elevado es con preferencia una proporción 60:40 entre la resina epoxi de peso molecular más bajo y la resina epoxi de peso molecular más alto.
- 20 4. La composición de recubrimiento de botes de la reivindicación 1, en la que la resina epoxi es un éter de diglicidilo del bisfenol A y epiclorhidrina.
- 25 5. La composición de recubrimiento de botes de la reivindicación 1, en la que el agente reticulante de resina amínica contiene una resina de urea n-butilada y formaldehído que tiene un índice de acidez de 0 - 5 mg de KOH/g o una resina de benzoguanamina n-butilada y formaldehído que tiene un índice de acidez de 1 - 5 mg de KOH/g.
- 30 6. La composición de recubrimiento de botes de la reivindicación 1, en la que la proporción entre los sólidos de la resina epoxi y los de la resina amínica se sitúa entre 94:6 y 90:10.
- 35 7. La composición de recubrimiento de botes de la reivindicación 1, en la que el poliisocianato bloqueado se basa en el diisocianato de isoforona (IPDI), el poliisocianato bloqueado está bloqueado con preferencia con la ϵ -caprolactama.
- 40 8. La composición de recubrimiento de botes de la reivindicación 1, en la que el poliéster saturado tiene un peso molecular (Mn) comprendido entre 500 y 10.000 Da y tiene un índice de hidroxilo comprendido entre 3 y 80 mg de KOH/g, el poliéster saturado contiene con preferencia del 1,5 al 2,5% de grupos OH y un peso equivalente OH aprox. de 850.
- 45 9. La composición de recubrimiento de botes de la reivindicación 1, en la que el poliéster saturado y el poliisocianato bloqueado están presentes en cantidades tales, que la proporción entre el OH del poliéster y el NCO del poliisocianato bloqueado es de aprox. 1:1.
- 50 10. La composición de recubrimiento de botes de la reivindicación 1, que contiene además un disolvente orgánico en una cantidad tal que composición tenga un contenido total de sólidos comprendido entre el 35% el 45% del peso total de la composición.
- 55 11. La composición de recubrimiento de botes de la reivindicación 1, que contiene además uno o más componentes elegidos entre catalizadores ácidos bloqueados, lubricantes, agentes reológicos y agentes de control de espuma.
- 60 12. La composición de recubrimiento de botes de la reivindicación 1, en la que todos los componentes cumplen la norma FDA 175.300.
- 65 13. La composición de recubrimiento de botes de la reivindicación 2, en la que la proporción entre los sólidos de la resina epoxi y los de la resina amínica se sitúa entre 94:6 y 90:10, en la que el poliisocianato bloqueado se basa en el diisocianato de isoforona (IPDI) y está bloqueado con la ϵ -caprolactama, en la que el poliéster saturado tiene un peso molecular (Mn) comprendido entre 500 y 10,000 Da y tiene un índice de hidroxilo comprendido entre 3 y 80 mg de KOH/g, y en la que el poliéster saturado y el poliisocianato bloqueado están presentes en cantidades tales que la proporción entre el OH del poliéster y el NCO del poliisocianato bloqueado se sitúa aprox. en 1:1.
14. La composición de recubrimiento de botes de la reivindicación 13, que contiene además un disolvente orgánico en una cantidad tal que la composición tenga un contenido total de sólido del 35% al 45% del peso total de la composición.
15. La composición de recubrimiento de botes de la reivindicación 14, en la que el agente reticulante de tipo resina amínica contiene una resina de benzoguanamina n-butilada y formaldehído que tiene un índice de acidez de 1- 5 mg de KOH/g.
16. La composición de recubrimiento de botes de la reivindicación 1, dicha composición contiene, en peso, del 80% al 90% de la resina epoxi y/o del 5% al 10% de agente reticulante de tipo resina amínica.