

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 774**

51 Int. Cl.:

**C08L 27/06** (2006.01)

**C09D 127/06** (2006.01)

**B05D 7/22** (2006.01)

**C08L 33/06** (2006.01)

**C08L 61/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2006 E 06828984 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 1957579**

54 Título: **Revestimiento para latas metálicas exento de BADGE y BPA**

30 Prioridad:

**29.11.2005 DE 102005056959**

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

**24.07.2015**

73 Titular/es:

**W.R. GRACE & CO.-CONN. (100.0%)  
7500 GRACE DRIVE  
COLUMBIA, MD 21044, US**

72 Inventor/es:

**VOGT, CHRISTIAN;  
AMBROSI, PETER y  
RIES, BEATE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 541 774 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

Revestimiento para latas metálicas exento de BADGE y BPA

5 Antecedentes de la invención

Los envases metálicos para contener alimentos y bebidas tienen generalmente uno o más revestimientos para prevenir el contacto entre el producto de llenado y el metal. Es decir, para prevenir o minimizar la corrosión del metal por el producto y cualquier influencia perjudicial sobre la calidad del producto. Para producir envases de este tipo, como por ejemplo latas de acero o aluminio estañadas o cromadas, se emplean láminas metálicas, las cuales, antes de su conformación (como por ejemplo para la producción de latas de tres piezas) o de su deformación (como por ejemplo en el proceso de embutición profunda), se recubren con composiciones para recubrimiento adecuadas. Al producir latas para alimentos y bebidas, se requieren revestimientos que sean extremadamente flexibles y que tengan un bajo grado de toxicidad. Además, las latas llenas de alimentos se esterilizan a menudo mediante la aplicación de temperaturas de hasta 135 °C. El revestimiento debe ser por lo tanto, suficientemente estable a estas temperaturas y debe ser capaz de adherirse a la superficie del metal.

Han sido aplicados revestimientos de tipo epoxi fenólico como lacas, sobre latas stock metálicas (por ejemplo, para latas de tres piezas), que luego se hornean, para proporcionar revestimientos con una buena resistencia a los productos de llenado agresivos, un buen rendimiento mecánico y una buena adhesión al metal. Sin embargo, muchos de éstos incorporan el 2,2'-bis(4-hidroxifenil)propano-bis(2,3-epoxipropil)-éter (u homólogos del mismo), conocido de otra manera como bisfenol-A-diglicidil-éter ó "BADGE" (bisfenol-A-diglicidil-éter).

El empleo de formulaciones que contienen BADGE está restringido por ciertos aspectos de la ley de alimentos.

Los revestimientos de tipo poliéster habitualmente disponibles, como por ejemplo, los que están reticulados con resinas tipo amino o resinas tipo isocianatos, se emplean para aplicar sobre el exterior de las latas de tres piezas, pero no resisten el proceso cuando están en contacto con los alimentos, o bien no cumplen con las leyes alimenticias, y por lo tanto, no pueden constituir una alternativa para la formulación de revestimientos.

La patente WO 00/55265 describe composiciones exentas de BADGE, pero que sin embargo, están producidas a base de resinas de poliéster en combinación con bisfenol-A (BPA). Los organosoles a base de PVC reticulado con bisfenol-A, sirven como una alternativa a las resinas de poliéster. El bisfenol-A ha sido por lo tanto empleado de preferencia para la producción de revestimientos para latas resistentes a la esterilización, exentos de epoxi. Sin embargo se ha descubierto que el bisfenol-A actúa sobre el cuerpo humano de manera similar a un estrógeno, lo cual puede conducir a trastornos de la reproducción.

La patente WO 98/37159 describe un material para el revestimiento interior de cierres de envase, el cual comprende un polímero del grupo formado por las resinas de epoxi a base de bisfenol A diglicidil éter o bisfenol F diglicidil éter, novolacas epoxidadas, condensados de fenol-formaldehído, resinas de acrilato, resinas de poliéster y resinas de melanina, o una mezcla de dichos polímeros, un polímero halogenado del grupo formado por los cloruros de polivinilo (PVC), ó una mezcla de dichos polímeros halogenados, una substancia del grupo formado por TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y BaSO<sub>4</sub>, ó una mezcla de dichas substancias y un disolvente habitual o una mezcla de dichos disolventes.

La patente WO 03/022944 describe una composición para revestimientos, la cual incluye un estabilizador funcionalizado con epoxi, con una unidad o monomérica derivada de un glicidil éster de un ácido alfa, beta-insaturado o un anhídrido del mismo; y una dispersión termoplástica.

Composiciones reticuladas para revestimientos del tipo cloruro de polivinilo están disponibles comercialmente. Sin embargo todas las composiciones para revestimientos resistentes a la esterilización conocidas, contienen BADGE y/o BPA. El término "reticulado" como se emplea en el contexto de la presente invención, significa enlaces covalentes que unen una cadena de polímero con otra, y el término "agentes reticulantes" significa monómeros o polímeros capaces de reaccionar o correaccionar con las cadenas poliméricas que los unen entre sí para formar una red duroplástica.

Muchas composiciones reticuladas conocidas para revestimientos para latas de metal, contienen también estabilizadores metálicos como por ejemplo estabilizadores a base de plomo o a base de estaño. Estos estabilizadores metálicos son indeseables en las latas para alimentos y bebidas y no cumplen las leyes para alimentos.

Además, en muchas composiciones para revestimientos conocidas, es necesario en primer lugar, aplicar una primera composición de imprimación sobre la superficie metálica, antes de aplicar la composición de revestimiento. Esto es desventajoso debido a que se requiere otro paso de proceso costoso, y porque muchas composiciones de imprimación, no cumplen con las leyes de los alimentos.

En vista de las desventajas descritas de la técnica anterior, es necesario disponer de un revestimiento nuevo para latas el cual esté substancialmente exento de BADGE y BPA.

#### Resumen de la invención

5 Para solventar las desventajas de la técnica anterior, la presente invención proporciona una composición que es útil para la producción de revestimientos para substratos de hojas metálicas, como por ejemplo, latas metálicas o latas stock metálicas, substancialmente exenta de BADGE y BPA.

10 La presente invención proporciona además una composición que es útil para la producción de revestimientos para substratos de hojas metálicas, como por ejemplo, latas metálicas o latas stock metálicas, y el cual revestimiento es útil para aplicar directamente sobre la superficie metálica.

15 De acuerdo con otro aspecto, la presente invención proporciona una composición que es útil para la producción de revestimientos para substratos de hojas metálicas, como por ejemplo latas metálicas o latas stock metálicas, la cual está sustancialmente exenta de estabilizadores metálicos como por ejemplo estabilizadores a base de plomo o estaño.

20 La composición de acuerdo con lo presente invención, proporciona revestimientos para latas metálicas que tienen una adecuada flexibilidad, resistencia al rayado, adherencia y resistencia a la esterilización cuando se procesan en contacto con alimentos. Los revestimientos son adecuados para las latas de tres piezas así como también para las latas metálicas de embutición profunda. En particular son útiles, sin embargo, para las tapas que han de ser rasgadas debido a su extraordinaria flexibilidad y a su resistencia a la esterilización. La composición de acuerdo con la presente invención es suficientemente estable a elevadas temperaturas de hasta 135 °C, y cuando se procesa a  
25 períodos largos de tiempo de hasta 60 minutos a dichas temperaturas. Sorprendentemente, no se requiere ningún pigmento para lograr esta resistencia al proceso.

La composición de acuerdo con la presente invención es útil además para la directa aplicación sobre la superficie metálica sin necesidad de aplicar ninguna composición de imprimación.

30 El objetivo que se persigue esta solucionado mediante una composición, la cual es útil para la producción de revestimientos para substratos de hojas metálicas de latas metálicas para almacenamiento y/o transporte de alimentos o bebidas o una tapa de las mismas, la cual composición comprende los siguientes componentes:

- 35 (a) de un 30 a un 90 % en peso de un polímero de cloruro de polivinilo (PVC),  
(b) de un 7 a un 25 % en peso de una resina acrílica con un índice de acidez por debajo de 20,  
(c) de un 3 a un 40 % en peso de un agente reticulante, el cual se obtiene a partir de fenol, para-terc-butilfenol, xilenol, o una mezcla de los mismos, y formaldehído,  
(d) de un 0 a un 8% en peso de aditivo,  
40 (e) de un 0 a un 50% en peso de pigmento, y  
(f) un componente disolvente,

45 en donde todos los porcentajes en peso son sobre la base del peso total seco de la composición del revestimiento (sin disolventes) y la composición contiene menos de un 0,01 % en peso de bisfenol-A-diglicidiléter ("BADGE"), resinas de bisfenol A, y otros grupos epoxi.

50 Las composiciones para revestimiento de la invención no tienen ningún componente BADGE, ó BPA, ó por lo menos no más de una cantidad mínima de estos componentes, es decir, menos de un 0,01 % en peso, de preferencia, menos de un 0,001 % del total en peso. Se prefiere además, que los componentes del revestimiento de acuerdo con la presente invención contengan menos de un 0,01% en peso de componentes de "tipo BADGE" como por ejemplo el bisfenol-F diglicidil-éter y novolak-diglicidil-éter. Finalmente las composiciones para revestimiento de acuerdo con la presente invención contienen menos de un 0,01% en peso de otros grupos epoxi.

55 A continuación se describen otras ventajas y características de la presente invención.

#### Descripción detallada de la invención

60 Todos los porcentajes en peso que figuran en la presente están basados sobre el peso total seco de la composición para revestimiento, con exclusión del disolvente.

El polímero de PVC (a) es de preferencia un homopolímero de PVC. Los polímeros preferidos de PVC están disponibles por ejemplo, bajo el nombre comercial de GEON® de la serie 170 y 190 de la firma PolyOne ó bajo el nombre comercial de VIN-NOLIT® P70 de la firma Vinnolit Kunststoff GmbH. El polímero de PVC se emplea en una cantidad desde un 30 a un 90 % en peso, de preferencia desde un 55 hasta un 80 % en peso.

65

El componente de resina acrílica (b) es de preferencia un derivado polimérico de monómeros del tipo ácido acrílico o del ácido metacrílico. Además, pueden emplearse copolímeros o una mezcla de polímeros derivados de monómeros del tipo ácido acrílico o del ácido metacrílico. Los preferidos son las resinas de ácido acrílico, de metilacrilato, de etilacrilato, de propilacrilato, de butilacrilato, de pentilacrilato, de hexilacrilato, de ácido metacrílico, de metilmetacrilato, de etilmetacrilato, de propilmetacrilato, de butilmetacrilato, de pentilmetacrilato, de hexilmetacrilato, resinas de copolímeros de estos componentes o de mezclas de los mismos. El peso molecular medio del componente de resina acrílica es de preferencia superior a 25.000 g/mol, con mayor preferencia de 35.000 a 100.000 g/mol, en particular de 40.000 a 70.000 g/mol. La temperatura de transición vítrea del componente de resina acrílica es de preferencia superior a 50 °C, con mayor preferencia entre 55 y 75 °C. El índice de acidez debe ser inferior a 20, de preferencia inferior a 15. El componente de resina acrílica se emplea en una cantidad desde un 7 hasta un 25 % en peso, de preferencia desde un 7 a un 18 % en peso.

El componente reticulante (c) puede caracterizarse como un producto de condensación, el cual se obtiene a partir de un fenol o un homólogo de fenol (fenol, butilfenol, cresol, xilenol), y formaldehído. De preferencia el componente reticulante comprende fenol, para-terc-butilfenol, xilenol o una mezcla de los mismos, y formaldehído. Agentes reticulantes que son comercialmente disponibles y útiles de acuerdo con la presente invención, pueden adquirirse en la firma Vianova Resins, Alemania, bajo el nombre comercial de PHENODUR®. Alternativamente pueden emplearse las resinas amino a base de urea, melamina, hexametoximelamina o benzoguanamina, y formaldehído. Los componentes reticulantes pueden ser completamente alquilados, parcialmente alquilados o no alquilados.

El componente reticulante se emplea en una cantidad desde un 3 hasta un 40 % en peso, de preferencia desde un 8 hasta un 25 % en peso.

Además, los aditivos como por ejemplo, los aceleradores para controlar la velocidad de la reacción de reticulación, los lubricantes, los surfactantes, los promotores de adhesión, los agentes estabilizantes, los antiespumantes, los agentes plastificantes y similares, pueden añadirse a la composición para revestimiento.

Los aceleradores típicos que pueden emplearse son el ácido fosfórico y sus ésteres y los ácidos alquilbencenosulfónicos como por ejemplo, el ácido dodecibencenosulfónico y sus ésteres. Pueden emplearse por ejemplo, en una cantidad desde un 0 hasta un 3 % en peso, de preferencia desde un 0,05 hasta un 1,0 % en peso (basado sobre sustancia activa).

De preferencia, la composición para revestimiento comprende además un lubricante, el cual está presente en estado sólido y dispersado en un disolvente o bien está solvatado. El lubricante puede estar presente en una cantidad desde un 0,1 % hasta un 3 % en peso, con mayor preferencia desde un 0,1 hasta un 2 % en peso. Los lubricantes pueden comprender habitualmente polietileno (PE), polipropileno (PP), PTFE, lanolina, cera carnauba, y vaselina filante y de preferencia tienen un tamaño de partícula inferior a los 25 µm.

Las resinas pueden solvataarse en un disolvente o una mezcla de disolventes. Por ejemplo pueden emplearse, hidrocarburos aromáticos como por ejemplo el xileno, el etilenglicol o el propilenglicol éter, el éster del ácido acético, los alcoholes como por ejemplo el n-butanol, las cetonas u otros disolventes convencionales empleados para revestimientos de latas. Los disolventes preferidos que son útiles para la solvatación de la resina acrílica y el componente de reticulación, incluyen los hidrocarburos aromáticos (por ejemplo el aromático 100 ó el aromático 150), el glicoléter / acetato de glicoléter (por ejemplo, el metoxipropanol, el butilcellusolve® y su acetato, el metoxipropilacetato) los alcoholes (por ejemplo el isobutanol, el diacetona alcohol) las cetonas (por ejemplo, la metil isobutilcetona, la isoforona) o los ésteres (por ejemplo el acetato de butilo, los ésteres dibásicos). En otras composiciones ejemplares para recubrimientos de la invención, se emplean por lo menos dos disolventes diferentes, de preferencia, con intervalos de ebullición diferentes.

Si se desea, se puede emplear cualquier pigmento comercialmente disponible, como por ejemplo, los pigmentos a base de aluminio, de dióxido de titanio o de pigmentos orgánicos. Los pigmentos a base de aluminio se emplean preferentemente en una cantidad de hasta un 10 % en peso. El dióxido de titanio se emplea de preferencia en una cantidad de hasta un 50% en peso. Sin embargo, los pigmentos están presentes solamente para potenciar el aspecto. Sorprendentemente, no se necesita ningún pigmento para lograr potenciar la resistencia al proceso.

El revestimiento puede aplicarse a un sustrato metálico o una placa metálica para una lata, como por ejemplo, mediante revestimiento con rodillo o revestimiento con pulverización, o también puede aplicarse mediante estos medios a una lata ya formada. La aplicación preferida es mediante el revestimiento por rodillo al metal plano antes de la formación de la lata. Los pesos de la capa de revestimiento preferidos son de 2 a 15 gsm (gramos/metro cuadrado), y con mayor preferencia de 6 a 18 gsm. Después de la aplicación del revestimiento debe curarse de 180 °C a 210 °C, y con mayor preferencia de 190 °C a 205 °C, durante 6 a 20 minutos, y con mayor preferencia de 8 a 13 minutos.

La mejor modalidad

Una composición ejemplar para revestimiento de latas según la invención, puede prepararse y aplicarse como sigue. Una mezcla para revestimiento puede formularse como sigue, empleando un mezclador de agitación:

5 De preferencia, una parte del disolvente o mezcla de disolventes se coloca dentro del mezclador, y a continuación se añade la resina acrílica. Una vez la resina está solvatizada, se añade, de preferencia la resina de PVC y se dispersa a temperatura ambiente o a temperatura elevada. Todos los demás componentes se añaden paso a paso, por lo cual el agente reticulante está de preferencia presente en forma disuelta. Los aditivos deben añadirse como solvatos  
10 o en una dispersión líquida.

Se ha obtenido una composición ejemplar, empleando los siguientes componentes:

% de margen preferido (peso seco total, substancia activa respect.)	% de margen más preferido (peso seco total, substancia activa, respect.)	Componente	Descripción del componente
7-25%	5-18%	Resina poliacrílica	NEOCRYL® B725
30 – 90 %	55 – 80 %	Homopolímero de PVC	VINNOLIT® P70
3 – 40 %	8 – 25%	Agente de reticulación	PHENODUR® PR285
0,1 - 3,0 %	0.1 - 2,0 %	Lubricante	LANCO WAX® TF 1780 EF solvatizado en disolventes
0,01 - 3,0 %	0,05 - 1,0 %	Acelerador	NACURE® 5076
		Disolvente	SOLVESSO® 100 Butílcelsolve®, DOWANOL® PMA ratio 2:1:1

15 Una vez se ha obtenido una mezcla homogénea de los componentes del revestimiento, esta puede recubrirse sobre el acero estañado, acero cromado o aluminio y hornearse a una temperatura de 150 °C a 250 °C, como por ejemplo aproximadamente 200 °C, durante de preferencia 10 a 20 minutos, con mayor preferencia de 12 a 15 minutos.

La descripción precedente se proporciona a título ilustrativo.

20

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Composición para recubrimiento, la cual es útil para la producción de revestimientos para sustratos de láminas metálicas para latas metálicas para el almacenamiento y/o transporte de alimentos o bebidas, o la tapa de las mismas, la cual composición comprende los siguientes componentes:
- (a) de un 30 a un 90 % en peso de un polímero de cloruro de polivinilo (PVC),
  - (b) de un 7 a un 25 % en peso de una resina acrílica con un índice de acidez por debajo de 20,
  - 10 (c) de un 3 a un 40 % en peso de un agente reticulante, el cual se obtiene a partir de fenol, para-terc-butilfenol, xilenol, o una mezcla de los mismos, y formaldehído,
  - (d) de un 0 a un 8 % en peso de aditivo,
  - (e) de un 0 a un 50 % en peso de pigmento, y
  - (f) un componente disolvente,
- 15 en donde todos los porcentajes en peso son sobre la base de un peso total seco de la composición para revestimiento (sin disolventes), y la composición contiene menos de un 0,01 % en peso, de bisfenol-A-diglicidil-éter ("BADGE"), de resinas de bisfenol-A y otros grupos epoxi.
- 20 2. La composición para revestimiento de la reivindicación 1, en donde el polímero de PVC es un homopolímero de PVC.
3. La composición para revestimiento de la reivindicación 1 ó 2, en donde el polímero de PVC está presente en una cantidad desde un 55 a un 80% en peso.
- 25 4. La composición para revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el componente de resina acrílica se selecciona del grupo formado por resinas de metilmetacrilato, de etilmetacrilato, de propilmetacrilato o de butilmetacrilato, o mezclas de las mismas.
- 30 5. La composición para revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente de resina acrílica está presente en una cantidad desde un 7 hasta un 18 % en peso.
6. La composición para recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente reticulante está presente en una cantidad desde un 8 a un 25 % en peso.
- 35 7. La composición para recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, la cual comprende además, aditivos seleccionados del grupo formado por los aceleradores para el control de la velocidad de la reacción de reticulación, los lubricantes, los surfactantes, los promotores de la adhesión, los agentes estabilizadores, los antiespumantes, los agentes plastificantes y mezclas de los mismos.
- 40 8. Método para la obtención de un sustrato metálico recubierto, en donde una composición para recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, se aplica sobre el sustrato metálico y a continuación se hornea.
- 45 9. El proceso de la reivindicación 8, caracterizado porque, el sustrato metálico es de acero o aluminio estañado o cromado,.
10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizado porque, el revestimiento se hornea durante 10 a 20 minutos a una temperatura de 150 hasta 250 °C.
- 50 11. Empleo de una composición para recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para la obtención de un sustrato metálico revestido.
12. Sustrato metálico, el cual ha sido revestido con una composición de recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 55 13. El sustrato metálico revestido de la reivindicación 12, caracterizado porque es una lata metálica para el almacenamiento y/o transporte de alimentos o bebidas, en el cual existe una tapa que ha de ser rasgada.