

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 552**

51 Int. Cl.:

C08K 5/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2008 E 08770220 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2152796**

54 Título: **Composición de revestimiento curable por radiación derivada de aceites vegetales epoxidados**

30 Prioridad:

05.06.2007 US 942174 P

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

19.11.2015

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**GARDNER, KENNETH, J.;
MILLER, PATRICIA y
CRAUN, GARY, P.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 551 552 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento curable por radiación derivada de aceites vegetales epoxidados

Solicitud relacionada

5 Esta solicitud reivindica el beneficio y la prioridad en virtud de 35 USC 119 (e) de la solicitud de patente provisional titulada "Radiation Curable Coating Composition Derived From Epoxidized Oils", con Número de Serie 60/942.174 presentada el 5 de Junio de 2007, con la totalidad de los contenidos de la solicitud de patente antes mencionada incorporados en la presente invención como referencia.

Breve descripción de la descripción

10 La presente descripción se refiere a composiciones de revestimientos curables por radiación que pueden proporcionar revestimientos útiles y superficies revestidas para materiales de envasado tales como latas de metal y similares para el almacenamiento de sustancias alimenticias.

Consideraciones técnicas para la descripción

15 Los revestimientos curables por radiación disponibles en la actualidad tales como los que se curan a través de radiación ultra-violeta ("UV") o de radiación de haz de electrones ("EB", del inglés electron beam) tienen una tendencia a ser revestimientos curados inflexibles que son propensos a elevados niveles de retracción. En consecuencia, los revestimientos que usan la química para tal curado han sido hasta ahora reconocidos por los expertos en la técnica como inadecuados en términos de adherencia directa a los metales, conformabilidad, y resistencia a la esterilización, como se requiere en las aplicaciones de revestimientos de envases rígidos (por ejemplo, latas de dos y tres piezas, tapas, (tapas abiertas de apertura fácil completa (FAEOE, del inglés full aperture easy open ends), etc.), así como limitados en su aplicación en términos de adherencia y extensibilidad dentro de la industria del envasado flexible. Los intentos para abordar estos problemas pueden dar lugar a desventajas basadas en cualquiera de; (1) procesos que requieren alta temperatura súbita antes de iniciar el curado por radiación, como en las dispersiones de poliuretano ("PUDs, del inglés polyurethane dispersions"), (2) química catiónica, que adolece del inconveniente de la inhibición del curado por la humedad, del fotoiniciador, y en la actualidad, de un alto costo debido a problemas de suministro, (3) la aplicación de altas temperaturas de horno, el curado posterior por radiación, y/o la aplicación de capa de imprimación, para conferir adherencia, o (4) alternativamente, la dependencia de productos químicos termoendurecibles convencionales en base a agua o a disolvente, que revierten en las desventajas de la liberación de compuestos orgánicos volátiles ("VOCs", del inglés volatile organic compounds), restos BADGE/NOGE, y procesos intensivos en tiempo, mano de obra y energía. Así, cualquier composición que aborde uno o más de estos problemas, al tiempo que prescinde también de una o más de estas desventajas en la química de los revestimientos de curado por radiación, debería proporcionar uno o más beneficios por su uso mientras impacta de manera positiva en la seguridad, en la salud, y en los aspectos ambientales.

Compendio de la descripción

35 Las diversas realizaciones de la presente invención pueden incluir una composición de revestimiento curable por radiación, por ejemplo curable por radiación ultravioleta ("UV") o por haz de electrones ("EB"), con al menos un oligómero derivado de epóxidos no aromáticos tales como un aceite vegetal epoxidado ("EVO", del inglés epoxidized vegetable oil) reaccionado con compuestos con funcionalidad hidroxilo en presencia de catalizadores ácidos para producir el oligómero de EVO. En una realización de la invención, el compuesto con funcionalidad hidroxilo incluye al menos un acrilato con funcionalidad hidroxilo o un metacrilato con funcionalidad hidroxilo para producir el oligómero de EVO. En otra realización de la invención, el catalizador ácido es un catalizador ácido fuerte y puede ser uno o más ácidos sulfónicos. Por ejemplo se puede usar un catalizador ácido fuerte tal como una sal de triflato de un metal del Grupo IIA, IIB, IIIA, IIIB o VIIIA de la Tabla Periódica de los Elementos (según la convención de la IUPAC de 1970). En otra realización de la invención se pueden incluir alcoholes, dioles, polioles, poliéteres, policarbonatos, poliésteres, u otros materiales con funcionalidad hidroxilo con los monómeros acrílicos con funcionalidad hidroxilo o con los monómeros metacrílicos con funcionalidad hidroxilo y el EVO para producir el oligómero de EVO.

Se ha encontrado que los revestimientos curables por radiación en la presente invención que contienen oligómeros de EVO son más flexibles que los revestimientos que contienen solamente acrilatos multifuncionales tales como diacrilatos de uretano o di-, tri- y tetra acrilatos de polioli, por ejemplo.

50 En otra realización de la invención, el oligómero de EVO derivado de los aceites vegetales epoxidados no aromáticos reaccionados con al menos uno de un monómero acrílico con funcionalidad hidroxilo y un metacrílico con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido se hace reaccionar adicionalmente con uno o más diisocianatos para producir un oligómero híbrido de acrilato/uretano/EVO.

55 En otra realización de la presente invención la composición de revestimiento curable por radiación que contiene el oligómero de EVO y/o el oligómero híbrido de acrilato/uretano/EVO también puede incluir uno o más materiales de acrilato mono- y/o di- y/o polifuncional.

La composición de revestimiento curable por radiación con el material de EVO proporciona revestimientos de curado por radiación que están esencialmente libres de BADGE y NOGE, incluso en el curado por haz de electrones de baja energía. En otra realización de la invención, el revestimiento de curado por radiación también puede proporcionar resistencia a la esterilización para aplicaciones de envases rígidos según las pruebas de esterilización más comunes conocidas para aplicaciones de envasado de metal rígido. También en otra realización de la presente invención, la composición de revestimiento curable por radiación con oligómero de EVO y/o oligómero híbrido de acrilato/uretano/EVO se puede usar sin la necesidad de una capa de imprimación con el fin de estar en contacto directo con un sustrato de metal.

El resumen anterior de la presente descripción no pretende describir cada realización descrita o cada aplicación de la presente invención. La descripción que sigue ejemplifica más particularmente las realizaciones ilustrativas. En varios lugares a través de la aplicación, se proporciona una guía a través de listas de ejemplos, ejemplos que se pueden usar en diversas combinaciones. En cada caso, la lista citada sirve sólo como un grupo representativo y no se debe interpretar como una lista exclusiva.

Detalles de la descripción

Como se usa en las realizaciones arriba discutidas y en otras realizaciones de la descripción y en las reivindicaciones descritas en la presente invención, los siguientes términos generalmente tienen el significado tal como se indica, pero estos significados no están destinados a limitar el alcance de la invención si el beneficio de la invención se logra al inferir un significado más amplio a los siguientes términos.

Aparte de los ejemplos operativos, a menos que se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, y otros usados en la memoria y en las reivindicaciones se deben entender que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas buscadas a obtener por la presente invención. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico se debe interpretar a la luz del número de dígitos significativos y de las aproximaciones de redondeo ordinarias. A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en el ejemplo específico se informan tan precisamente como sea posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba. A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes, relaciones y proporciones en la presente memoria son en peso y particularmente a menos que se especifique de otro modo, las proporciones de los componentes en las composiciones descritas se dan en porcentaje en relación a la masa total de la mezcla de estos componentes.

También en la presente invención, las enumeraciones de los intervalos numéricos por puntos extremos incluyen todos los números incluidos dentro de ese intervalo (por ejemplo, 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.).

También en la presente invención, se usan indistintamente "un", "una", "el", "al menos uno" y "uno o más".

También en la presente invención, los términos "comprende" y sus variantes no tienen un significado limitante donde estos términos aparecen en la descripción y en las reivindicaciones. También todas las temperaturas están en grados Centígrados (°C) a menos que se especifique lo contrario.

La presente invención proporciona diversas realizaciones de una composición de revestimiento curable por radiación con al menos un oligómero derivado de epóxidos no aromáticos tal como un aceite vegetal epoxidado ("EVO") reaccionado con compuestos con funcionalidad hidroxilo en presencia de catalizadores ácidos a producir el oligómero de EVO. En una realización de la invención, el compuesto con funcionalidad de hidroxilo usado para producir el oligómero de EVO incluye al menos un acrilato con funcionalidad hidroxilo o un metacrilato con funcionalidad hidroxilo o ambos un acrilato con funcionalidad hidroxilo y un metacrilato con funcionalidad hidroxilo. Acrilatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, butano diol mono-acrilato y hidroxil etil acrilato, por ejemplo, y metacrilatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidroxil propil metacrilato, hidroxil etil metacrilato, y similares, por ejemplo. La cantidad de EVO usada en la reacción para producir el oligómero de EVO varía de aproximadamente 5 % a aproximadamente 95 % en peso basado en el peso del oligómero de EVO, y en otros ejemplos de aproximadamente 25 % a aproximadamente 75 % en peso de EVO basado en el peso del oligómero de EVO. La cantidad de acrilato con funcionalidad hidroxilo y/o de metacrilato con funcionalidad hidroxilo usada en la reacción para producir el oligómero de EVO varía de aproximadamente 5 % a aproximadamente 95 % en peso basado en el peso del oligómero de EVO, y en otros ejemplos de aproximadamente 25 % a aproximadamente 75 % en peso de acrilato con funcionalidad hidroxilo y/o de metacrilato con funcionalidad hidroxilo basado en el peso del oligómero de EVO.

En otra realización, se pueden incluir materiales adicionales con funcionalidad hidroxilo con él al menos único acrilato con funcionalidad hidroxilo o con él al menos único metacrilato con funcionalidad hidroxilo o con mezclas de los mismos, en la preparación del oligómero de EVO. Materiales adicionales con funcionalidad hidroxilo pueden

incluir, pero no se limitan a, por ejemplo; alcoholes, dioles, polioles, poliésteres, poliéteres, y por ejemplo, compuestos tales como, alcohol bencílico, trimetilol propano, por ejemplo polipropilén glicol, hexanodiol.

Diversas realizaciones de composición de revestimiento curable por radiación que comprende el oligómero de EVO proporcionan revestimientos de curado por radiación que están esencialmente libres de BADGE y NOGE, incluso cuando se curan por curado de baja energía, tal como el curado por haz de electrones. Las diversas composiciones de revestimientos de curado por radiación descritas en la presente invención han mejorado la flexibilidad y son, por ejemplo, más flexibles que los revestimientos con otros revestimientos de acrilato, tales como acrilatos multifuncionales, por ejemplo, di-acrilatos de uretano, o di-, tri- y tetra- acrilatos de polioli. Las composiciones de revestimientos en la presente invención también pueden proporcionar resistencia a la esterilización para aplicaciones de envasado rígido según las pruebas de esterilización más comunes conocidas en aplicaciones de envasado de metal rígido. Las composiciones de revestimientos curables en la presente invención se pueden usar sin necesidad de una capa de imprimación de modo que estén en contacto directo con sustratos de metal.

El catalizador ácido puede ser un catalizador ácido fuerte tal como uno o más ácidos sulfónicos. La cantidad de ácido sulfónico puede variar de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 10.000 ppm, y en otros ejemplos, de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 1.000 ppm. En otra realización de la invención, el catalizador de ácido fuerte puede ser una sal de triflato de un metal del Grupo IIA, IIB, IIIA, IIIB o VIIIA de la Tabla Periódica de los Elementos (según la convención de la IUPAC de 1970). Catalizadores adecuados incluyen el catalizador de triflato de metal del Grupo IIA como triflato de magnesio; catalizador de triflato de metal del Grupo IIB como el triflato de cadmio o de cinc; catalizador de triflato de metal del Grupo IIIA tal como triflato de lantano; catalizador de triflato de metal del Grupo IIIB tal como triflato de aluminio; y el catalizador de triflato de metal del Grupo VIIIA tal como el triflato de cobalto. La cantidad del catalizador de triflato de metal usado puede variar de 10 a 1.000 ppm, especialmente de 20 a 200 ppm, basado en el peso total de la mezcla de reacción. En general, es conveniente emplear el catalizador de triflato de metal en forma de una disolución en un disolvente orgánico. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen disolventes de hidrocarburos aromáticos; disolventes polares cicloalifáticos tales como cetonas cicloalifáticas por ejemplo ciclohexanona; disolventes polares alifáticos, tales como alcoxicanolos, especialmente 2-metoxietanol; así como el material de partida diol. La cantidad del catalizador de triflato usada puede variar de 10 a 1.000 ppm, especialmente de 20 a 200 ppm, basado en el peso total de la mezcla de reacción.

El aceite vegetal epoxidado se puede derivar de uno cualquiera o más de aceite vegetal insaturado solo o en combinación con otros aceites vegetales. Los aceites vegetales contienen principalmente glicéridos que son triésteres de glicerol y ácidos grasos con diferentes grados de insaturación. Por ejemplo, aceites vegetales adecuados son los triglicéridos de ácidos grasos insaturados, tales como los ésteres de glicerol y ácidos grasos con una cadena de alquilo de 12 a 24 átomos de carbono con al menos dos dobles enlaces no conjugados. Los glicéridos de ácidos grasos que son triglicéridos en los aceites de glicéridos insaturados se refieren generalmente como aceites secantes o aceites semisecantes. Aceites secantes típicos incluyen aceite de linaza y aceite de perilla, mientras que aceites semisecantes típicos son talloil, aceite de soja y aceite de cártamo. Aceites de triglicéridos útiles pueden tener cadenas de ácidos grasos idénticos o alternativamente pueden tener diferentes cadenas de ácidos grasos unidas a la misma molécula de glicerol. Los aceites adecuados tienen cadenas de ácidos grasos que contienen dobles enlaces no conjugados. Las cadenas de ácidos grasos con un doble enlace sencillo o dobles enlaces conjugados se pueden usar en menores cantidades. La insaturación doble enlace en los glicéridos se mide convencionalmente mediante el valor (número) de yodo, que indica el grado de insaturación de doble enlace en las cadenas de los ácidos grasos. Los aceites de glicéridos de ácidos grasos insaturados útiles en esta descripción tienen un índice de yodo mayor de 50 y preferiblemente entre 100 y 210.

Los aceites vegetales de origen natural normalmente no son compuestos puros, sino que por el contrario son mezclas de cadenas de ácidos grasos presentes como glicéridos y comprenden una distribución de ésteres de glicéridos y ácidos grasos, donde la distribución de los ácidos grasos puede ser al azar, pero dentro de un intervalo establecido que puede variar moderadamente dependiendo de condiciones de crecimiento de la fuente vegetal. El aceite de soja, por ejemplo, comprende aproximadamente en ácidos grasos 11 % de palmítico, 4 % de esteárico, 25 % de oleico, 51 % de linoléico, y 9 % linoleico, donde oleico, linoleico y linoléico son ácidos grasos insaturados. Aceites vegetales insaturados útiles son los aceites de glicéridos que contienen cantidades considerables de ésteres de glicéridos y ácidos grasos insaturados no conjugados tales como los ácidos grasos linoleico y linoléico.

Aceites de glicéridos insaturados comerciales y útiles incluyen el aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de semilla de uva, aceite de cáñamo, aceite de linaza, aceite de mostaza silvestre, aceite de cacahuate, aceite de perilla, aceite de semilla de amapola, aceite de colza, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de canola y talloil. Los glicéridos de ácidos grasos útiles incluyen aquellos que contienen cadenas de ácidos grasos linoleico y linoléico e incluyen aceites tales como aceite de cáñamo, aceite de linaza, aceite de perilla, aceite de semilla de amapola, aceite de cártamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de canola y talloil, así como aceites de semilla de uva, de ratán y de maíz, y aceites similares que contienen altos niveles de glicérido de ácidos grasos linoleico y linoléico. Los glicéridos adecuados pueden contener cantidades menores de ácidos grasos saturados. Los aceites más adecuados, por ejemplo el aceite de soja, contienen predominantemente glicéridos de ácidos grasos linoleico y linoléico.

Tales aceites vegetales pueden ser total o parcialmente epoxidados mediante procesos conocidos usando ácido, por ejemplo ácido peroxi para la epoxidación de los enlaces dobles insaturados del aceite vegetal insaturado.

5 También se pueden usar fuentes comercialmente disponibles de aceite vegetal epoxidado tal como el aceite de soja epoxidado que está disponible comercialmente, bajo las designaciones comerciales "VIKLOX" y "VIKOFLEX" de Elf Atochem North America, Inc., Filadelfia, Pa. La reactividad de este aceite es baja, ya que sólo se obtienen alcoholes secundarios y estos son inherentemente menos reactivos que los primarios. Otros aceites vegetales epoxidados adecuados incluyen aceite de linaza epoxidado, aceite de semilla de algodón epoxidado y aceite de cártamo epoxidado.

10 En otra realización de la presente invención la composición de revestimiento curable por radiación comprende un oligómero de EVO que es un híbrido de acrilato/uretano/EVO. El oligómero de EVO se deriva de un aceite vegetal epoxidado no aromático (EVO) reaccionado con al menos uno de un acrílico con funcionalidad hidroxilo o un metacrílico con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido, y se hace reaccionar adicionalmente con uno o más di-isocianatos y/o poli-isocianato para producir un híbrido de acrilato/uretano/EVO en un proceso de dos etapas. En otra realización, el híbrido de acrilato/uretano/EVO puede incluir, opcionalmente, materiales adicionales con funcionalidad hidroxilo que incluyen, pero no se limitan a, alcoholes, dioles, polioles, poliésteres, poliéteres, y mezclas de los mismos. En una realización, el EVO se puede hacer reaccionar con al menos uno de un acrílico con funcionalidad hidroxilo o un metacrílico con funcionalidad hidroxilo y materiales adicionales con funcionalidad hidroxilo, antes de que se haga reaccionar adicionalmente con uno o más di-isocianatos y/o poli-isocianatos.

20 La cantidad de di-isocianato y/o poli-isocianato usada en la reacción puede variar y en una realización el oligómero de acrilato/uretano/EVO contiene hasta aproximadamente 50 % en peso de di-isocianato y/o poli-isocianato, y en otros ejemplos de aproximadamente 5 % a aproximadamente 30 % en peso de acrilato. La cantidad de di-isocianato y/o poli-isocianato presente es menos de aproximadamente 50 % basado en el peso de la composición de revestimiento, y en otros ejemplos varía de aproximadamente 1 % a aproximadamente 30 % basado en el peso de la composición de revestimiento.

30 Los oligómeros híbridos de acrilato/uretano/EVO pueden proporcionar flexibilidad adicional y propiedades adhesivas de la composición de revestimiento. En otra realización de la presente invención la composición de revestimiento curable por radiación en la presente invención comprende un oligómero de EVO y/o un oligómero híbrido de acrilato/uretano/EVO descrito anteriormente que se puede mezclar con acrilatos mono, y/o di- y/o tri-funcionales para producir una composición de revestimiento menos viscosa.

35 El proceso para hacer un oligómero de acrílico/uretano/EVO, tal como un ESO, por ejemplo, comprende hacer reaccionar los materiales en un proceso de dos etapas. En una realización, el EVO se combina con un exceso de al menos uno de un acrilato con funcionalidad hidroxilo y un metacrilato con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido para acrilar al EVO. Acrilatos adecuados, como los descritos anteriormente pueden incluir butano diol mono-acrilato, hidroxil etil acrilato, hidroxil propil metacrilato, hidroxil etil metacrilato, y similares. Acrilatos con funcionalidad hidroxilo que son más reactivos de los metacrilatos con funcionalidad hidroxilo pueden ser preferibles a los metacrilatos con funcionalidad hidroxilo. Monómeros con funcionalidad hidroxilo primarios pueden ser preferibles a los monómeros con funcionalidad hidroxilo secundarios. Materiales con funcionalidad hidroxil adicional, tales como alcoholes, dioles, polioles, poliésteres, poliéteres, y similares se pueden incluir con los monómeros con funcionalidad hidroxil en la preparación del oligómero de EVO, o se pueden añadir justo antes de la adición del isocianato para formar el oligómero híbrido de acrilato/uretano/EVO. Materiales con funcionalidad hidroxil adecuados pueden incluir pero no se limitan a, poliésteres con funcionalidad hidroxil, polipropilén glicol, hexano diol, alcohol bencílico, trimetilol propano, y similares.

45 Se pueden usar una atmósfera de aire y un inhibidor eficaz, por ejemplo, fenotiazina durante esta etapa para evitar la polimerización de los radicales libres del monómero. La reacción del EVO y del acrilato con funcionalidad hidroxil y de los metacrilatos con funcionalidad hidroxil se puede llevar a cabo a una temperatura que varía de aproximadamente 70 °C y 120 °C, y en otros ejemplos de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 100 °C. Típicamente se puede obtener una conversión de hasta el 90 % de los grupos epóxido en aproximadamente 1 hora a 90 °C con un catalizador súper ácido como el triflato de zinc.

50 Otros catalizadores adecuados, como los descritos anteriormente, incluyen el catalizador de triflato de metal del Grupo IIA como triflato de magnesio; el catalizador de triflato de metal del Grupo IIB como el triflato de cadmio o de zinc; el catalizador de triflato de metal del Grupo IIIA tal como el triflato de lantano; el catalizador de triflato de metal del Grupo IIIB tal como el triflato de aluminio; y el catalizador de triflato de metal del Grupo VIIIA tal como el triflato de cobalto. La cantidad del catalizador de triflato de metal usada puede variar de 10 a 1.000 ppm, especialmente de 20 a 200 ppm, basado en el peso total de la mezcla de reacción. Como se ha mencionado, en general es conveniente emplear el catalizador de triflato de metal en forma de una disolución en un disolvente orgánico.

55 El oligómero de EVO producido se puede convertir en un híbrido de acrilato/uretano/EVO mediante reacción con di-isocianato y/o poli-isocianato a una temperatura que varía de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 90 °C, de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 70 °C. En consecuencia tras el enfriamiento, el oligómero de EVO se

puede convertir a un híbrido que contiene isocianato mediante reacción con di-isocianato, tal como di-isocianato de isoforona (IPDI, del inglés isophorone di-isocyanate), a través de la reacción con el monómero de acrilato con funcionalidad hidroxilo en exceso y el ESO acrilado. Aunque no se desea que esté ligado por ninguna teoría en particular, se cree que cuando el ESO reacciona con el monómero con funcionalidad hidroxilo, el anillo de epóxido en el ácido graso se abre para formar un éter-acrilato y un hidroxilo secundario con impedimento estérico. Aunque no se desea que esté ligado por ninguna teoría en particular, se cree que el isocianato reacciona preferentemente con el monómero con funcionalidad hidroxilo primario para formar un di-acrilato de uretano in situ. La GPC se puede usar para confirmar que se está formando una especie de menor peso molecular (probablemente el di-acrilato de uretano), pero también puede indicar que se está formando una especie de mayor peso molecular, probablemente un acrilato de ESO modificado con uretano. La reacción del ESO con los acrilatos con funcionalidad hidroxilo se produce mejor con un exceso de funcionalidad hidroxilo para impulsar esta reacción a una conversión más alta, y para reducir la reacción de auto-extensión del ESO, que puede conducir a una mayor viscosidad e incluso a la gelificación. Al reaccionar tanto con los hidroxilos secundarios del acrilato de ESO y con los hidroxilos primarios del monómero de acrilato el isocianato forma un híbrido.

En otra realización de la presente invención, el revestimiento curable por radiación que comprende un oligómero híbrido de acrílico/uretano/EVO también puede incluir uno o más materiales de acrilatos mono- y/o di- y/o trifuncionales.

Las diversas realizaciones de las composiciones de revestimientos curables por radiación descritas en la presente invención se pueden aplicar a un sustrato de metal, por ejemplo a una lata usada como material de envasado, por ejemplo. En una realización, un envase que comprende un sustrato de metal y una composición de revestimiento curable por radiación se dispone sobre el sustrato, comprendiendo la composición de revestimiento un oligómero de aceite vegetal epoxidado hecho a partir de la reacción del aceite vegetal epoxidado (EVO) y al menos un acrilato con funcionalidad hidroxilo o un metacrilato con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido. En otra realización, la composición de revestimiento curable por radiación se pone en contacto directamente con el sustrato de metal sin una capa de imprimación.

En otra realización, el envase comprende un sustrato de metal y la composición de revestimiento curable por radiación que comprende las diversas realizaciones del oligómero de EVO y los oligómeros de acrilato/uretano/EVO y las mezclas descritas anteriormente. En otras realizaciones, la composición de revestimiento curable por radiación puede ponerse directamente en contacto con el sustrato de metal sin una capa de imprimación.

Los siguientes ejemplos se dan con el propósito de ilustrar los sistemas y procesos descritos y no se deben interpretar como limitaciones en el alcance o espíritu de la misma.

Ejemplos

En los Ejemplos 1-4, se prepararon los oligómeros A, B, C y D usando aceite de soja epoxidado ("ESBO", del inglés epoxidized soy bean oil).

Oligómero A

Preparación de acrilato de ESO

Se prepara el acrilato de ESBO con 2 moles de butano diol mono-acrilato por cada equivalente de epóxido en el ESBO:

100 g ESBO (Dow Chemical)

131,7 g Butano diol mono-acrilato (BASF)

1,0 g A-218 (40 % de triflato de zinc, King Industries)

0,11 g Fenotiazina (Aldrich)

Se calienta en un baño de aceite a 90 °C bajo un flujo de aire de 40 cfm. Se aprecia una reacción exotérmica a aproximadamente 80 °C. El baño se calienta lentamente de 80 a 90 °C a medida que disminuye la reacción exotérmica. La titulación de oxirano indica una conversión del 90 % del oxirano.

Formación del oligómero híbrido de uretano:

Suponiendo 0,46 moles de acrilato libre, se añaden 0,23 moles (50,3 g) de di-isocianato de isoforona (Bayer) y 0,18 g de catalizador de octoato estannoso a 20 °C. Se aprecia una leve reacción exotérmica. Se calienta el baño de aceite a 55 °C y se mantiene 1 hora. Se enfría. El producto es de viscosidad moderada (aproximadamente 500 cps) y claro.

El curado por EB del acrilato de ESO se ensayó junto al del híbrido de acrilato/uretano/ESBO, y claramente el híbrido resultó en la mejora de las propiedades de la película, tales como la adherencia, y la dureza. El monómero

ES 2 551 552 T3

de acrilato libre en el acrilato de ESO se cree que reduce las propiedades de la película curada por EB. El híbrido también se puede usar a niveles más altos (70 % o más) que el acrilato de ESBO en las mezclas con acrilatos de curado por EB tradicionales sin la pérdida de propiedades. El ESBO es bio-renovable y de bajo costo, por lo que este híbrido cumple con estos dos objetivos.

- 5 Oligómero B
- 150 g aceite de soja epoxidado
 - 148 g butanodiol monoacrilato
 - 0,2 g fenotiazina
 - 1,0 g A-218, catalizador súper ácido bloqueado de King Industries
- 10 Todo lo anterior se mezcló en un matraz de 1 litro, y se colocó en un baño de agua caliente a 85 °C. La mezcla se agitó mientras se barría el matraz con 50 cc de aire/min. La reacción exotérmica inicial elevó la temperatura de la reacción a 92 °C y se elevó la temperatura del baño a 90 °C a medida que la temperatura de reacción cae, para mantener la reacción a 90 °C. La mezcla se enfrió después de 1 hora. La titulación del oxirano indica una conversión de aproximadamente el 95 % del epóxido.
- 15 Oligómero C
- 100 g aceite de soja epoxidado
 - 131,7 g butanodiol monoacrilato
 - 1,0 g A-218
 - 0,11 g fenotiazina
- 20 Los materiales anteriores se hicieron reaccionar como en la preparación del oligómero A. Se añaden 50,8 g de diisocianato de isoforona después de enfriar a 20 °C, y a continuación se añaden 0,2 g de octoato estannoso. Se aprecia reacción exotérmica a aproximadamente 30 °C, y a continuación se enfría. Se deja agitando suavemente durante la noche, y a continuación se calienta a 55 °C al día siguiente bajo 50 cc/min de aire. Se apreció una suave reacción exotérmica. Se mantiene durante 1 hora, y se enfría.
- 25 Oligómero D
- Pre-polímero de poliéster:
- 480,8 g butiletilpropano diol
 - 404,5 g ácido sebácico
 - 0,4 g ácido butil estanoico
- 30 Se calienta bajo nitrógeno con una columna corta a 160 °C, donde se apreció primero el agua de esterificación en la cabeza de la columna. Se continúa calentando a 225 °C gradualmente durante 1 hora para eliminar aproximadamente 60 g de agua. Se cambia a un azeótropo de xileno para eliminar el agua restante durante aproximadamente 2 horas. El número final de ácido es 0,94 mg KOH/g de polímero.
- El oligómero de EVO, D, se prepara con el pre-polímero de poliéster:
- 35
- 75 g aceite de soja epoxidado
 - 50 g butanodiol monoacrilato
 - 70,6 g prepolímero de poliéster
 - 0,2 g fenotiazina
 - 1,0 g A-218
- 40 Se mezcla lo anterior, y se mantiene durante 1 hora en aire a 90 °C en un baño de aceite caliente. Se enfría.

En los Ejemplos Comparativos 1 - 4 las composiciones de revestimiento se hicieron sin el uso de oligómeros, y en los Ejemplos 5-9 las composiciones de revestimiento se hicieron usando los oligómeros A, B, C, o D producidos en los Ejemplos 1-4 anteriores. La cantidad de los materiales usados en todos los ejemplos se indican en partes en peso. Se ensayaron varias propiedades de revestimiento y los resultados se indican a continuación en la Tabla I.

ES 2 551 552 T3

Ejemplo Comparativo 1

- A) Monómero de Acrilato Monofuncional / Isobornilacrilato ("IBOA") (por ejemplo Genomer 1121 / Rahn): 37,1315
- B) Oligómero Inerte Saturado (por ejemplo Genomer 6043EHA / Rahn): 18,6712
- C) Acrilato con Funcionalidad Carboxi (por ejemplo Genomer 7154 / Rahn): 25,7816
- 5 D) Metacrilato Ácido (por ejemplo Genorad 40 / Rahn): 2,2955
- E) Acrilato de Metal (por ejemplo CN2404 / Sartomer): 13,8787
- F) Acrilato de Polimetildisiloxano ("PDMS") (por ejemplo Tegorad 2500 / Degussa): 0,2174
- G) Dispersión de Politetrafluoroetileno ("PTFE") (por ejemplo Everglide UV704 / Shamrock): 2,023

Ejemplo 5

- 10 A) Monómero de Acrilato Monofuncional / IBOA (por ejemplo Genomer 1121 / Rahn): 20,6089
- B) Oligómero A: 26,4564
- C) Acrilato de Uretano (por ejemplo, Ebecryl 8807 / Cytec): 28,9774
- D) Trimetilpropanotriacrilato Propoxilado ("TMPTA") (por ejemplo, CD 501 / Sartomer): 2,2953
- E) Metacrilato Ácido (por ejemplo Bis Hema Phosphate / Hampford Research): 4,2210
- 15 F) Metacrilato Ácido (por ejemplo, Genorad 40 / Rahn): 3,9718
- G) Metacrilato de Metal (por ejemplo CN2404 / Sartomer): 12,8520
- H) Acrilato de PDMS (por ejemplo Tegorad 2500 / Degussa): 0,6065

Ejemplo Comparativo 2

- A) Monómero de Acrilato Monofuncional / IBOA (por ejemplo Genomer 1121 / Rahn): 58,00
- 20 B) Acrilato de Uretano Monofuncional (por ejemplo Genomer 4188EHA / Rahn): 18,00
- C) Acrilato de Uretano Trifuncional (por ejemplo Genomer 4312 / Rahn): 12,00
- D) Neopentilglicoldiacrilato Propoxilado ("NPGDA") (por ejemplo Miramer M216 / Rahn): 10,00
- E) Metacrilato Ácido (por ejemplo Genorad 40 / Rahn): 2,00

Ejemplo Comparativo 3

- 25 A) Monómero de Acrilato Monofuncional / IBOA (por ejemplo Genomer 1121 / Rahn): 38,49
- B) Acrilato de Uretano Alifático (por ejemplo Laromer 9033V / BASF): 45,28
- C) Acrilato de Poliéster Trifuncional (por ejemplo Ebecryl 885 / Cytec): 4,93
- D) Oligómero Acrílico (por ejemplo, CN 2285 / Sartomer): 5,22
- E) Acrilato Ácido (por ejemplo, ECX 4046 / Cognis): 4,24
- 30 F) Metacrilato Ácido (por ejemplo, Genorad 40 / Rahn): 1,48
- G) Acrilato de PDMS (por ejemplo, Tegorad 2500 / Degussa): 0,36

Ejemplo 6

- A) Monómero de Acrilato Monofuncional / IBOA (por ejemplo Genomer 1121 / Rahn): 11,1949
- B) Oligómero B: 61,2534
- 35 C) Acrilato de Metal (por ejemplo, CN 2404 / Sartomer): 10.8909
- D) TMPTA Propoxilado (por ejemplo, CD 501 / Sartomer): 1,5029
- E) Bis Hema Phosphate (Hampton Investigación, Inc.): 5,2582

ES 2 551 552 T3

F) Acrilato de PDMS (por ejemplo Tegorad 2500 / Degussa): 0,5664

G) Acrilato de PDMS modificado con Poliéster (Byk UV3570 / Altana): 0,6360

H) Agua Desionizada: 8,6973

Ejemplo 7

5 A) Monómero de Acrilato Monofuncional / IBOA (por ejemplo Genomer 1121 / Rahn): 30,00

B) Oligómero C: 65,00

C) HDDA Alcoxilado (por ejemplo, CD 560 / Sartomer): 3,00

D) NPGDA Propoxilado (por ejemplo Miramer M216 / Rahn): 3,00

E) Acrilato Ácido (por ejemplo, ECX 4046 / Cognis): 3,00

10 F) Metacrilato Ácido (por ejemplo Genorad 40 / Rahn): 1,00

G) Acrilato de PDMS (por ejemplo, Tegorad 2500 / Degussa): 0,30

Ejemplo 8

A) Monómero de Acrilato Monofuncional / IBOA (por ejemplo Genomer 1121 / Rahn): 40,5

B) Acrilato de Uretano (por ejemplo, 615-100 / Polymer Technologies): 26,5

15 C) Oligómero C: 17,7

D) Acrilato Ácido (por ejemplo, ECX 4046 / Cognis): 3,5

E) Metacrilato Ácido (por ejemplo Genorad 40 / Rahn): 1,00

F) Acrilato Ácido (por ejemplo Photomer 4703 / Cognis): 9,6

G) Cera de Polietileno (por ejemplo, MPP 620 XF / Micropowders): 0,70

20 H) Acrilato de PDMS (por ejemplo, Tegorad 2500 / Degussa): 0,50

Ejemplo Comparativo 4

A) Monómero de Acrilato Monofuncional / IBOA (por ejemplo Genomer 1121 / Rahn): 42,5

B) Acrilato de Uretano (por ejemplo, 615-100 / Polymer Technologies): 50,00

C) Acrilato Ácido (por ejemplo, ECX 4046 / Cognis): 4,1

25 D) Metacrilato Ácido (por ejemplo Genorad 40 / Rahn): 1,00

E) Acrilato Ácido (por ejemplo Photomer 4703 / Cognis): 10,9

F) Acrilato de PDMS (por ejemplo, Tegorad 2500 / Degussa): 0,50

Ejemplo 9

A) Monómero de Acrilato Monofuncional / IBOA (por ejemplo Genomer 1121 / Rahn): 20,00

30 B) Acrilato de Glicidil éster del Ácido Versático (por ejemplo ACE monomer / Hexion): 12,68

C) HPNDA (por ejemplo Miramer M210 / Rahn): 2,08

D) Acrilato de Uretano (por ejemplo, 615-100 / Polymer Technologies): 23,53

E) Oligómero C: 12,68

F) Oligómero D: 9,58

35 G) Acrilato Ácido (por ejemplo Photomer 4703 / Cognis): 13,05

H) Acrilato Ácido (por ejemplo, ECX 4046 / Cognis): 2,20

I) Metacrilato Ácido (por ejemplo, Genorad 40 / Rahn): 0,77

ES 2 551 552 T3

J) Acrilato de PDMS (por ejemplo, Tegorad 2500 / Degussa): 0,52

K) Acrilato de Poliéster Hiper-ramificado (por ejemplo, CN 2302 / Sartomer): 0,76

L) Mezcla de Ceras PE / PTFE (por ejemplo Vestowax FM 1012, dispersión al 30 % en el monómero ACE / Degussa): 1,92

- 5 El Componente A se dispensa al recipiente revestido. El resto de componentes se añaden secuencialmente al recipiente bajo agitación de turbina a baja velocidad.

Preparación de la Muestra de Prueba

- 10 En los ejemplos específicos descritos en la presente invención se presentan mezclas que se aplicaron usando una varilla Meyer a ETP y/o TFS a un espesor de película seca de 0,2 - 0,3 mils. Las muestras se curan mediante EB bajo purga de nitrógeno a 90kV/4 MR en una Unidad de Laboratorio de Haz de Electrones Avanzada Modelo EBLAB125. La descripción no se debe considerar en modo alguno para acotar el alcance de la reivindicación en referencia a las fuentes de energías actínicas/redox/térmicas. El sustrato se puede pre/post acondicionar para mejorar la adherencia usando cualquier medio conocido en la técnica, incluyendo tratamiento a la llama, tratamiento con plasma, tratamiento químico, pre/post exposición a energía EB. El sistema de revestimiento también se puede
- 15 pre/post acondicionar mediante la exposición a corriente eléctrica, IR, UV, Microondas, Energía Térmica, etc. Los trabajos descritos en la presente invención usaron una pre-exposición a energía de EB.

Tabla I Resultados de Pruebas

Protocolo de Prueba

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 5	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo 9
Brillo / Claridad:	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Adherencia %	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Marca de pulgar	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Conformabilidad final	Pasa	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Doblado T	0T	2T	2T	-----	5T	-----	-----	-----	-----
Dureza Lápiz	HB	H	B	-----	2H	-----	-----	-----	-----
Perfil Impactado	-----	-----	-----	-----	-----	100	-----	100	-----
Esterilización: Ampolla Enrojamiento	2 / 10	10 / 9	10 / 7	10 / 10	-----	10 / 7	10 / 10	10 / 10	10 / 8
Adherencia Post-esterilización	100	100	100	100	-----	100	100	100	100
Perfil Post-Esterilización	-----	-----	-----	95	-----	76	87	100	85
Mancha post esterilización	-----	-----	-----	-----	-----	-----	10	10	8

Condiciones de esterilización:

Ejemplos Comparativos 1-3 y Ejemplo 5: 30 minutos en agua hirviendo

Ejemplo 7: 90 minutos en Agua Desionizada a 127,7 °C (262 F)

Ejemplo Comparativo 4: 90 minutos en Sopa de Queso Cheddar a 127,7 °C (262 F)

5 Ejemplo 9: 90 minutos en Pimientos Jalapeños a 127,7 °C (262 F)

10 Las modificaciones/sustituciones de la invención, que comprenden, por ejemplo, especies oligoméricas hiper-ramificadas, acrilatos de metal o sus restos, acrilatos ácidos o sus restos; sistemas/especies híbridas y de nano-escala, es decir, radicales libres/catiónicos, uretano híbrido, poliéster, acrílico/acrilatos de aceite natural epoxidado, híbrido orgánico/inorgánico; modificaciones de oligómeros con cloro, flúor, y bromo, silicona, modificaciones de polibutadieno, poliisopreno, policarbonato, policaprolactona, POSS, PUD, siloxanos hidroxilados o sus restos; oligómeros inertes saturados; restos vinilo, es decir, pirrolidonas, caprolactama, dióxido de limoneno; (met)acrilatos, mono, di, multifuncional; grupos epoxi, fenilo, tiol; complejos de transferencia de carga; cualquiera de los diversos aditivos comunes en la técnica, para los fines de conferir humectación, fluidez, deslizamiento, barrera, resistencia a la abrasión, antiespumante, etc., es decir, acrilatos de silicona/siliconas, acrilatos de fluorocarbono/fluorocarbonos, acrílicos, ceras naturales/sintéticas y aceites, y otros, se entenderán que están dentro del alcance de esta invención.

15 Aunque la presente invención se describe en detalle con referencia a las realizaciones preferidas, los expertos en la técnica apreciarán que, además de las proporcionadas por medio de ejemplos, se pueden hacer diversas modificaciones y sustituciones, no especificadas expresamente, sin apartarse del espíritu y del alcance de la presente invención tal como se expone.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento curable por radiación que comprende un oligómero de aceite vegetal epoxidado hecho a partir de la reacción del aceite vegetal epoxidado (EVO) y al menos un acrilato con funcionalidad hidroxilo o un metacrilato con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido.
- 5 2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el oligómero de aceite vegetal epoxidado se hace a partir de la reacción del aceite vegetal epoxidado y al menos un acrilato con funcionalidad hidroxilo seleccionado del grupo de butanodiol mono-acrilato, hidroxil etil acrilato y mezclas de los mismos.
3. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el oligómero de aceite vegetal epoxidado se hace a partir de la reacción del aceite vegetal epoxidado y al menos un metacrilato con funcionalidad hidroxilo seleccionado del grupo de hidroxil propil metacrilato, hidroxil etil metacrilato, y mezclas de los mismos.
- 10 4. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el catalizador ácido es un ácido fuerte.
5. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el catalizador ácido comprende un ácido sulfónico.
6. La composición de revestimiento de la reivindicación 4, en donde el catalizador ácido comprende una sal de triflato de un metal del Grupo IIA, IIB, IIIA, IIIB o VIIIA de la Tabla Periódica de los Elementos (según la convención de la IUPAC de 1970).
- 15 7. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el catalizador ácido se selecciona del grupo de triflato de magnesio, triflato de zinc, triflato de cadmio, triflato de lantano, triflato de aluminio, triflato de cobalto y mezclas de los mismos.
- 20 8. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el aceite vegetal epoxidado se deriva de un glicérido de ácidos grasos insaturados.
9. La composición de revestimiento de la reivindicación 8, en donde los glicéridos de ácidos grasos insaturados comprenden ésteres de glicerol y ácido graso con una cadena alquilo de 12 a 24 átomos de carbono.
10. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el aceite vegetal epoxidado se deriva de aceites de glicéridos que comprenden al menos uno de ácidos grasos linoleico y linolénico.
- 25 11. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el aceite vegetal epoxidado comprende aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de semilla de uva, aceite de cáñamo, aceite de linaza, aceite de mostaza silvestre, aceite de cacahuete, aceite de perilla, aceite de adormidera, aceite de colza, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de canola y talloil.
- 30 12. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el oligómero de aceite vegetal epoxidado se deriva de la reacción de un aceite vegetal epoxidado que comprende aceite de soja y butano diol mono-acrilato.
13. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el oligómero de aceite vegetal epoxidado se deriva de la reacción de un aceite vegetal epoxidado que comprende aceite de soja y hidroxietil acrilato.
14. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el oligómero de aceite vegetal epoxidado se hace reaccionar adicionalmente con al menos uno de un di-isocianatos y un poli-isocianato para producir un híbrido acrílico/uretano/EVO.
- 35 15. La composición de revestimiento de la reivindicación 14, en donde el oligómero de aceite vegetal epoxidado se hace a partir de la reacción de un aceite vegetal epoxidado que comprende aceite de soja.
16. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 o 14, que comprende además al menos un acrilato multifuncional.
- 40 17. Un envase que comprende: un sustrato de metal; y una composición de revestimiento curable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes dispuesta sobre el sustrato
18. El envase de la reivindicación 17, en donde la composición de revestimiento curable por radiación se pone en contacto directamente con el sustrato de metal sin una capa de imprimación.