

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 483**

51 Int. Cl.:

C08G 18/67 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2011** **E 11802104 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015** **EP 2658893**

54 Título: **Composiciones de revestimiento curables por radiación para metal**

30 Prioridad:

28.12.2010 US 201061427582 P
10.02.2011 EP 11154036

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
23.03.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CRAUN, GARY P.;
GARDNER, KENNETH JAMES y
MILLER, PATRICIA

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 564 483 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

Composiciones de revestimiento curables por radiación para metal

Antecedentes de la invención

La presente descripción se refiere a composiciones de revestimiento curables por radiación que pueden proporcionar revestimientos útiles y superficies revestidas para materiales de envasado tales como latas metálicas. Los revestimientos curables por radiación actualmente disponibles, tales como aquellos que se curan mediante radiación ultra-violeta ("UV") o radiación por haz de electrones ("EB") tienen tendencia a ser revestimientos curados inflexibles que son susceptibles de mayores niveles de contracción. En consecuencia, los revestimientos que utilizan productos químicos para este curado se han reconocido hasta ahora por los expertos en la materia como inadecuados en términos de adhesión directa al metal, formabilidad y resistencia a retorta, así como de aplicación limitada en términos de adhesión y extensibilidad dentro de la industria de los envases flexibles. Los intentos por abordar estas cuestiones pueden conducir a desventajas de depender de cualquiera de: (1) procesos que requieren evaporación a alta temperatura antes de iniciar el curado por radiación, como en las dispersiones de poliuretano ("PUD"), (2) química catiónica, que sufre la desventaja de inhibir el curado por humedad, fotoiniciador, y actualmente, un alto coste debido a cuestiones de suministro, (3) aplicación de cocción a alta temperatura, post-curado por radiación y/o aplicación de un revestimiento de imprimación, para conferir adhesión, y/o (4) dependencia de un disolvente convencional y productos químicos termoestables acuosos que retroceden a las desventajas de liberar compuestos orgánicos volátiles ("VOC"), restos BADGE/NOGE. Por lo tanto, cualquier composición que aborde una o más de las cuestiones, a la vez que prescinda de una o más de estas desventajas en la química de revestimientos curados por radiación proporcionaría uno o más beneficios para su uso, impactando positivamente en cuestiones de seguridad, salud y medioambientales.

El documento US5128391 describe revestimientos curables por radiación con adhesión mejorada a latas metálicas, tales como latas de bebida, y describe el revestimiento curable por radiación que comprende un monómero acrílico, un oligómero de acrilato de uretano, un promotor de la adhesión (tal como silanos (met)acrilatados) y un proceso para revestir dicho recipiente metálico.

Aunque en la técnica se conocen promotores de la adhesión, es sorprendente que niveles de estos compuestos mayores que los usados normalmente en la bibliografía de proveedores, u otra información publicada, ofrezcan una mejora tan significativa respecto a adhesión y no provoquen problemas graves con la resistencia a la decoloración del revestimiento curado. Los niveles más altos son especialmente útiles en sustratos metálicos "solo limpiados" sin pretratamiento y sustratos sin cromo.

Sumario de la invención

La presente invención incluye composiciones de revestimiento curables por radiación que comprenden un compuesto con funcionalidad (met)acrilato y un compuesto de (met)acrilato promotor de la adhesión, en el que el compuesto con funcionalidad (met)acrilato comprende un poliéter con funcionalidad (met)acrilato, así como composiciones de revestimiento curables por radiación, que adicionalmente comprenden un poli(met)acrilato y un diluyente reactivo. La presente invención incluye también un envase que comprende: un sustrato metálico; y una composición de revestimiento curable por radiación dispuesta sobre el sustrato.

Además, la presente invención incluye métodos de revestimiento de un envase que comprenden: a) preparar una composición de revestimiento curable por radiación como se describe en la presente memoria; y b) aplicar la composición de revestimiento al envase. Se ha encontrado que los revestimientos curables por radiación de la presente invención son duros, flexibles y presentan buena adhesión a los sustratos metálicos. Las películas revestidas de la presente invención pueden soportar las condiciones de la retorta con decoloración mínima y pérdida de adhesión mínima.

Descripción detallada de la invención

La presente invención incluye composiciones de revestimiento curables por radiación que comprenden un compuesto con funcionalidad (met)acrilato y un compuesto de (met)acrilato promotor de la adhesión, en el que el compuesto con funcionalidad (met)acrilato comprende un poliéter con funcionalidad (met)acrilato así como un revestimiento curable por radiación que además comprende un poli(met)acrilato y un diluyente reactivo. El compuesto con funcionalidad (met)acrilato puede prepararse, para un ejemplo no limitante, a partir de la reacción de un isocianato multifuncional, un poliol y un (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador. Cada uno del compuesto con funcionalidad (met)acrilato y el compuesto de (met)acrilato promotor de la adhesión puede ser un monómero, un oligómero, o combinación de los mismos, y se entiende que las referencias a un monómero incluyen un oligómero y vice-versa.

En algunas realizaciones, el compuesto con funcionalidad (met)acrilato está presente en una cantidad de hasta el 50% en peso de la composición de revestimiento. Los compuestos con funcionalidad (met)acrilato se forman a partir de poliéter con funcionalidad (met)acrilato. Un posible compuesto con funcionalidad (met)acrilato es un uretano,

preparado fácilmente, aunque no exclusivamente, a partir de la reacción de un isocianato multifuncional, un poliol y un (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador.

El compuesto de (met)acrilato promotor de la adhesión puede ser, para un ejemplo no limitante, un monómero de fosfato con funcionalidad (met)acrílico, un monómero de carboxilato con funcionalidad (met)acrílico, un oligómero de fosfato con funcionalidad (met)acrílico, un oligómero de carboxilato con funcionalidad (met)acrílico, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el monómero de fosfato con funcionalidad (met)acrílico puede incluir ésteres de fosfato o ésteres con funcionalidad hidroxilo de ácido metacrílico. El monómero/oligómero de carboxilato con funcionalidad (met)acrílico puede incluir, sin que ello pretenda ser limitante, ésteres con funcionalidad ácido carboxílico, éteres con funcionalidad ácido carboxílico y combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones de la invención, el monómero/oligómero de fosfato con funcionalidad (met)acrílico puede estar presente en una cantidad de hasta el 12% en peso de la composición de revestimiento. El monómero/oligómero de carboxilato con funcionalidad (met)acrílico puede estar presente en una cantidad de 0,5 a 50% en peso de la composición de revestimiento.

El compuesto de (met)acrilato promotor de la adhesión puede estar presente en una cantidad de hasta el 65% en peso de los componentes formadores de película totales de la composición de revestimiento.

En algunas realizaciones de la invención, el poli(met)acrilato está presente en una cantidad de hasta el 25% en peso de la composición de revestimiento o de 5 a 15% en peso. El poli(met)acrilato pueden incluir, sin que ello pretenda ser limitante, diacrilato de triciclododecil dimetanol, diacrilato de dipropilenglicol y similares, así como combinaciones de los mismos.

El diluyente reactivo puede estar presente en una cantidad de hasta el 95% en peso de la composición de revestimiento o de 20 a 60% en peso. El diluyente reactivo puede incluir, sin que ello pretenda ser limitante, un mono(met)acrilato.

Los isocianatos multifuncionales para su uso en la presente invención incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, un isocianato, un di-isocianato, un poli-isocianato, un isocianato alifático, un isocianato aromático, di-hexametileno, poli-hexametileno, diisocianato de hexano, isoforano, MDI y combinaciones de los mismos.

Los polioles para su uso en la presente invención incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, poliésteres, dioles, alcoholes, policarbonatos, polipropilenglicol, polietilenglicol, óxido de politetrametileno, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones de la invención, el poliol tiene un peso molecular de 100 a 10.000, o de 500 a 5000.

Los (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo adecuados incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, un monómero de hidroxilo, (met)acrilato de 4-hidroxi butilo, mono-(met)acrilato de butano diol, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxietilo, y (met)acrilato de hidroxilo de cadena ampliada, (met)acrilato de policaprolactona y combinaciones de los mismos. La cantidad del (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo puede variar de 5% a 95% en peso, basado en el peso del compuesto con funcionalidad (met)acrilato, y en otros ejemplos de 25% a 75% en peso, basado en el peso del compuesto con funcionalidad (met)acrilato.

En algunas realizaciones de la invención, la razón molar de isocianato multifuncional/poliole/(met)acrilato con funcionalidad hidroxilo es 1/0,1-2/0,2-5, 1/0,25-0,75/0,5-2,5, o 1/0,5/2. En una base en peso, la razón puede ser de aproximadamente 1 a 75% del isocianato multifuncional hasta 90% del poliol hasta 1 a 99% del (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo. En algunas realizaciones, hay un ligero exceso de funcionalidad hidroxilo sobre la funcionalidad isocianato, que permite que la reacción transcurra hasta al menos una conversión del 99% del isocianato multifuncional.

Pueden incluirse materiales con funcionalidad hidroxilo adicionales con el (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo. Los materiales con funcionalidad hidroxilo adicionales pueden incluir, pero sin que ello pretenda ser limitante, alcoholes, dioles, polioles, poliésteres, poliéteres (tal como, para un ejemplo no limitante, alcohol bencílico, trimetilol propano, polipropilenglicol, hexano diol), y combinaciones de los mismos.

El catalizador puede ser un catalizador adecuado para polimerización tal como, sin que ello pretenda ser limitante, un catalizador de estaño tal como di-laurato de dibutil estaño u óxido de dibutil estaño, un catalizador de zirconio tal como propionato de zirconio, un catalizador de bismuto tal como neodecanoato de bismuto, un catalizador de amina terciaria tal como trietilen diamina, o una combinación de los mismos. La cantidad del catalizador puede variar de 1 ppm a 10.000 ppm, de 10 ppm a 1.000 ppm, o de 20 ppm a 200 ppm. En general, es conveniente emplear el catalizador en forma de una disolución en un disolvente orgánico. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen, sin que ello pretenda ser limitante, disolventes de hidrocarburo aromáticos, disolventes polares cicloalifáticos (tales como cetonas cicloalifáticas, incluyendo ciclohexanona), disolventes alifáticos polares (tales como alcóxialcanos incluyendo 2-metoxietanol), el material de partida de diol, y combinaciones de los mismos.

Puede usarse una atmósfera de aire y un inhibidor eficaz, tal como, por ejemplo metoxi hidroquinona, hidroquinona, di-terc butil hidroquinona, hidroxil tolueno butilado, fenotiazina, o una combinación de los mismos, para evitar la polimerización por radicales libres del monómero/oligómero de (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo. El inhibidor

puede estar presente en una cantidad de 10 a 10.000 ppm. La reacción del isocianato multifuncional, el poliol y el (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo puede realizarse a una temperatura que varía de aproximadamente temperatura ambiente a 70°C o 110°C y, en otros ejemplos, de 90°C a 100°C. Típicamente, puede obtenerse una conversión de al menos el 90%, y en algunas realizaciones una conversión de al menos el 99% de los grupos isocianato en 1 hora a 90°C. Además, puede añadirse un diluyente durante la reacción para reducir la viscosidad, tal como, para un ejemplo no limitante, una especie reactiva con radicales libres, tal como un (met)acrilato, un (met)acrilato de metilo, un (met)acrilato de isobornilo, un (met)acrilato de t-butil ciclohexilo, un di(met)acrilato de triclodecil dimetanol, o una combinación de los mismos. El diluyente puede estar presente en una cantidad hasta 75% o mayor del peso total del lote.

Diversas realizaciones de la presente invención proporcionan composiciones de revestimiento curadas por radiación que están esencialmente libres de BADGE y NOGE, incluso cuando se curan por curado de baja energía, tal como mediante curado por haz de electrones. Las diversas composiciones de revestimiento curadas por radiación descritas en la presente memoria tienen una flexibilidad mejorada y son, por ejemplo, más flexibles que los revestimientos con otros revestimientos de (met)acrilato. Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden proporcionar también resistencia a retorta para aplicaciones de envasado rígidas de acuerdo con los ensayos de retorta más comunes conocidos para aplicaciones de envasado rígidas. Las composiciones de revestimiento curables de la presente invención pueden usarse sin necesidad de un revestimiento de imprimación, de manera que estarían en contacto directo con los sustratos metálicos. Las composiciones de revestimiento pueden aplicarse a sustratos de cualquier manera conocida por los expertos en la materia.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de un oligómero de uretano

En un matraz de 1 litro, se mezclaron 99 g de N-3900 de Bayer con 200 g de polipropilenglicol 2000, 153 g de acrilato de isobornilo, 57,6 g de acrilato de 4-hidroxibutilo y 0,15 g de fenotiazina. La mezcla se puso en un baño de agua caliente a 90°C bajo una capa de aire y se agitó. A la mezcla resultante, se le añadieron 0,5 ml de una disolución al 10% de di-laurato de di-butil estaño en metil etil cetona. La mezcla resultante se mantuvo durante 2 horas y después se enfrió.

Ejemplo 2

Se añadieron los siguientes ingredientes con agitación mientras se realizaba una operación de mezcla con agitación a velocidad media. El revestimiento acabado se estiró sobre un sustrato metálico y se curó bajo un haz de electrones a un ajuste mínimo de 3 megarads por 90 kilovoltios.

	Porcentaje en peso de la formulación									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Oligómero	0	4	40,45	0	40	25,33	54	53,7	53,4	52,2
Laromer TBCH	57	55	34,4	34,4	21,7	44,37	36	35,8	35,6	34,8
SR 833 - ADCP	16	15	9,11	9,11	21,8	10,8	0	0,5	0,5	0,5
Generad 40	4	4	2,5	2,5	1,7	3,1	0	0	0,5	0,5
Fotómero 4046	9	9	5,3	45,75	3,6	5,8	0	0	0	2
Lubricante	14	13	8,24	8,24	11,2	10,6	10	10	10	10
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Adhesión directa										
al metal *	5	5	5	5	5	5	0	0	0	3
Formación en copa										
Erichsen *	4	4	3	5	3	3	0	0	0	3
Decoloración en retorta										
60 min a 127,8°C (262°F) **	3	3	3	5	3	3	0	0	0	2
Dureza de lápiz	2 H	2 H	2 H	3 H	2 H	2 H	N/A	N/A	N/A	H

* Clasificación 0 - 5, 5 = excelente

** Clasificación de decoloración: 5 - sin decoloración, 4 - muy ligera, 3 - ligera, 2 - decolorado, 1 y 0 - fallo

(A, D, G, H e I son ejemplos de referencia)

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento curable por radiación que comprende un compuesto con funcionalidad (met)acrilato y un compuesto de (met)acrilato promotor de la adhesión, en la que el compuesto con funcionalidad (met)acrilato comprende un poliéter con funcionalidad (met)acrilato.
- 5 2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el compuesto de (met)acrilato promotor de la adhesión comprende un monómero de fosfato con funcionalidad (met)acrílico, un monómero de carboxilato con funcionalidad (met)acrílico, un oligómero de fosfato con funcionalidad (met)acrílico, un oligómero de carboxilato con funcionalidad (met)acrílico, o una combinación de los mismos.
- 10 3. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el compuesto de (met)acrilato promotor de la adhesión está presente en una cantidad de 2 a 40% en peso.
4. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el compuesto con funcionalidad (met)acrilato está presente en una cantidad de 0,5 a 45% en peso de la composición de revestimiento.
5. La composición de revestimiento de la reivindicación 2, en la que el monómero de fosfato con funcionalidad (met)acrílico es un fosfato éster de ácido (met)acrílico.
- 15 6. La composición de revestimiento de la reivindicación 2, en la que el monómero de carboxilato con funcionalidad (met)acrílico es un éster de (met)acrilato con funcionalidad carboxílico, un éter de (met)acrilato con funcionalidad carboxílico, o una combinación de los mismos.
7. La composición de revestimiento de la reivindicación 2, en la que el monómero u oligómero de fosfato con funcionalidad (met)acrílico está presente en una cantidad de hasta el 12% en peso de la composición de revestimiento.
- 20 8. La composición de revestimiento de la reivindicación 2, en la que el monómero u oligómero de carboxilato con funcionalidad (met)acrílico está presente en una cantidad de aproximadamente 0,5 a 50% en peso de la composición de revestimiento.
- 25 9. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el poliéter con funcionalidad (met)acrilato se forma a partir de la reacción de un isocianato multifuncional, un poliol y un (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador.
10. La composición de revestimiento de la reivindicación 9, en la que la razón molar de isocianato multifuncional/polio/(met)acrilato con funcionalidad hidroxilo es 1/0,1-2/0,2-5.
- 30 11. La composición de revestimiento de la reivindicación 9, en la que el (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo comprende un monómero de hidroxilo, (met)acrilato de 4-hidroxi butilo, mono-(met)acrilato de butano diol, (met)acrilato de hidroxi propilo, (met)acrilato de hidroxi etilo, un (met)acrilato de hidroxilo de cadena ampliada, (met)acrilato de policaprolactona, o una combinación de los mismos.
- 35 12. La composición de revestimiento de la reivindicación 9, en la que el isocianato multifuncional comprende un isocianato, un di-isocianato, un poli-isocianato, un isocianato alifático, un isocianato aromático, di-hexametileno, poli-hexametileno, diisocianato de hexano, isoforano, MDI, o una combinación de los mismos.
13. La composición de revestimiento de la reivindicación 9, en la que el poliol comprende un poliéster, un diol, un alcohol, un policarbonato, polipropilenglicol, polietilenglicol, óxido de politetrametileno, o una combinación de los mismos.
- 40 14. La composición de revestimiento de la reivindicación 9, en la que el catalizador comprende un catalizador de estaño, di-laurato de dibutil estaño, óxido de dibutil estaño, un catalizador de zirconio, propionato de zirconio, un catalizador de bismuto, neodecanoato de bismuto, una amina terciaria, trietilen diamina, o una combinación de los mismos.
15. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, que comprende además al menos un (met)acrilato multifuncional.
- 45 16. Un envase que comprende: un sustrato metálico; y la composición de revestimiento curable por radiación de la reivindicación 1.
17. El envase de la reivindicación 16, en el que la composición de revestimiento curable por radiación entra en contacto directamente con el sustrato metálico sin un revestimiento de imprimación.
18. Un método de revestimiento de un envase que comprende:
50 a) preparar la composición de revestimiento curable por radiación de la reivindicación 1; y

b) aplicar la composición de revestimiento curable por radiación al envase.

19. El método de la reivindicación 18, en el que el envase es un sustrato metálico.

20. La composición de revestimiento de la reivindicación 9, en la que el peso molecular de poliol es de 100 a 10.000.