

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 618**

51 Int. Cl.:

**B65D 1/12** (2006.01)

**C09D 133/06** (2006.01)

**C08K 5/5435** (2006.01)

**C08K 5/544** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2012 PCT/EP2012/074229**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO13079719**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2012 E 12795424 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2785604**

54 Título: **Composición de revestimiento para una lata para alimentos o bebidas**

30 Prioridad:

**02.12.2011 EP 11191799**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.07.2017**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO INC. (100.0%)  
3800 West 143rd Street  
Cleveland, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**LOCK, KAM;  
DUCROCQ, M. LAUDINE;  
MARAL, JEAN-LUC y  
SMETS, GREGORY**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 626 618 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 para una lata para alimentos o bebidas

La presente invención se refiere a una composición de revestimiento depositada sobre un sustrato metálico y específicamente para reparar un sustrato metálico revestido (tal como reparar una línea marcada) y a un método para reparar tal línea marcada que incorpora el uso de la composición de revestimiento.

Los recipientes metálicos se están equipando cada vez más con los llamados extremos de apertura fácil en los que un usuario accede al interior del recipiente al perforar el recipiente de un modo predeterminado, sin la necesidad de un dispositivo de apertura separado. Tales extremos de apertura fácil se usan habitualmente en latas para alimentos o bebidas.

El principio de la apertura fácil se obtiene al reducir el espesor del metal para proporcionar de ese modo una línea marcada que es más débil y es propensa a la apertura. Durante la operación de marcado, que a menudo se alcanza al estampar con un troquel, la capa de barniz externa se corta y por lo tanto se compromete la resistencia a la corrosión del sustrato metálico. Esto es particularmente problemático en un contexto en el que:

i) el metal se ha sometido a esfuerzo y por lo tanto se debilita su resistencia a la corrosión

ii) la capa delgada de la hojalata (cuando esta es el sustrato) también se corta; y/o

iii) la siguiente etapa de tratamiento del envase es la esterilización, en la que la presencia de calor y alta humedad creará altas condiciones de corrosión

iv) el recipiente está al principio de su ciclo vital que tiene un mínimo de los años.

La resistencia a la corrosión del sustrato metálico se restaura mediante la aplicación a la línea marcada de un revestimiento reparador. A menudo, este revestimiento se aplica mediante pulverización y en particular un procedimiento de pulverización sin aire.

El documento US 6103802 divulga revestimientos de liberación basados en agua, el documento WO 99/51696 divulga una composición de revestimiento acuosa, el documento EP 0985718 divulga el uso de agentes de acoplamiento emulsionados como imprimaciones para mejorar la adhesión de selladores, adhesivos y revestimientos, y el documento US 2009/227705 divulga extendedores de tiempo abierto basados en látex para pinturas de bajo contenido en VOC.

Las formulaciones reparadoras actuales se basan generalmente en una reticulación de una resina epoxídica, habitualmente de bajo peso molecular, mediante poli(amidoamina)s. Estas composiciones se caracterizan por compuestos orgánicos muy volátiles (VOC), una baja velocidad de reticulación y una vida útil limitada (de unas pocas horas a una semana). Por otra parte, puesto que las composiciones se basan en la química epoxídica, a menudo contienen bisfenol A (4,4'-(propano-2,2-diil)difenol, también conocido como BPA) o derivados del mismo.

Por lo tanto, las presentes composiciones pueden tener desventajas. En particular, se desea proporcionar revestimientos tales que tengan una cantidad reducida de BPA o derivados del mismo.

También se desea proporcionar revestimientos con niveles reducidos de contenido orgánico volátil (VOC) en comparación con las composiciones actuales.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una solución a los problemas mencionados anteriormente u otros.

Según un primer aspecto, se proporciona una composición de revestimiento posreparación para una lata para alimentos o bebidas que comprende:

un material de látex acrílico.

Adecuadamente, el material de látex acrílico comprende una emulsión acuosa de uno o más polímeros acrílicos.

Adecuadamente, el material de látex acrílico se forma a partir de una mezcla de reacción, la mezcla de reacción puede comprender uno o más materiales de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, adecuadamente más de un material de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>. Ejemplos de materiales de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> incluyen acrilato de metilo; (met)acrilato de metilo; acrilato de etilo; (met)acrilato de etilo; acrilato de propilo; (met)acrilato de propilo; acrilato de butilo; (met)acrilato de butilo. El (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> puede comprender uno o más grupos

funcionales, tales como un grupo epoxi. Por ejemplo, el (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> puede comprender metacrilato de glicidilo.

5 El polímero o los polímeros acrílicos comprenden cada uno adecuadamente un homopolímero o copolímero de al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

A menos que se indique otra cosa, se debe entender que la referencia en la presente a (met)acrilato indica que el grupo (met) es opcional.

10 Adecuadamente, la mezcla de reacción comprende además un ácido o anhídrido carboxílico  $\alpha\beta$  etilénicamente insaturado. Un ácido o anhídrido carboxílico  $\alpha\beta$  etilénicamente insaturado particularmente adecuado es el ácido acrílico o el ácido metacrílico.

15 La mezcla de reacción puede comprender además uno o más monómeros etilénicamente insaturados. La mezcla de reacción puede comprender un monómero etilénicamente insaturado sustituido con arilo, tal como estireno, por ejemplo.

20 El material de látex acrílico puede comprender una dispersión acuosa de un material acrílico en una disposición de núcleo/envuelta.

25 La envuelta puede estar formada por una pluralidad de componentes, que se pueden denominar una mezcla de envuelta. La mezcla de envuelta comprende adecuadamente uno o más ácidos carboxílicos  $\alpha\beta$  etilénicamente insaturados, tales como ácido metacrílico, por ejemplo. La mezcla de envuelta puede comprender además uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo, un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> particularmente adecuado es el acrilato de etilo. La mezcla de envuelta puede comprender además uno o más monómeros etilénicamente insaturados, tales como un monómero etilénicamente insaturado sustituido con arilo, tal como estireno, por ejemplo.

30 La mezcla de envuelta puede comprender además uno o más iniciadores de radicales libres, particularmente iniciadores que son solubles en la mezcla de monómeros, tales como sustancias con funcionalidad peroxi o peroxiéster. Ejemplos típicos de iniciadores de radicales libres adecuados de este tipo incluyen perbenzoato de butilo terciario, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de butilo terciario, peróxido de di-terc-butilo y peracetato de butilo terciario. Otros materiales iniciadores adecuados incluyen iniciadores de tipo azoico, ejemplos típicos son 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4,-dimetilvaleronitrilo).

40 Adecuadamente, se hace que la mezcla de envuelta se someta a polimerización para formar un polímero de envuelta. La polimerización de la mezcla de envuelta se lleva a cabo típicamente como una polimerización en solución iniciada por radicales libres en un disolvente o una mezcla de disolventes. Los disolventes que se pueden usar en este procedimiento incluyen uno o más de los siguientes: alcoholes tales como n-butanol, pentanol o hexanol; o éteres glicólicos tales como 2-butoxietanol, 1-metoxipropan-2-ol o éter monometílico de dipropilenglicol. La polimerización se puede llevar a cabo a una temperatura elevada. Típicamente, la polimerización se puede llevar a cabo en el intervalo de 80°C a 150°C. La polimerización se puede llevar a cabo eficazmente al añadir la mezcla de envuelta, a lo largo de un período fijado, a la mezcla de disolventes. Se puede hacer que la mezcla de envuelta se someta a polimerización para formar un polímero de envuelta antes de entrar en contacto con los componentes de la mezcla de núcleo.

50 Cuando la mezcla de envuelta comprende uno o más ácidos carboxílicos  $\alpha\beta$  etilénicamente insaturados, el polímero de envuelta tendrá grupos funcionales ácido carboxílico colgantes. Esto se puede denominar un polímero de envuelta con funcionalidad ácido carboxílico.

55 El polímero de envuelta con funcionalidad ácido carboxílico se puede poner en contacto con una base para formar una sal dispersable en agua. La funcionalidad ácido carboxílico en el polímero de envuelta con funcionalidad ácido carboxílico puede estar al menos parcialmente neutralizada con la base. Típicamente, al menos 10% de los grupos ácido carboxílico disponibles están neutralizados. Sustancialmente todos los grupos ácido carboxílico disponibles pueden estar neutralizados por la base. Adecuadamente, la base usada para esta neutralización comprende un material con funcionalidad amina, o una mezcla de materiales con funcionalidad amina. Ejemplos de materiales con funcionalidad amina adecuados incluyen amoniaco, trietilamina, dietilamina, trimetilamina y morfina o materiales de hidroxiamina tales como etanolamina, N-metiletanolamina y N,N-dimetiletanolamina.

60 El polímero de envuelta se puede dispersar en un medio acuoso. Adecuadamente, el polímero de envuelta se puede dispersar en un medio acuoso. De este modo, se puede formar una dispersión o solución acuosa del polímero de envuelta.

Se puede hacer que la mezcla de envuelta sufra polimerización para formar un polímero de envuelta mediante polimerización en dispersión en un medio acuoso, formando de ese modo una dispersión o solución acuosa del polímero de envuelta.

5 El núcleo puede estar formado por una pluralidad de componentes, que se pueden denominar mezcla de núcleo. Adecuadamente, la mezcla de núcleo comprende uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, tal como uno o más de acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo, un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> particularmente adecuado es el acrilato de etilo. La mezcla de núcleo puede comprender además un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> funcional. Por ejemplo, el (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> puede comprender una funcionalidad epoxi, tal como metacrilato de glicidilo; una funcionalidad hidroxil, tal como bien de metacrilato de hidroxietilo o bien de acrilato de 2-hidroxietilo; o una funcionalidad alquilmetilo, tal como n-butoximetilacrilamida. La mezcla de núcleo puede comprender además uno o más monómeros etilénicamente insaturados, tal como un monómero etilénicamente insaturado sustituido con arilo, tal como estireno, por ejemplo.

15 El polímero formado a partir de la mezcla de envuelta, tal como una dispersión acuosa del mismo, puede servir como un dispersante para una polimerización posterior, que puede ser una polimerización de una mezcla de monómeros  $\alpha,\beta$  etilénicamente insaturados, tal como la mezcla de núcleo.

20 La mezcla de núcleo puede comprender además uno o más iniciadores de radicales libres, particularmente adecuados son iniciadores que generalmente son solubles en la mezcla de monómeros, tales como sustancias con funcionalidad peroxi o peroxiéster. Ejemplos típicos de iniciadores de radicales libres de este tipo incluyen perbenzoato de butilo terciario, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de butilo terciario, peróxido de di-terc-butilo y peracetato de butilo terciario. Otros materiales iniciadores liposolubles adecuados incluyen iniciadores de tipo azoico, tales como: 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo). También se pueden usar iniciadores de radicales libres que son hidrosolubles, tales como, por ejemplo: iniciadores de tipo azoico tales como hidrato de 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamida], dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] y dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida). Otros ejemplos de iniciadores de radicales libres hidrosolubles incluyen materiales tales como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de terc-butilo o mezclas tales como peróxido de hidrógeno y benzoína o los iniciadores redox tales como la mezcla hidroperóxido de terc-butilo, ácido eritróico y complejos ferrosos. Se pueden usar iniciadores de persulfato hidrosolubles tales como persulfato amónico, persulfato sódico o persulfato potásico.

35 Adecuadamente, se hace que la mezcla de núcleo sufra polimerización, adecuadamente a una temperatura en el intervalo de entre 30°C y 99°C, particularmente en el intervalo de entre 50°C y 95°C y lo más adecuadamente en el intervalo de entre 80°C y 90°C. La polimerización de la mezcla de núcleo se puede producir en presencia del polímero formado por la polimerización de la mezcla de envuelta para formar de ese modo un polímero de núcleo/envuelta, típicamente mediante polimerización en dispersión. Una polimerización típica se puede llevar a cabo al añadir la mezcla de núcleo, a una velocidad controlada a lo largo de un período, a una dispersión acuosa del polímero de envuelta. Durante la polimerización la mezcla se puede mezclar, tal como mediante agitación, y la temperatura se puede mantener generalmente constante.

45 Otros métodos para polimerizar la mezcla de núcleo incluyen, pero no se limitan a, mezclar la totalidad o parte de las sustancias etilénicamente insaturadas del núcleo con la dispersión acuosa de polímero de envuelta y a continuación añadir los restantes componentes del núcleo, incluyendo el iniciador de radicales libres, a la mezcla resultante a lo largo de un período fijado. Temperaturas adecuadas para este tipo de procedimiento están típicamente en el intervalo de 50°C a 95°C.

50 Para la composición del látex de núcleo/envuelta, la relación de la mezcla de núcleo (monómeros e iniciador) a la mezcla de envuelta (monómeros e iniciador) está típicamente entre 20:80 y 90:10 en peso. Adecuadamente, la relación de la mezcla de núcleo a la mezcla de envuelta está entre 60:40 y 80:20 en peso, de forma particularmente adecuada la relación de los componentes de la mezcla de núcleo a los de la mezcla de envuelta está entre 70:30 y 75:25.

55 El material de látex puede comprender una dispersión acuosa de un material acrílico con grupos funcionales reactivos y estabilizada con un emulsionante o un material tensioactivo.

60 El emulsionante puede ser un estabilizante de tipo aniónico, catiónico o no iónico. Ejemplos típicos de emulsionantes aniónicos incluyen alquilsulfatos, tales como dodecilsulfato sódico o polioxitilenoalquiletersulfato sódico o arilsulfonatos tales como dodecilsulfonato sódico. Otros ejemplos de emulsionantes aniónicos incluyen los sulfosuccinatos cuyos ejemplos incluyen los compuestos diisobutilsulfosuccinato sódico, dioctilsulfosuccinato sódico y dicitlohexilsulfosuccinato sódico. Ejemplos de emulsionantes no iónicos incluyen etoxilatos de alcohol graso tales como éter monolaurílico de polietilenglicol o etoxilatos de ácido graso tales como monoestearato de polietilenglicol o monolaurato de polietilenglicol o copolímeros de bloques de poliéter tales como polímeros de bloques de polietilenglicol/polipropilenglicol también conocidos como Pluronic, productos comerciales típicos de este tipo incluyen Tergitol® XJ ,XH o XD de Dow Chemical. Ejemplos de emulsionantes catiónicos

incluyen sales de amina tales como cloruro de cetiltrimetilamonio o bromuro de bencildodecildimetilamonio. También se debe apuntar que las mezclas de emulsionantes aniónicos y catiónicos no serían deseables.

5 El material de látex acrílico se puede formar a partir de una mezcla de reacción, la mezcla de reacción puede comprender uno o más materiales de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, adecuadamente más de un material de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>. Ejemplos de materiales de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> adecuados incluyen acrilato de metilo; (met)acrilato de metilo; acrilato de etilo; (met)acrilato de etilo; acrilato de propilo; (met)acrilato de propilo; acrilato de butilo; (met)acrilato de butilo. El (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> puede comprender un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> funcional. Por ejemplo, el (me)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> puede comprender una  
10 funcionalidad epoxi, tal como metacrilato de glicidilo; una funcionalidad hidroxilo, tal como bien de metacrilato de hidroxietilo o bien de acrilato de 2-hidroxietilo; o una funcionalidad alquilmetilol, tal como n-butoximetilacrilamida.

En algunos casos, la mezcla de reacción comprende además un ácido o anhídrido carboxílico  $\alpha\beta$  etilénicamente insaturado, preferiblemente ácido acrílico o ácido metacrílico.

15 La mezcla de reacción puede comprender además uno o más monómeros etilénicamente insaturados. La mezcla de reacción puede comprender un monómero etilénicamente insaturado sustituido con arilo, tal como estireno.

20 La mezcla de reacción de compuestos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados se puede polimerizar para formar el látex acrílico usando iniciadores de radicales libres. Iniciadores de radicales libres que son hidrosolubles se usan comúnmente en composiciones de látex estabilizadas con emulsionante como uno o más de los iniciadores de radicales libres para la polimerización. Ejemplos de este tipo de iniciador incluyen iniciadores de tipo azoico tales como hidrato de 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamida]; dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] y dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida). Otros ejemplos de iniciadores de radicales libres  
25 hidrosolubles incluyen materiales tales como peróxido de hidrógeno o mezclas tales como peróxido de hidrógeno y benzoína o los iniciadores redox tales como la mezcla hidroperóxido de terc-butilo, ácido eritróico y complejos ferrosos. Se pueden usar iniciadores de persulfato liposolubles tales como persulfato amónico, persulfato sódico o persulfato potásico.

30 En algunas polimerizaciones, se pueden usar iniciadores que son solubles en la mezcla de monómeros o los llamados iniciadores liposolubles, tales como sustancias con funcionalidad peroxi o peroxiéster. Ejemplos típicos de iniciadores de radicales libres de este tipo incluyen perbenzoato de butilo terciario, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de butilo terciario, peróxido de di-terc-butilo y peracetato de butilo terciario. Otros materiales iniciadores liposolubles incluyen iniciadores de tipo azoico, ejemplos típicos son 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo); 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo).

35 La polimerización se puede llevar a cabo a temperaturas en el intervalo de entre 30°C y 99°C, preferiblemente en el intervalo de 50°C a 95°C y lo más preferiblemente en el intervalo de 75°C a 90°C. Típicamente, la temperatura se mantiene constante en todo el procedimiento de polimerización.

40 El procedimiento de formación del polímero de látex estabilizado con emulsionante se puede alcanzar de un número de modos. En todos los casos, el emulsionante se mezcla con agua y la mezcla se calienta hasta la temperatura de polimerización, como la primera parte del procedimiento. En algunos métodos de procesamiento todos los componentes de monómero se pueden mezclar con agua y emulsionante al principio del procedimiento y a continuación, cuando están a temperatura, los materiales iniciadores se pueden añadir a la mezcla de reacción bien continuamente o bien en porciones a lo largo de un período fijado. Un procedimiento alternativo es que toda la mezcla de monómeros y la mezcla de iniciadores se añadan a la mezcla de emulsionante y agua a lo largo de un período fijado a una velocidad constante. Otros métodos de procesamiento alternativos utilizan una combinación de estas técnicas, en tanto que una parte de la mezcla de monómeros o el iniciador (o ambos) se añade a la mezcla de emulsionante y agua al principio de la polimerización. La mezcla de monómeros y el iniciador restantes se añaden a continuación a la mezcla de reacción a lo largo de un período fijado mientras se mantiene una temperatura predeterminada. Se utiliza el método de procesamiento apropiado que proporciona un material de látex estable con las características deseadas, a partir de los componentes de reacción elegidos.

45 El término polímero, según se usa en la presente, se refiere a un homopolímero o copolímero a menos que se indique otra cosa. Por otra parte, el término copolímero se refiere a un polímero formado a partir de dos o más monómeros diferentes. Por ejemplo, el término copolímero, según se usa en la presente, se refiere a un polímero que se puede formar a partir de 2, 3, 4, 5 o más monómeros diferentes.

50 La composición de revestimiento se aplica como un revestimiento reparador para partes integrantes de latas para alimentos o bebidas. Un uso particularmente preferido es como un revestimiento reparador para un extremo de apertura fácil completa para latas para alimentos. Este componente extremo se reviste reparadoramente, después de la fabricación, normalmente mediante la pulverización sin aire del material sobre el exterior de la línea marcada.  
55 Otros usos como revestimientos reparadores incluyen el revestimiento de costuras y soldaduras, tales como costuras laterales para las que el revestimiento se puede aplicar a la zona mediante pulverización (sin aire o

conducida por aire) o revestimiento con rodillo. El revestimiento reparador también puede incluir la protección de zonas vulnerables en las que puede ser probable corrosión debido a un daño, incluyendo estas áreas salientes, rebordes y rebordes de fondo donde el revestimiento se puede aplicar mediante pulverización, un flujo de revestimiento con rodillo o revestimiento por inmersión.

5 Las composiciones de revestimiento pueden estar sustancialmente libres, pueden estar esencialmente libres y/o pueden estar completamente libres de bisfenol A y derivados o residuos del mismo, incluyendo bisfenol A ("BPA") y éter diglicidílico de bisfenol A ("BADGE"). Tales composiciones de revestimiento a veces se denominan "sin intención de BPA", debido a que el BPA, incluyendo derivados o residuos del mismo, no se añade intencionadamente pero puede estar presente en cantidades traza debido a impurezas o contaminación inevitable del entorno. Las composiciones de revestimiento también pueden estar sustancialmente libres y pueden estar esencialmente libres y/o pueden estar completamente libres de bisfenol F y derivados o residuos del mismo, incluyendo bisfenol F y éter diglicidílico de bisfenol F ("BFDGE"). El término "sustancialmente libre", según se usa en este contexto, significa que las composiciones de revestimiento contienen menos de 1.000 partes por millón (ppm), "esencialmente libre" significa menos de 100 ppm y "completamente libre" significa menos de 20 partes por billón (ppb) de cualquiera de los susodichos compuestos, derivados o residuos de los mismos.

La composición de revestimiento puede comprender además uno o más agentes humectantes tales como, por ejemplo, un agente humectante no silicónico.

La composición de revestimiento puede comprender además uno o más antiespumantes tales como, por ejemplo, un antiespumante silicónico.

La composición de revestimiento puede comprender además otros aditivos tales como, por ejemplo, uno o más componentes que sean alcoholes y uno o más componentes que sean éteres. La composición de revestimiento puede comprender además butilglicol.

Según un segundo aspecto, se proporciona una lata para alimentos o bebidas que comprende una superficie que tiene un revestimiento sobre al menos una porción de la misma, estando formado el revestimiento por una composición de revestimiento según el primer aspecto.

En particular, el segundo aspecto proporciona adecuadamente una lata para alimentos o bebidas que tiene una o más líneas marcadas, teniendo al menos una porción de la línea marcada o de cada línea marcada un revestimiento sobre ella, estando formado el revestimiento por una composición de revestimiento del primer aspecto.

Según un tercer aspecto, se proporciona un métodos para reparar una lata para alimentos o bebidas, comprendiendo el método revestir una porción de la lata para alimentos o bebidas con una composición de revestimiento según el primer aspecto.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para reparar una línea marcada en una lata para alimentos o bebidas, comprendiendo el método aplicar a la línea marcada una composición de revestimiento posreparación para una lata para alimentos o bebidas, comprendiendo la composición de revestimiento posreparación para una lata para alimentos o bebidas un material de látex acrílico.

El uso de una composición de revestimiento según el primer aspecto en la reparación de una lata para alimentos o bebidas mediante el revestimiento de una porción de la lata para alimentos o bebidas con una composición de revestimiento según el primer aspecto.

Ha sido encontrado sorprendentemente y ventajosamente por los presentes inventores que la composición de revestimiento proporciona un revestimiento muy transparente sin amarilleamiento perceptible del revestimiento. Esto es extremadamente ventajoso ya que la composición de revestimiento, que a menudo se usa para reparar una línea marcada, sustancialmente no es visible para el usuario final. Por lo tanto, según un aspecto adicional, se proporciona el uso de una composición de revestimiento según el primer aspecto para reducir el amarilleamiento.

Todas las características contenidas en la presente se pueden combinar con cualquiera de los aspectos anteriores y en cualquier combinación.

Para una mejor comprensión de la invención, y para mostrar cómo se pueden llevar a efecto las realizaciones de la misma, se hará ahora referencia, a modo de ejemplo, a los siguientes datos experimentales.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la invención.

Ejemplos de polímeros

Las emulsiones de látex de núcleo/envuelta se formaron como sigue.

Ejemplo de polímero de envuelta 1

Los ingredientes de este ejemplo de polímero de envuelta se presentan en la Tabla 1 posteriormente.

5

**Tabla 1**

Elemento nº	Componente	Partes (en peso)
1	Éter monometílico de propilenglicol	6,00
2	Butilglicol	11,88
3	Trigonox® 42S*	0,50
4	Butilglicol	3,00
5	Ácido metacrílico	11,25
6	Acrilato de etilo	6,25
7	Estireno	7,50
8	Butilglicol	1,00
9	Trigonox® 42S*	0,25
10	Butilglicol	1,50
11	Butilglicol	0,50
12	Agua desionizada	5,83
13	Dimetiletanolamina**	5,83
14	Agua desionizada	38,73

\* = Peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo

\*\* = la amina usada para neutralizar el polímero

10 Método de procesamiento

La polimerización se llevó a cabo usando un recipiente de reacción equipado con calentamiento, enfriamiento, agitación y un condensador de reflujo. Se aplicó al reactor un burbujeo de nitrógeno para proporcionar una atmósfera inerte, recipientes agitados para la mezclado y la adición de monómeros (un depósito para monómeros) e iniciadores de radicales libres (un depósito para iniciadores) estaban disponibles y conectados al recipiente de reacción mediante bombas que se podían usar para controlar la velocidad de adición. Los elementos 1 y 2 se añadieron al recipiente de reacción y se calentaron hasta 140°C. Mientras el recipiente se calentaba hasta la temperatura, los elementos 3 y 4 se mezclaron en el depósito para iniciadores y los elementos 5, 6 y 7 se mezclaron en el depósito para monómeros. Con el contenido del reactor mantenido a una temperatura de 139 a 140°C, el contenido del depósito para iniciadores y el depósito para monómeros se añadieron simultáneamente al reactor a una velocidad constante a lo largo de un período de 150 minutos. Después de terminar la adición, el contenido del reactor se mantuvo a de 139 a 140°C, a continuación se añadió el elemento 8 al reactor desde el depósito para monómeros como un lavado del conducto. Los elementos 9 y 10 se añadieron al depósito para iniciadores. Después de mantener el contenido del reactor a 139 - 140°C durante 30 minutos, se añadió al reactor 50% del contenido del depósito para iniciadores (elementos 9 y 10) tan rápidamente como fuera posible y la temperatura del reactor se mantuvo a de 139 a 140°C durante 30 minutos más. Se añadió a continuación el contenido restante del depósito para iniciadores y el elemento 11 se añadió al reactor a través del depósito para iniciadores como un lavado del conducto. El contenido del reactor se mantuvo a continuación a de 139 a 140°C durante 90 minutos más. A continuación, el contenido del reactor se enfrió hasta 98°C, se mezclaron los elementos 12 y 13 y la mezcla se añadió cuidadosamente al reactor a lo largo de un período de 15 minutos. Después de la mezclado a fondo del contenido del reactor, se añadió el elemento 14 para producir una solución translúcida o ligeramente turbia como un material que se enfrió hasta 25°C y se filtró listo para usar en una polimerización adicional.

El polímero obtenido mediante el ejemplo anterior tenía las siguientes características:

## ES 2 626 618 T3

contenido de sólidos	28,9% (180°C, 30 minutos 0,5 g)
viscosidad	0,504 Pa.s (504 centipoises) (viscosímetro Brookfield DVII pro husillo 3, 50 rpm a 25°C)
índice de acidez	69,6 (mg KOH/g sobre la muestra total)

Este Polímero de envuelta, a veces también denominado jabón, se puede usar en diversos sistemas de látex de núcleo/envuelta. Un ejemplo se detalla en la tabla 2.

### 5 Ejemplo de látex 1

**Tabla 2**

Elemento	Componente	Partes (en peso)
1	Ejemplo de polímero de envuelta 1 <sup>1</sup>	25,38
2	Agua desionizada	55,02
3	Estireno	6,80
4	Acrilato de etilo	9,54
5	Metacrilato de glicidilo	1,32
6	Trigonox® 21 <sup>2</sup>	0,18
7	Agua desionizada	1,68
8	Trigonox® 21 <sup>2</sup>	0,04
9	Trigonox® 21 <sup>2</sup>	0,04

<sup>1</sup> = el jabón formado a partir de los componentes de reacción de la Tabla 1, anteriormente

<sup>2</sup> = el iniciador de radicales = Peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo

### Método de procesamiento

- 10 Los elementos 1 y 2 se pusieron en un recipiente de reacción equipado con calentamiento, enfriamiento y un condensador de reflujo simple. El recipiente también se proveyó de un burbujeo de nitrógeno para mantener una atmósfera inerte y también se unieron depósitos de adición agitados que se podían emplear para añadir monómeros  $\alpha\beta$  insaturados e iniciador. La mezcla del recipiente de reacción se calentó hasta 85°C y se mantuvo a esa temperatura. Los elementos 3 a 6 se mezclaron en un depósito de adición agitado y a continuación se añadieron al
- 15 recipiente a lo largo de un período de 2 horas, mientras se mantenía la temperatura del contenido del recipiente a 85°C. Después de que se terminara la adición, el elemento 7 se añadió al recipiente a través del depósito de adición agitado como un lavado del conducto. El recipiente se mantuvo a 85°C durante 30 minutos y a continuación se añadió el elemento 8. El recipiente se mantuvo a la temperatura durante 1 hora adicional antes de que se añadiera el elemento 9 y a continuación el recipiente se mantuvo a 85°C durante 2 horas más. Finalmente, el contenido del
- 20 recipiente se enfrió hasta 40°C y se descargó con filtración antes del uso de este material, Ejemplo de látex 1, en la preparación de revestimientos.

Las características del látex producido en el Ejemplo de látex 1 se determinaron como sigue:

Contenido de sólidos	25,4% (110°C, 60 minutos 0,5 g)
Viscosidad	15 segundos (copa Ford 4 a 25°C)
Tamaño de partícula	167,4 nanómetros (valor promedio de Z, determinado con una muestra diluida usando la máquina Malvern Zetasizer Nano ZS)

- 25 El látex producido en este procedimiento es un ejemplo de una dispersión de látex de núcleo/envuelta, con una relación de componentes del núcleo a la envuelta de 73,3 / 26,7% en peso.

### Ejemplos de revestimientos

- 30 Los ejemplos de revestimientos 1 y 2 se formaron a partir de los componentes que se enumeran en la Tabla 3 a continuación.



**Tabla 3**

Componentes	Ejemplo de revestimiento 1	Ejemplo de revestimiento 2
AC-25381 <sup>1</sup>	75,9	
Ejemplo de látex 1 <sup>2</sup>		91
Agua desionizada	21,8	6,9
Solución de aditivo 1	1,6	1,6
Solución de aditivo 2	0,4	0,4
Solución de aditivo 3	0,3	0,3

<sup>1</sup> = Dispersión acrílica autorreticulante de copolímero dispersado fino, de núcleo-envuelta, acuosa, disponible comercialmente de Alberdingk Boley GMBH, Krefeld, Alemania  
<sup>2</sup> = Látex de núcleo-envuelta formado como anteriormente

Las soluciones de los aditivos se preparan como se describe a continuación en la Tabla 4:

5

**Tabla 4**

	Solución de aditivo 1	Solución de aditivo 2	Solución de aditivo 3
Byk-381 <sup>6</sup>	25		
Byk-028 <sup>7</sup>		50	
Tinopal® NFW liq <sup>8</sup>			10
Agua desionizada		50	90
Butilglicol	75		

<sup>6</sup> = Agente humectante no silicónico, disponible comercialmente de BYK-Chemie GmbH, Wesel, Alemania  
<sup>7</sup> = Antiespumante silicónico, disponible comercialmente de BYK-Chemie GmbH, Wesel, Alemania  
<sup>8</sup> = Tinopal® NFW Liq disponible comercialmente de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania

Cada solución de aditivo se elabora añadiendo los componentes en orden, como en la tabla 4, a un recipiente agitado con un mezclador de alta velocidad a 25 °C. Se continuó agitando durante 10 minutos después de completar la adición de los componentes.

10

Cada uno de los ejemplos de revestimientos se elaboró añadiendo los componentes en orden, como en la tabla 4, a un recipiente agitado con un mezclador de alta velocidad a 25°C. Se continuó agitando durante 10 minutos después de completar la adición de componentes.

15

Tras la mezcla, cada uno de los revestimientos estaba listo para ser utilizado.

**Aplicación y secado del revestimiento**

Los revestimientos de los ejemplos esbozados anteriormente se aplicaron a los extremos de apertura fácil de hojalata con apertura completa. Los extremos usados se revistieron con laca transparente o pigmentada en oro o blanco con marcas de impresión y no se han revestido reparadoramente.

20

Los revestimientos se aplicaron con una pistola de pulverización sin aire en una tira de 5 - 25 mm de ancho sobre la línea marcada en el extremo de fácil apertura.

25

Después de la aplicación de los revestimientos, los extremos de apertura fácil se secaron durante un minuto en un horno asistido con ventilador a una temperatura entre 100°C y 175°C como se esboza en la tabla 4 posteriormente. El procedimiento de secado produce una película curada del revestimiento sobre el extremo que se prueba, según se esboza en los detalles posteriormente, para demostrar el comportamiento del revestimiento protector aplicado a la línea marcada como una capa reparadora.

**Detalles de los métodos para probar los revestimientos**

30

Los comportamientos de los revestimientos se evalúan usando pruebas para burbujas, corrosión, rubor, adherencia y amarilleamiento. Detalles de cómo se realizan y evalúan estas pruebas se dan posteriormente.

Burbujas

5 Después de la aplicación y el curado, se evalúa la formación de burbujas. esto se hace al examinar la línea marcada con un microscopio observando particularmente burbujas y defectos que son atrapados dentro de la película o en el revestimiento. La evaluación se puntúa entre 0 y 5. El grado de puntuación 0 corresponde a que no se observan burbujas a lo largo de la línea marcada y el grado 5 corresponde a burbujas que cubren toda la línea marcada.

Corrosión

10 El comportamiento de corrosión se evalúa después de sumergir los extremos en solución de sulfato de cobre acidificada durante 5 minutos a temperatura ambiente.

La composición de la solución de sulfato de cobre acidificada es, en partes por peso:

Sulfato de cobre (hexahidratado)	200
Cloruro de sodio	15
Ácido clorhídrico concentrado	2
Agua	1000

15 La evaluación se puntúa entre 0 y 5. El grado 0 corresponde a una línea marcada exenta de corrosión sin depósito de cobre de la solución. El grado 5 corresponde a una línea marcada totalmente corroída la cual está completamente marcada con un depósito de cobre.

Rubor

20 Para determinar la resistencia, los extremos revestidos se esterilizan en un autoclave durante 1 hora a 130°C en agua y se observa la película. Son posibles algunos fenómenos: pérdida de adherencia, corrosión y rubor. El rubor es una coloración blanca de la película provocada por la penetración y el atrapamiento de agua.

25 En la evaluación de los ejemplos de revestimiento en la tabla 5 que se presenta posteriormente, la evaluación del rubor corresponde a la esterilización en fase líquida (completamente sumergido en la solución) y fase vapor en agua durante 1 hora a 130°C.

En la evaluación de los ejemplos de revestimiento en la tabla 6 que se presenta posteriormente, la evaluación del rubor corresponde a la esterilización en fase líquida (completamente sumergido en la solución) en agua con 1% de detergente de arilsulfosuccinato durante 1 hora a 130°C.

30 El procedimiento industrial para el procesamiento o la esterilización de latas que contienen diversos productos alimenticios a menudo usa agua que está tratada con detergentes tales como arilsulfosuccinatos. En algunos casos, el procedimiento industrial también puede usar una solución al 1% de Teepol en agua. De ahí que esta prueba tenga una particular importancia para el uso industrial de los revestimientos que se están evaluando.

35 Después de la esterilización, la apariencia de la película se puntúa entre 0 y 5. El grado 0 corresponde a una perfecta apariencia de la película sin ataque discernible. El grado 5 corresponde a un ataque completo de la película a través de toda la línea marcada.

Adherencia

40 También se comprobó la adherencia de la película después de la esterilización en agua o en agua con 1% de Teepol durante 1 hora a 130°C. El revestimiento se raya y se comprueba la retirada con cinta (cinta tipo 610 de 3M). El grado 0 corresponde a buena adherencia son retirada del revestimiento y el grado 5 a una pérdida completa de adherencia según se observa por la retirada completa del revestimiento con la cinta.

Amarilleamiento

45 Para comprobar el amarilleamiento, el revestimiento se aplica sobre extremos que están revestidos con esmalte blanco y esterilizados en agua o en agua con 1% de Teepol durante 1 hora a 130°C. El grado 0 corresponde a ausencia de amarilleamiento y el grado 5 a un alto nivel de amarilleamiento.

Resultados de probar ejemplos de revestimiento

El producto estándar y los ejemplos de revestimiento se prepararon, se aplicaron y se secaron como se esboza en las descripciones precedentes. A continuación, los extremos revestidos obtenidos se probaron no más tarde de 3 horas después de la terminación del procedimiento de secado. Los resultados de la prueba y la evaluación de los extremos se recopilaron en las Tablas 5, 6, 7, y 8 a continuación.

5

**Tabla 5: Resultados del amarilleamiento en agua**

	Temperatura de curado de la película	Amarilleamiento
Estándar de PPG (producto al disolvente basado en epoxi) <sup>1</sup>	125°C	1
	150°C	1
	175°C	2
Ejemplo de revestimiento 1	125°C	0
	150°C	0
	175°C	0
Ejemplo de revestimiento 2	125°C	0
	150°C	0
	175°C	0

<sup>1</sup> = Mezcla PPG 2982-803/A + PPG 2982-804/A 1:1

**Tabla 6: Resultados en agua**

	Temperatura de curado de la película	Corrosión	Rubor en fase líquida	Rubor en fase vapor	Adherencia tras la esterilización
Estándar de PPG (producto al disolvente basado en epoxi) <sup>1</sup>	175°C	0	0	0	0
Ejemplo de revestimiento 2	175°C	0	0	0	0

<sup>1</sup> = Mezcla PPG 2982-803/A + PPG 2982-804/A 1:1

10

Según se muestra en la Tabla 6, los comportamientos de los productos son excelentes. Por lo tanto, según se muestra en la Tabla 6, el revestimiento del ejemplo 2 de acuerdo con la invención se comporta muy bien.

15

En todos los ejemplos de acuerdo con la invención, la película es transparente y es incolora, como se indica por una puntuación de 0 en la prueba de amarilleamiento, mientras que se sabe que el estándar es ligeramente amarillento, según se indica por una puntuación de 1 y 2 en la prueba de amarilleamiento, dando la reparación alguna visibilidad. De ahí, que los revestimientos de la invención ofrezcan otra ventaja deseable sobre el producto estándar comercial actual, particularmente cuando los extremos se revisten previamente con un revestimiento blanco pigmentado o una laca incolora.

20

Además, los revestimientos de acuerdo con la invención están exentos de BPA, lo cual resulta particularmente ventajoso.

**Tabla 7: Resultados de amarilleamiento en Teepol**

	Temperatura de curado de la película	Amarilleamiento
Estándar de PPG (producto al disolvente basado en epoxi) <sup>1</sup>	125°C	1
	150°C	1
	175°C	2
Ejemplo de revestimiento 1	125°C	0
	150°C	0

	Temperatura de curado de la película	Amarilleamiento
	175°C	0
Ejemplo de revestimiento 2	125°C	0
	150°C	0
	175°C	0

**Tabla 8: Resultados en Teepol**

	Temperatura de curado de la película	Corrosión	Rubor en fase líquida	Rubor en fase vapor	Adherencia tras la esterilización
Estándar de PPG (producto al disolvente basado en epoxi) <sup>1</sup>	175°C	0	0	0	0
Ejemplo de revestimiento 2	175°C	0	0	0	0

5 Las Tablas 7 y 8 describen los resultados tras la esterilización en agua con 1% de teepol (dodecilsulfonato sódico, detergente) durante 1 h a 130°C.

10 De nuevo, se puede observar que los resultados referentes al amarilleamiento son mejores en los revestimientos de acuerdo con la invención. Además, según se muestra en la Tabla 8, el revestimiento se comporta excepcionalmente bien en comparación con el estándar en todas las demás áreas. Así, en resumen, se puede observar de los ejemplos anteriores que una composición de revestimiento elaborada según la presente invención se comporta muy bien y muestra mejoras en cuanto al amarilleamiento. Además, según se ha discutido anteriormente, los revestimientos de acuerdo con la invención no contienen PBA, lo cual resulta particularmente ventajoso.

15 Además, un revestimiento de acuerdo con la presente invención proporciona un revestimiento al agua con menor contenido orgánico volátil (VOC), que no necesita ser almacenado (o envejecido) para producir el comportamiento de protección deseado y produce menos amarilleamiento en comparación con el producto estándar comercial actual. Por otra parte, se puede observar a partir de los ejemplos presentados que en común con el producto estándar comercial actual, la composición de revestimiento elaborada según la presente invención proporciona un  
 20 revestimiento que se puede aplicar con un equipo de pulverización sin aire y proporciona una protección suficiente para resistir la corrosión a la línea marcada de metal expuesto a la que se ha aplicado para la reparación.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una lata para alimentos o bebidas que tiene una o más líneas marcadas, teniendo al menos una porción de la línea marcada o de cada línea marcada un revestimiento sobre ella, estando formado el revestimiento por una composición de revestimiento que comprende un material de látex acrílico.
- 10 2. Un método para reparar una línea marcada en una lata para alimentos o bebidas, comprendiendo el método aplicar a la línea marcada una composición de revestimiento posreparación para una lata para alimentos o bebidas, comprendiendo la composición de revestimiento posreparación para una lata para alimentos o bebidas un material de látex acrílico.
- 15 3. Una lata o un método según cualquier reivindicación precedente, en donde el material de látex acrílico comprende una emulsión acuosa de uno o más polímeros acrílicos.
- 20 4. Una lata o un método según cualquier reivindicación precedente, en donde el material de látex acrílico comprende una dispersión acuosa de un material acrílico en una disposición de núcleo/envuelta.
- 25 5. Una lata o un método según la reivindicación 4, en donde el núcleo está formado por una mezcla de núcleo y la envuelta está formada por una mezcla de envuelta, y en donde la relación de la mezcla de núcleo (monómeros e iniciador) a la mezcla de envuelta (monómeros e iniciador) está típicamente entre 20:80 y 90:10 en peso.
- 30 6. Una lata o un método según cualquier reivindicación precedente, en donde el material de látex comprende una dispersión acuosa de un material acrílico con grupos funcionales reactivos y estabilizada con un emulsionante o material tensioactivo.
7. Una lata o un método según cualquier reivindicación precedente, en donde la lata es una lata metálica.
8. Una lata según la reivindicación 1, en donde la composición de revestimiento contiene menos de 1000 partes por millón de bisfenol A y derivados o residuos del mismo.
9. Un método según la reivindicación 2, en donde la composición de revestimiento contiene menos de 1000 partes por millón de bisfenol A y derivados o residuos del mismo.