

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 271**

51 Int. Cl.:

C09D 151/00 (2006.01)

C09D 143/02 (2006.01)

C08F 265/02 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C08F 275/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.07.2014 PCT/US2014/046069**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015 WO15006522**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2014 E 14744717 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017 EP 3019567**

54 Título: **Composiciones de revestimiento con adherencia mejorada a recipientes**

30 Prioridad:

11.07.2013 US 201313939222

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

20.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SINGER, DEBRA L. y
DUDIK, JOHN M.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 633 271 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 con adherencia mejorada a recipientes

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones que son útiles para revestir recipientes de diversos tipos tales como recipientes de alimentos y bebidas.

10 Antecedentes de la invención

Se ha usado una amplia variedad de revestimientos para revestir las superficies de recipientes de alimentos y bebidas. Por ejemplo, las latas de metal se revisten a veces usando operaciones de revestimiento de serpentines o revestimiento de láminas, es decir, un plano o serpentín o lámina de un sustrato adecuado, por ejemplo, acero o aluminio se reviste con una composición adecuada y se cura. El sustrato revestido se conforma a continuación en el cuerpo de la lata o la tapa de la lata. Como alternativa, la composición de revestimiento puede aplicarse, por ejemplo, mediante pulverización, inmersión y revestimiento con rodillo, a la lata formada y a continuación curarse. Los revestimientos para recipientes de comida y bebida deben ser preferentemente capaces de aplicarse a gran velocidad al sustrato y proporcionar las propiedades necesarias cuando se cura para rendir en un uso final exigente. Por ejemplo, el revestimiento debe ser seguro para entrar en contacto con los alimentos y tener una adherencia excelente al sustrato.

Muchas de las composiciones de revestimiento para recipientes de alimentos y bebidas están basadas en resinas epoxi que son los éteres de poliglicidilo de bisfenol A. El bisfenol A en revestimientos para envasado bien como bisfenol A de por sí (BPA) o derivados del mismo, tales como éteres de diglicidilo de bisfenol A (BADGE), resinas epoxi novolak y polioles preparados con bisfenol A y bisfenol F son problemáticos. Aunque el conjunto de evidencia científica disponible hasta la fecha indica que las pequeñas cantidades traza de BPA o BADGE que podrían liberarse de los revestimientos existentes no constituyen un riesgo para la salud de los seres humanos, algunas personas perciben, sin embargo, que estos compuestos son perjudiciales para la salud de los seres humanos. Por consiguiente, existe un fuerte deseo de eliminar estos compuestos de los revestimientos para recipientes de alimentos y bebidas. En consecuencia, se desean de este modo composiciones de revestimiento para envasado destinadas a envases de alimentos y bebidas que no contengan cantidades extraíbles de BPA, BADGE u otros derivados de BPA y sin embargo tengan excelentes propiedades tales como excelente adherencia al sustrato.

35 Sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición de revestimiento acuosa que comprende:

(A) una dispersión de polímero acuosa que comprende un polímero formador de película en forma de partículas de polímero dispersadas que comprenden una fase polimérica P_1 y una fase polimérica distinta P_2 ; la dispersión de polímeros se obtiene mediante polimerización por radicales libres en emulsión acuosa que comprende las siguientes etapas:

(i) polimerizar en un medio no acuoso una primera carga monomérica M_1 que comprende una mezcla de monómeros polimerizables etilénicamente insaturados que contiene un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo ácido carboxílico y un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo de ácido fosforoso para formar la fase polimérica P_1 ;

(ii) dispersar P_1 en un medio acuoso y

(iii) polimerizar una segunda carga monomérica M_2 en presencia de P_1 que comprende una mezcla de monómeros polimerizables etilénicamente insaturados distinta de M_1 y que contiene un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo 1,2-epoxi para formar la fase P_2 ;

(B) un agente de curado reactivo con el polímero formador de película.

La presente invención también proporciona una lata de alimentos revestida al menos en parte con un revestimiento depositado a partir de la composición de revestimiento acuosa descrita anteriormente.

Descripción detallada

Tal como se usa en el presente documento, salvo que expresamente se indique lo contrario, todos los números tales como aquellos que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes pueden leerse como si estuviesen precedidos de la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece expresamente. Además, cabe señalar que los términos en plural y/o frases incluyen sus equivalentes en singular y viceversa. Por ejemplo, "un" polímero, "un" reticulante, y cualquier otro componente se refiere a uno o más de estos componentes.

Cuando se refiere a cualquier intervalo numérico de valores, tales intervalos se entiende que incluyen todos y cada

uno de los números y/o fracción entre el intervalo mínimo y máximo mencionado.

Tal como se usa en el presente documento, el término "polímero" se refiere en un sentido amplio a oligómeros y ambos homopolímeros y copolímeros. El término "resina" se usa indistintamente con "polímero".

5 Los términos "acrílico" y "acrilato" se utilizan de forma indistinta (salvo que de hacerlo se alterase el significado previsto) e incluyen ácidos acrílicos, anhídridos, y derivados del mismo, tales como sus ésteres de alquilo C₁-C₅, ácidos acrílicos sustituidos con alquilo inferior, por ejemplo, ácidos acrílicos sustituidos con C₁-C₂, tal como ácido metacrílico, ácido etacrílico, etc., y sus ésteres de alquilo C₁-C₄, salvo que se indique claramente lo contrario. Los términos "(met)acrílico" o "(met)acrilato" están previstos para cubrir las formas tanto acrílico/acrilato como metacrílico/metacrilato del material indicado, por ejemplo, un monómero de (met)acrilato. El término "polímero de (met)acrílico" se refiere a los polímeros preparados a partir de uno o más monómeros (met)acrílicos.

15 El término "ácido" incluye sales ácidas.

El término "alimentos" incluye tanto alimentos como bebidas.

20 Tal como se usa en el presente documento, los pesos moleculares se determinan mediante cromatografía por permeación de gel usando un patrón de poliestireno. Salvo que se indique lo contrario, los pesos moleculares están basados en un peso medio.

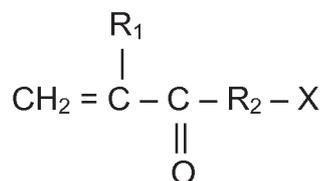
El peso molecular en peso de P₁ es aproximadamente de 5.000 a 25.000.

25 La composición monomérica de M1 comprende un ácido carboxílico polimerizable etilénicamente insaturado y un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo de ácido fosforoso.

30 Ejemplos de monómeros de ácido carboxílico polimerizables etilénicamente insaturados son el ácido acrílico y metacrílico con preferencia por el ácido acrílico. Estos monómeros están presentes habitualmente en cantidades de aproximadamente del 15 al 60 por ciento en peso basándose en el peso monomérico total de M1 y el polímero resultante puede ser parcialmente neutralizado con una base para formar la sal amina y ayudar en la dispersión de las partículas de polímeros.

35 Ejemplos de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados que pueden estar presentes en M1 son monómeros aromáticos de vinilo tales como estireno y tolueno de vinilo y ésteres de alquilo inferior de ácido acrílico y metacrílico, es decir, aquellos que tienen de 1 a 4, tal como de 1 a 2 átomos de carbono en el grupo alquilo. Entre los ejemplos se incluye metacrilato de metilo, acrilato de etilo y metacrilato de butilo. Estos monómeros están presentes habitualmente en cantidades de al menos el 20 por ciento, tal como del 20 al 83 por ciento en peso basándose en el peso monomérico total en M1.

40 Los monómeros etilénicamente insaturados que contienen un grupo de ácido fosforoso proporcionan una adherencia en húmedo aumentada del revestimiento resultante al sustrato. Ejemplos de tales monómeros son los de la estructura:



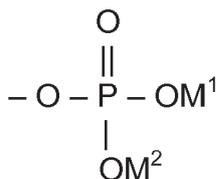
45 en la que R₁ representa hidrógeno o metilo; R₂ representa un grupo un grupo polioialquileno y X representa un grupo de ácido fosfórico.

50 Específicamente, R₂ puede tener la siguiente estructura:



55 en la que n es un número entero de 2 a 4, tal como 2-3 y m es de 2 a 40. Preferentemente, n = 2 y m = 2 a 8.

X puede tener la siguiente estructura:



en la que M^1 y M^2 cada uno independientemente representa hidrógeno o un catión.

5

Ejemplos de tales monómeros son aquellos disponibles en el Mercado de Rhodia como Sipomer PAM-100, Sipomer PAM-200 y Sipomer PAM-300. PAM-100, $R_1 = \text{metilo}$, $n = 2$ y $m = 7$, se prefiere particularmente. Estos monómeros están presentes habitualmente en cantidades aproximadamente del 2 al 20 por ciento en peso basándose en el peso monomérico total en $M1$.

10

La composición de monómero de $M2$ es similar a la de $M1$, sin embargo, no hay monómeros de ácido carboxílico etilénicamente insaturados en $M2$ ni monómeros etilénicamente insaturados que contienen un grupo de ácido fosforoso. Además, los monómeros de ácido $M2$ incluyen un monómero etilénicamente insaturado que comprende un grupo 1,2-epoxi y puede incluir un monómero multi-etilénicamente insaturado. Específicamente, $M2$ puede comprender uno o más monómeros aromáticos de vinilo tales como estireno o tolueno de vinilo y/o uno o más (met)acrilatos de alquilo que tienen de 4 a 8 átomos de carbono en el grupo de alquilo tal como metacrilato de butilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo. Estos monómeros están presentes habitualmente en cantidades del 80 al 99 por ciento en peso basándose en el peso monomérico total de $M2$.

15

20

Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados que contienen un grupo 1,2-epoxi son acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo. Estos monómeros proporcionan propiedades de resistencia mejoradas tales como resistencia a los ácidos y a los disolventes al revestimiento resultante y están presentes habitualmente en cantidades del 1 al 20 por ciento en peso basándose en el peso monomérico total de $M2$.

25

$M2$ puede contener opcionalmente un monómero multi-etilénicamente insaturado tal como un diacrilato o un dimetacrilato de un diol que contiene de 2 a 10 átomos de carbono. Entre los ejemplos se incluye diacrilato de butanodiol y diacrilato de hexanodiol. Cuando están presentes, estos monómeros están presentes normalmente en cantidades no superiores al 10 por ciento en peso basándose en el peso monomérico total de $M2$.

30

El polímero formador de película tiene habitualmente un peso molecular medio en peso superior a 10.000, tal como de 10.000 a 1.000.000.

35

Las partículas de polímero en la dispersión de polímeros aglutinante tienen habitualmente una superficie de tamaño de partícula de polímero media en el intervalo de 50 a 1000 nm, tal como de 100 a 300 nm, mediante técnicas de dispersión lumínica.

40

Las dispersiones de polímeros acuosas de la invención están preparadas mediante polimerización por radicales libres de la carga monomérica $M1$ en un medio no acuoso, tal como mediante polimerización de solución en disolvente orgánico en presencia de al menos un iniciador de polimerización por radicales libres.

45

El polímero P_1 se dispersa a continuación en un medio acuoso, habitualmente mediante la neutralización al menos parcial de los grupos de ácido carboxílico en el polímero con una base tal como una amina de peso molecular bajo tal como etanolamina de dimetilo. El iniciador de radicales libres es habitualmente soluble en la mezcla polimerizable. Entre los ejemplos se incluyen compuestos azoicos y peróxidos. Normalmente, el monómero $M1$ y el iniciador de radicales libres se añaden de forma concurrente y continua a un disolvente orgánico de reflujo y se continúa la polimerización hasta que se completa.

50

Después de que el polímero P_1 se ha dispersado en un medio acuoso, se lleva a cabo una polimerización en emulsión de la carga monomérica $M2$ en la dispersión resultante del polímero P_1 . Esto forma una dispersión de polímeros acuosa cuyas partículas de polímero contienen tanto una fase polimérica P_1 y una fase polimérica P_2 . La relación de peso de P_1 a P_2 es de 1:2 a 1:5.

55

El medio de polimerización acuoso puede contener un disolvente orgánico miscible en agua en cantidades de hasta el 25 por ciento en peso basándose en el peso total del medio de polimerización acuoso.

60

Iniciadores de la polimerización por radicales libres adecuados son aquellos capaces de desencadenar una polimerización por radicales libres en emulsión acuosa. Pueden incluir ambos peróxidos, por ejemplo, peroxodisulfatos de metal alcalino y compuestos azoicos. Como iniciadores de polimerización se utilizan habitualmente los denominados iniciadores redox, que se componen de al menos un agente reductor orgánico y al menos un peróxido y/o hidroperóxido, por ejemplo, hidroperóxido de terc-butilo con compuestos de azufre, por ejemplo, la sal de sodio de ácido hidroximetanosulfónico, sulfito de sodio, disulfito de sodio, tiosulfato de sodio o

aducto de bisulfito de acetona o peróxido de hidrógeno con ácido ascórbico o benzoína. La cantidad de los sistemas de iniciadores de radicales libres utilizados, basándose en la cantidad total de los monómeros M1+M2 que deben polimerizarse, es preferentemente del 0,1 al 2 % en peso.

- 5 Normalmente, el pH de la dispersión se ajusta a un intervalo de 6 a 10 mediante adición de una base, por ejemplo, hidróxidos de metal alcalinos, hidróxidos de metal alcalinotérreo o aminas no volátiles, aminas volátiles e hidróxido de amonio.

10 Mediante la ruta de la polimerización en emulsión es posible obtener dispersiones con contenidos en sólidos del 20 al 50 % en peso.

15 Las dispersiones de polímeros acuosas de la invención son sistemas líquidos estables. Estos forman películas, y pueden por tanto, utilizarse como aglutinantes para composiciones de revestimiento pigmentado o no pigmentado. Ejemplos de tales composiciones de revestimiento son aquellas que se usan para revestir recipientes tales como latas de alimentos.

Las composiciones de revestimiento para revestimientos de recipientes se formulan habitualmente con un agente de curado que es reactivo con los grupos funcionales del polímero formador de película.

20 Agentes de curado habituales son resinas fenólicas o resinas de fenol-formaldehído y resinas amínicas o resinas de triazina-formaldehído. Las resinas de fenol-formaldehído son preferentemente del tipo resol. Ejemplos de fenoles adecuados son el propio fenol, butilfenol, xilenol y cresol. Se utilizan frecuentemente las resinas de cresol-formaldehído, habitualmente eterificadas con butanol. Para la química de preparación de resinas fenólicas, se hace referencia a "The Chemistry and Application of phenolic Resins or phenoplasts", Vol. V, Parte I, editado por el Dr. Oldring; John Wiley & Sons/Cita Technology Limited, Londres, 1997. Los ejemplos de resinas fenólicas disponibles en el mercado son PHENODUR® PR285 y BR612 y aquellas resinas vendidas con la marca comercial BAKELITE®, habitualmente BAKELITE 6581 LB.

30 Los ejemplos de resinas amínicas son las formadas por reacción de una triazina tal como melamina o benzoguanina con formaldehído. Preferentemente, estos condensados se suelen eterificar con metanol, etanol, y butanol incluyendo mezclas de los mismos. Para la preparación química y uso de las resinas amínicas, véase "The Chemistry and Applications of Amino Crosslinking Agents or Aminoplast", Vol. V, Parte II, página 21 ff., editado por el Dr. Oldring; John Wiley & Sons/Cita Technology Limited, Londres, 1998. Estas resinas están disponibles en el mercado con la marca comercial MAPRE-NAL® tal como MAPRENAL MF980 y con la marca comercial CYMEL® tal como CYMEL 303 y CYMEL 1128, disponibles de Cytec Industries.

40 Normalmente, el polímero formador de película se usa en cantidades del 60 al 98, tal como del 70 al 98 por ciento en peso, y el agente reticulante en cantidades del 2 al 40, tal como del 2 al 30 por ciento en peso, basándose los porcentajes en peso en el peso de sólidos de resina total en la composición de revestimiento.

45 La composición de revestimiento contiene un diluyente, tal como agua, o una mezcla de agua y disolvente orgánico. El disolvente orgánico se selecciona de forma que tenga volatilidad suficiente para evaporarse esencialmente totalmente de la composición de revestimiento durante el proceso de curado tal como calentando de 175-205 °C, durante aproximadamente de 5 a 15 minutos. Los ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son hidrocarburos alifáticos tales como aguarrás mineral y nafta VM&P de alto punto de fusión; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, sileno y nafta disolvente 100, 150, 200 y similares; alcoholes, por ejemplo, etanol, n- propanol, isopropanol, n-butanol y similares; cetonas, tales como acetona, ciclohexanona, metil isobutil cetona y similares; ésteres, tales como acetato de etilo, acetato de butilo, y similares; glicoles tales como butilglicol, éteres de glicol tal como metoxipropanol y etilenglicol monometil éter y etilenglicol monobutil éter y similares. También se pueden utilizar mezclas de varios disolventes orgánicos.

50 Pueden incluirse resinas adyuvantes tales como polioles de poliéster, polioles de poliéter y polioles de poliuretano en las composiciones de revestimiento para maximizar ciertas propiedades del revestimiento resultante. Cuando está presente, la resina adyuvante se utiliza en cantidades de hasta el 50, normalmente el 2-50 por ciento en peso basándose en el peso de los sólidos de resina de la composición de revestimiento.

60 Otro ingrediente opcional que está presente habitualmente en la composición de revestimiento es un catalizador para aumentar la velocidad de curado o reticulación de las composiciones de revestimiento. Puede usarse un catalizador ácido general y está presente habitualmente en cantidades de aproximadamente 0,05 a 5 por ciento en peso. Ejemplos de catalizador adecuado son ácido dodecibencensulfónico, ácido metanosulfónico, ácido para-toluensulfónico, ácido dionil naftaleno disulfónico y ácido fenilfosfónico. Se ha encontrado que la cantidad de catalizador ácido en las composiciones de revestimiento de la invención es inferior a lo que se esperaría normalmente debido a la presencia del producto de reacción del ácido fosforoso con el éter de poliglicidilo de dimetanol ciclohexano. Este producto de reacción es ácido y contribuye al curado de la composición de recubrimiento.

65

También puede utilizarse un lubricante que facilita la fabricación de recipientes metálicos impartiendo lubricidad a las láminas de un sustrato de metal revestido usado en la formación de recipientes. Ejemplos de lubricantes incluye cerca carnauba y lubricantes del tipo polietileno. Si se usa, el lubricante está preferentemente presente en las composiciones de revestimiento de al menos el 0,1 por ciento en peso basándose en el peso de sólidos de resina en la composición de revestimiento.

Otro ingrediente opcional útil es un pigmento tal como dióxido de titanio. Si se usa, el pigmento está presente en las composiciones de revestimiento en cantidades no superiores al 70 por ciento en peso, preferentemente no superiores al 40 por ciento en peso basándose en el peso total de sólidos en la composición de revestimiento.

Pueden incluirse tensioactivos en la composición de revestimiento para ayudar en el flujo y humedad del sustrato. Entre los ejemplos de tensioactivos adecuados se incluye, pero sin limitación, poliéter de nonilfenol y sales. Si se usa, el tensioactivo está presente en cantidades del al menos el 0,01 por ciento y no superiores al 10 por ciento basándose en el peso de sólidos de resina en la composición de revestimiento.

En determinadas realizaciones, las composiciones utilizadas en la práctica de la invención están sustancialmente exentas, pueden estar esencialmente exentas y pueden estar completamente exentas de bisfenol A y derivados o residuos de los mismos, incluyendo bisfenol A diglicidil éter ("BADGE"). Dichas composiciones a veces se denominan como "BPA no intencionados" porque el BPA, incluyendo los derivados o residuos de los mismos, no se han añadido intencionadamente, pero pueden estar presentes en cantidades traza debido a una contaminación inevitable procedente del entorno. Las composiciones también pueden estar sustancialmente exentas y pueden estar esencialmente exentas y pueden estar completamente exentas de bisfenol F y derivados o residuos de los mismos, incluyendo bisfenol F y bisfenol F diglicidil éter ("BPFGE"). La expresión "sustancialmente exento" tal como se usa en el presente contexto significa que las composiciones contienen menos de 1000 partes por millón (ppm), "esencialmente exento" significa menos de 100 ppm y "completamente exento" significa menos de 20 partes por billón (ppb) de cualquiera de los compuestos, derivados o residuos de los mismos citados anteriormente.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden aplicarse a recipientes de toda clase y se adaptan particularmente bien para su uso en latas de alimentos y bebidas (por ejemplo, latas de dos piezas, latas de tres piezas, etc.). Además de recipientes de alimentos y bebidas, las composiciones de revestimiento pueden aplicarse a recipientes para aplicaciones con aerosol como desodorantes o aerosol para el cabello.

Las latas de dos piezas se fabrican juntando un cuerpo de la lata (habitualmente un cuerpo de metal embutido) con una tapa de la lata (habitualmente una tapa de metal embutida). Los revestimientos de la presente invención son adecuados por su uso en situaciones que entran en contacto con alimentos y bebidas y pueden usarse en el interior o exterior de tales latas. Son adecuados para la aplicación con pulverización, revestimientos de líquidos, revestimientos de lavado, revestimientos de láminas, revestimientos sobre barniz y revestimientos de costura lateral.

El revestimiento por pulverización incluye la introducción de la composición de revestimiento en el interior o exterior de un recipiente de envasado preformado. Los recipientes típicos de envasado preformados adecuados para el revestimiento con pulverización incluyen latas de alimentos, cerveza y recipientes de bebidas y similares. El recipiente preformado por pulverización se somete a continuación a calentamiento para retirar los disolventes residuales y endurecer el revestimiento.

Un revestimiento de serpentines se describe como el revestimiento, habitualmente mediante una aplicación de revestimiento con rodillos, de un metal compuesto con serpentín continuo (por ejemplo, acero o aluminio). Una vez revestido, el revestimiento de serpentines se somete a un ciclo de curado térmico corto, ultravioleta y/o electromagnético, para endurecer (por ejemplo, secar y curar) el revestimiento. Los revestimientos de serpentines proporcionan sustratos de metal revestidos (por ejemplo, acero y/o aluminio) que pueden fabricarse en artículos conformados, tales como latas de alimentos embutidos de dos piezas, latas de alimentos de tres piezas, tapas de latas de alimentos, latas embutidas y planchadas, tapas de latas de bebidas y similares.

Un revestimiento de lavado se describe comercialmente como el revestimiento del exterior de latas de dos piezas embutidas y planchadas ("D&I") con una fina capa de revestimiento protector. El exterior de estas latas D&I se revisten por lavado pasando las latas D&I preformadas de dos piezas bajo una cortina de una composición de revestimiento. Las latas se invierten, es decir, la tapa abierta de la lata está en la posición "hacia abajo" cuando pasa a través de la cortina. Esta cortina de composición de revestimiento toma una apariencia "similar a una cascada". Una vez que estas latas pasan bajo esta cortina de composición de revestimiento, el material de revestimiento líquido reviste de forma eficaz el exterior de cada lata. El exceso de revestimiento se retira a través del uso de una "cuchilla de aire". Una vez que la cantidad deseada de revestimiento se aplica al exterior de cada lata, cada lata se hace pasar a través de un horno de curado térmico, ultravioleta, y/o electromagnético para endurecer (por ejemplo, secar y curar) el revestimiento. El tiempo de residencia de la lata revestido dentro de los límites del horno de curado es normalmente de 1 minuto a 5 minutos. La temperatura de curado dentro de este horno variará normalmente de 150 °C a 220 °C.

Un revestimiento de lámina se describe como el revestimiento de piezas separadas de varios materiales (por

ejemplo, acero o aluminio) que se han pre-cortado en "láminas" cuadradas o rectangulares. Las dimensiones típicas de estas láminas son aproximadamente un metro cuadrado. Una vez revestidas, cada lámina se cura. Una vez endurecidas (por ejemplo, secadas y curadas), las láminas del sustrato curado se recogen y se preparan para la fabricación posterior. Los revestimientos de lámina proporcionan un sustrato de metal revestido (por ejemplo, acero o aluminio) que puede fabricarse de forma exitosa en artículos formados, tales como latas de alimentos embutidos de dos piezas, latas de alimentos de tres piezas, tapas de latas de alimentos, latas embutidas y planchadas, tapas de latas de bebidas y similares.

Un revestimiento de costura lateral se describe como la aplicación por pulverización de un revestimiento líquido sobre el área soldada de latas de alimentos de tres piezas formadas. Cuando las latas de alimentos de tres piezas se están preparando, se forma una pieza rectangular de sustrato revestido en un cilindro. La formación del cilindro se suministra de forma permanente debido a la soldadura de cada lado del rectángulo a través de la soldadura térmica. Una vez soldado, cada lata requiere normalmente una capa de recubrimiento líquido, que protege la "soldadura" expuesta de la corrosión posterior u otros efectos al producto alimenticio contenido. Los revestimientos líquidos que tienen este papel se denominan "tiras de costura lateral". Las tiras de costura lateral típicas se aplican por pulverización y se curan rápidamente a través del calor residual de la operación de soldadura además de un pequeño horno térmico, ultravioleta, y/o electromagnético.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ayudar en la comprensión de la presente invención y no se interpretan como limitantes del alcance de la misma. Salvo que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

Ejemplo A

Se añadieron un total de 156 gramos de Dowanol PM y 309 gramos de Butil cellosolve a un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 5 litros equipado con un agitador, condensador de reflujo de agua enfriada, dos embudos de adición y un termopar. Los contenidos se agitaron y purgaron de aire y se inició un ligero flujo positivo de gas nitrógeno. Los contenidos del matraz se calentaron a aproximadamente 120 °C, momento en el cual empezaron a calentarse a reflujo ligeramente. Se mezclaron juntos un total de 279 gramos de ácido metacrílico, 110,5 gramos de acrilato de etilo, 195 gramos de estireno y 65 gramos de Sipomer PAM-200 y se colocaron en uno de los embudos de adición. Se diluyeron un total de 31,2 gramos de peroxoato de t-Butilo con 124,9 gramos de Butil cellosolve y se colocaron en el segundo embudo de adición. Esto es el iniciador para la reacción.

Los contenidos del embudo iniciador se añadieron lentamente al reactor a una velocidad uniforme durante más de 180 minutos. Cinco minutos después del inicio del suministro iniciador, los contenidos del embudo de monómeros se añadieron al matraz durante más de 150 minutos. La temperatura de la reacción se mantuvo a 120 °C durante las adiciones.

Después de completarse las dos adiciones, se añadió otra alícuota de peroxoato de t-Butilo diluida con Butil cellosolve a los contenidos de la reacción durante más de 30 minutos. La reacción se mantuvo entonces a 120 °C durante una hora. Los contenidos del reactor se enfriaron a continuación a 80 °C y se añadieron 144 gramos de edimetiletanol amina al reactor seguido por la adición de 1741 gramos de agua desionizada.

Los contenidos del matraz se enfriaron a continuación a 50 °C y se vertieron en un recipiente adecuado. La resina final tuvo sólidos medidos al 26 %, una viscosidad Gardner-Holt de H-I, una cantidad de peso molecular medio de 3150 y un peso molecular medio en peso de 9850.

Ejemplo B

Se añadieron un total de 322 gramos de la resina del ejemplo A a un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 3 litros equipado con un agitador, condensador de reflujo de agua enfriada, dos embudos de adición y un termopar. Se añadió un total de 509 gramos de agua desionizada al matraz durante más de 5 a 10 minutos con agitación y con una atmósfera protectora de gas nitrógeno. Se mezclaron una mezcla de monómeros que consistía en 71 gramos de estireno, 92 gramos de metacrilato de butilo y 14 gramos de metacrilato de glicidilo en un recipiente separado. Los contenidos del matraz se calentaron a continuación lentamente a 70 °C. A continuación se añadió una suspensión de 1,8 gramos de benzoina en 9 gramos de agua al matraz y se añadió 177 gramos de la premezcla de monómeros al matraz durante más de 5 minutos. Los contenidos del reactor se calentaron a continuación a aproximadamente 80 °C y se añadieron al reactor 1,8 gramos del 35 % de peróxido de hidrógeno diluido con 9 gramos de agua desionizada. Después de aproximadamente 5 minutos, el resto de la mezcla de monómeros, aproximadamente 158 gramos, mezclado con 7,4 gramos de diacrilato de hexanodiol se suministraron en el reactor durante más de aproximadamente 1 hora.

Al final del suministro de monómeros, se añadieron 17 gramos de agua como aclarado. La reacción se mantuvo a 80 °C durante 10 minutos. A continuación, una alícuota adicional de 0,31 gramos de benzoina y 0,31 gramos del 35 % de peróxido de hidrógeno se añadieron como iniciador de seguimiento al reactor. La reacción se mantuvo con

agitación durante unos 120 minutos adicionales a 80 °C. Después se dejó enfriar a <40 °C, se filtró y se rellenó en un recipiente adecuado. La resina final tuvo sólidos medidos al 25 %, una superficie de tamaño de partícula media pesada de 113 nm y una apariencia blanca azulada.

5 Ejemplo comparativo C

Se añadieron un total de 121 gramos de Dowanol PM y 256 gramos de Butil cellosolve a un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 5 litros equipado con un agitador, condensador de reflujo de agua enfriada, dos embudos de adición y un termopar. Los contenidos se agitaron y purgaron de aire y se inició un ligero flujo positivo de gas nitrógeno. Los contenidos del matraz se calentaron a aproximadamente 120-130 °C, momento en el cual empezaron a calentarse a reflujo ligeramente. Se mezclaron juntos un total de 225 gramos de ácido metacrílico, 125 gramos de acrilato de etilo, 150 gramos de estireno y se colocaron en uno de los embudos de adición. Se diluyeron un total de 20 gramos de peroxoato de t-Butilo con 80 gramos de Butil cellosolve y se colocaron en el segundo embudo de adición. Esto es el iniciador para la reacción.

Los contenidos del embudo iniciador se añadieron lentamente al reactor a una velocidad uniforme durante más de 180 minutos. Cinco minutos después del inicio del suministro iniciador, los contenidos del embudo de monómeros se añadieron al matraz durante más de 150 minutos. La temperatura de la reacción se mantuvo a aproximadamente 120-130 °C durante las adiciones.

Después de completarse las dos adiciones, se añadió otra alícuota de peroxoato de t-Butilo diluida con Butil cellosolve a los contenidos de la reacción durante más de 30 minutos. La reacción se mantuvo entonces a 120 -130 °C durante una hora. Los contenidos del reactor se enfriaron a continuación a 80 °C y se añadieron 116 gramos de edimetiletanol amina al reactor seguido por la adición de 1354 gramos de agua desionizada.

Los contenidos del matraz se enfriaron a continuación a 50 °C y se vertieron en un recipiente adecuado. La resina final tuvo sólidos medidos al 26 %, una viscosidad Gardner-Holt de H, una cantidad de peso molecular medio de 4748 y un peso molecular medio en peso de 11891.

30 Ejemplo comparativo D

Se añadieron un total de 322 gramos del ejemplo comparativo 1 a un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 3 litros equipado con un agitador, condensador de reflujo de agua enfriada, dos embudos de adición y un termopar. Se añadió un total de 508 gramos de agua desionizada al matraz durante más de 5 a 10 minutos con agitación y con una atmósfera protectora de gas nitrógeno. Se mezclaron una mezcla de monómeros que consistía en 71 gramos de estireno, 99 gramos de acrilato de butilo y 14 gramos de metacrilato de glicidilo en un recipiente separado. Los contenidos del matraz se calentaron a continuación lentamente a 70 °C. A continuación se añadió una suspensión de 1,8 de benzoina en 9 gramos de agua al matraz y se añadió 177 gramos de la premezcla de monómeros al matraz durante más de 5 minutos. Los contenidos del reactor se calentaron a continuación a aproximadamente 80 °C y se añadieron al reactor 1,8 gramos del 35 % de peróxido de hidrógeno diluido con 9 gramos de agua desionizada. Después de aproximadamente 5 minutos, el resto de la mezcla de monómeros, se suministraron aproximadamente 165 gramos en el reactor durante más de aproximadamente 1 hora.

Al final del suministro de monómeros, se añadieron 17 gramos de agua como aclarado. La reacción se mantuvo a 80 °C durante 10 minutos. A continuación, se añadieron una alícuota adicional de 0,31 gramos de benzoina, 17 gramos de agua y 0,31 gramos del 35 % de peróxido de hidrógeno como iniciador de seguimiento al reactor. La reacción se mantuvo con agitación durante unos 120 minutos adicionales a 80 °C. Después se dejó enfriar a <40 °C, se filtró y se rellenó en un recipiente adecuado. La resina final tuvo sólidos medidos al 23 %, una superficie de tamaño de partícula media pesada de 11a nm y una apariencia blanca azulada.

Se prepararon pinturas a partir del ejemplo B y del ejemplo comparativo D añadiendo los ingredientes definidos en la tabla 1 en el orden de lista en pequeñas latas revestidas de pintura mientras se agitaban moderadamente con un mezclador. Después de que se añadiera el último ingrediente, las pinturas se agitaron durante otros cinco minutos y se dejaron reposar durante la noche antes de la realización de los ensayos.

Tabla 1

Pinturas	% TS	Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo 3		Ejemplo 4 comparativo		Ejemplo 5 comparativo		Ejemplo 6 comparativo	
		Peso	NV	Peso	NV	Peso	NV	Peso	NV	Peso	NV	Peso	NV
Ejemplo B	25,0	50,0	12,5	50,0	12,5	50,0	12,5						
Ejemplo D (comp.)	23,1							54,1	12,5	54,1	12,5	54,1	12,5
Agua desionizada		11,8		14,5		17,8		10,8		13,5		16,8	
Butil cellosolve		3,2		3,2		3,2		3,2		3,2		3,2	
Alcohol amilico		2,0		2,0		2,0		2,0		2,0		2,0	
n-Butanol		0,4		0,4		0,4		0,4		0,4		0,4	
Dowanol DPM		3,1		3,1		3,1							
HRJ 13078	75,0	0,9	0,7	1,9	1,4	2,9	2,2	0,9	0,7	1,9	1,4	2,9	2,2
Total		71,4	13,2	75,1	13,9	79,4	14,7	71,4	13,2	75,1	13,9	79,4	14,7
% TS		18,5		18,5		18,5		18,5		18,5		18,5	
% de enlazador X en NV		5,0		10,0		15,0		5,0		10,0		15,0	

Existe disponible un reticulante fenólico HRJ 13078 de SI Group, Inc.

Los revestimientos se prepararon utilizando bastones enrollados con alambre para embutir las pinturas húmedas sobre los paneles de acero y aluminio con baño de estaño electrolítico a partir de latas de dos piezas para obtener pesos de revestimiento secos de 5,5-6,0 gramos/metro cuadrado. Antes de revestir el aluminio, se retiró la parte inferior de las latas y las latas se cortaron para abrirlas. Los cuerpos de lata abiertos se pasaron a continuación a través de un rodillo de metal varias veces para casi aplanarlas. Los cuerpos de latas de aluminio laminados se adhirieron a un panel de aluminio plano antes del revestimiento. Los paneles de acero y aluminio revestidos se suministraron inmediatamente a un transportador de horno de gas de una zona durante 110 segundos. Los paneles de acero revestidos se hornearon a 215 °C y los paneles de aluminio revestidos se hornearon a 210 °C. Tras el enfriamiento, los paneles se cortaron en piezas más pequeñas para su ensayo, y su rendimiento se comparó con un revestimiento epoxi de bisfenol A comercial.

Se evaluaron los revestimientos sobre paneles de acero por el número de bastones dobles que se ablandaron y rompieron a mano a través del revestimiento con un trapo saturado con metil etil cetona y su flexibilidad se evaluó con un ensayo de flexión sobre cuña. Para este ensayo, se cortaron paneles de acero revestidos en piezas de 2 por 4,5 pulgadas, con los granos de sustrato discurriendo de forma perpendicular a la longitud larga del panel cortado. Se doblaron sobre una clavija de metal de V pulgadas a lo largo de la longitud larga del panel con el lado de la cara revestida hacia fuera. Las muestras para ensayo dobladas se colocaron a continuación en un bloque de metal en el que una cuña se había cortado previamente con un ahusador de 0 a V pulgadas a lo largo de una longitud de 4,5 pulgadas. Una vez colocadas en la cuña, cada muestra para ensayo doblada se golpeó con un bloque de metal con un peso de 2,1 kilogramos desde una altura de 11 pulgadas para formar una cuña en el que un extremo del metal revestido incidió sobre sí mismo y un espacio de V pulgadas permaneció en el extremo opuesto. Los paneles doblados en cuña se colocaron dentro de una solución acuosa de sulfato de cobre y ácido clorhídrico durante dos minutos para grabar a propósito el panel de aluminio en áreas en las que el revestimiento no pudo y se agrietó. Los paneles doblados en cuña grabados se examinaron a través de un microscopio a una potencia de 1,0x para determinar cómo de lejos del extremo incidido a lo largo de los radios de doblado se agrietó el revestimiento. Se informan sobre resultados de flexión como el porcentaje de área no agrietada versus la longitud total del panel doblado en cuña.

Se evaluaron los revestimientos sobre paneles de aluminio para su capacidad de adherencia al aluminio, para preservar su brillo y para resistir el abrasado y formación de ampollas tras ser sumergidos en tres soluciones ácidas acuosas a 100 °C durante 30 minutos. Se colocaron paneles de aluminio de 2 por 4 pulgadas dentro de vasos de precipitados que contenían la cantidad suficiente de las soluciones del ensayo de ebullición para sumergir la mitad de los paneles de ensayo revestidos. Después de sumergirse por el tiempo prescrito, los paneles revestidos se aclararon con agua caliente, se secaron y se evaluaron inmediatamente para su formación de ampollas, brillo, adherencia y abrasado en una escala de 0 (mejor) a través de 5 (peor). Para evaluar la adherencia, se usó una cuchilla de afeitar para rayar el revestimiento once veces, de forma paralela y perpendicular a la interfaz en la que se sumergió el panel revestido. Se aplicó una cinta Scotch 610 al área rayada y se retiró rápidamente de la superficie de revestimiento. Los resultados del ensayo de revestimiento se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo de revestimiento	% fenólico	MEK	Flexión	100 °C/30'											
				3 % de ácido acético				5 % de ácido acético				Extens.		ed L85	
				Ampollas	Brillo	Adherencia	Abrasión	Ampollas	Brillo	Adherencia	Abrasión	Ampollas	Brillo	Adherencia	Abrasión
Epoxi		135	87	0	1	0	1	2	2	2	2	1	1	0	1
1	5	200	80	0	1	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1
2	10	200	74	0	1	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1
3	15	200	75	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1
4 comparativo	5	72	82	0	1	0	1	2	1	0	1	2	1	0	1
5 comparativo	10	135	80	0	1	0	1	2	1	0	1	2	1	0	1
6 comparativo	15	200	78	0	1	0	1	1	1	0	1	2	1	0	1

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento acuosa que comprende:

5 (A) una dispersión de polímero acuosa que comprende un polímero formador de película en forma de partículas de polímero dispersadas que comprenden una fase polimérica P₁ y una fase polimérica distinta P₂; la dispersión de polímeros se obtiene mediante polimerización por radicales libres en emulsión acuosa que comprende las siguientes etapas:

10 (i) polimerizar en un medio no acuoso una primera carga monomérica M1 que comprende una mezcla de monómeros polimerizables etilénicamente insaturados que comprende un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo ácido carboxílico y un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo ácido fosforoso para formar la fase polimérica P₁;

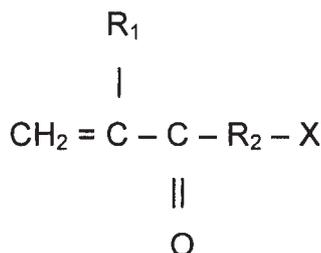
15 (ii) dispersar P₁ en un medio acuoso y

(iii) polimerizar en el medio acuoso una segunda carga monomérica M2 en presencia de P₁ que comprende una mezcla de monómeros polimerizables etilénicamente insaturados distinta de M1 y que contiene un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo 1,2-epoxi para formar la fase polimérica P₂;

20 (B) un agente de curado reactivo con el polímero formador de película.

2. La composición de revestimiento acuosa de la reivindicación 1 en la que M1 comprende un monómero etilénicamente insaturado seleccionado a partir del grupo que consiste en monómeros aromáticos de vinilo y (met)acrilatos de alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo.

25 3. La composición de revestimiento acuosa de la reivindicación 1 en la que el monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo ácido fosforoso tiene la siguiente estructura:



30 en la que R₁ representa hidrógeno o metilo; R₂ representa un grupo polioxialquileo y X representa un grupo ácido fosfórico.

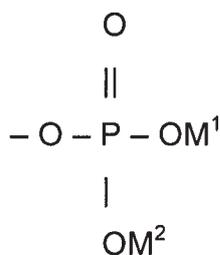
4. La composición de revestimiento acuosa de la reivindicación 3

35 - en la que R₂ tiene la siguiente estructura:



40 donde n es un número entero de 1 a 4 y m es de 2 a 40; o

- en la que X tiene la siguiente estructura:



45 donde M¹ y M² cada uno independientemente representa hidrógeno o un catión.

5. La composición de revestimiento acuosa de la reivindicación 1 en la que el monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo ácido fosforoso está presente en cantidades del 2 al 20 por ciento en peso basándose en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados en M1.

6. La composición de revestimiento acuosa de la reivindicación 1 en la que el monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo ácido carboxílico
- 5 - es ácido acrílico; o
 - está presente en cantidades del 15 al 60 por ciento en peso basándose en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados en M1.
7. La composición de revestimiento acuosa de la reivindicación 1 en la que el monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo 1,2-epoxi
- 10 - se seleccionada a partir del grupo que consiste en (met)acrilato de glicidilo; o
 - está presente en cantidades del 1 al 20 por ciento en peso basándose en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados en M2.
- 15 8. La composición de revestimiento acuosa de la reivindicación 1 en la que M2 comprende un monómero etilénicamente insaturado seleccionado a partir del grupo que consiste en monómeros aromáticos de vinilo y (met)acrilatos de alquilo que tienen de 4 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo.
- 20 9. La composición de revestimiento acuosa de la reivindicación 1 en la que la relación de peso de P₁ a P₂ es de 1:2 a 1:5.
10. La composición de revestimiento acuosa de la reivindicación 1 en la que el polímero formador de película tiene un peso molecular medio en peso de 10.000 a 100.000.
- 25 11. La composición de revestimiento acuosa de la reivindicación 1 en la que el agente de curado se selecciona a partir del grupo que consiste en resina fenólica y resina amínica.
- 30 12. La composición de revestimiento acuosa de la reivindicación 1 en la que el polímero formador de película está presente en cantidades del 60 al 98 por ciento en peso y el agente de curado está presente en cantidades del 2 al 40 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de resina del polímero formador de película y el agente de curado.
- 35 13. Una lata de alimentos revestida al menos en parte con un revestimiento depositado a partir de una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12.
14. La lata de alimentos de la reivindicación 13 en la que la parte revestida está en el interior de la lata de alimentos.
15. La lata de alimentos de la reivindicación 14 en la que la parte revestida comprende una tapa de lata.