

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 925**

51 Int. Cl.:

C08L 101/00 (2006.01)

C08L 33/08 (2006.01)

C09D 201/00 (2006.01)

C09D 133/08 (2006.01)

B65D 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2013 PCT/US2013/073532**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14089410**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2013 E 13814313 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2928964**

54 Título: **Composiciones de revestimiento para recipientes de alimentos y bebidas**

30 Prioridad:
07.12.2012 US 201213707741

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.12.2017

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

72 Inventor/es:
**MOST, CHRISTOPHER L. y
MCVAY, ROBERT**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 646 925 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 para recipientes de alimentos y bebidas

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento que son útiles para revestir recipientes de diversos tipos tales como recipientes para alimentos y bebidas. Las composiciones son particularmente útiles para revestir el interior de los recipientes.

10

Antecedentes de la invención

Los revestimientos se aplican normalmente al interior de recipientes metálicos de alimentos y bebidas para evitar que los contenidos entren en contacto con la superficie metálica del recipiente. El contacto con determinados alimentos, en particular con productos ácidos, puede provocar que el recipiente metálico experimente corrosión. Esta corrosión tiene como resultado la contaminación y el deterioro de aspecto y sabor del producto de alimento o bebida.

15

Muchas de las composiciones de revestimiento para recipientes de alimentos y bebidas se basan en resinas epoxi que son poli(éteres de glicidilo) de bisfenol A. El bisfenol A en los revestimientos de envasado puede ser bien el propio bisfenol A (BPA) o derivados del mismo, tales como éteres diglicídicos de bisfenol A (BADGE) y resinas de novolaca epoxi. Estos revestimientos tienen excelente flexibilidad y adhesión a sustratos metálicos. Sin embargo, el bisfenol A y los derivados del mismo resultan problemáticos. Aunque el equilibrio de evidencia científica disponible hasta la fecha indica que las pequeñas cantidades de traza de BPA o BADGE que se podrían liberar de los revestimientos existentes no representan riesgo para las personas. No obstante, estos compuestos se perciben por parte de algunas personas como nocivos para la salud de las personas. En consecuencia, existe una fuerte demanda de eliminación de estos compuestos de los revestimientos para los recipientes de alimentos y bebidas.

20

25

La sustitución de las composiciones de revestimiento normalmente se basa en polímeros que contienen grupos hidroxilo y agentes de curado de fenoplasto o aminoplasto. Aunque estos revestimientos presentan buena adhesión, carecen de la flexibilidad necesaria para evitar la corrosión que tienen lugar cuando el revestimiento experimenta microfisuración debido a deformación grave del metal. En las latas para alimentos de 2 piezas, por ejemplo, tiene lugar la microfisuración en el espacio de cabecera debido al proceso de doble sellado que fija el extremo de la lata tras el llenado. Esto se conoce comúnmente como fisuración por "cresta de presión". Los alimentos corrosivos se infiltran en el revestimiento a través de las microfisuras y provocan la corrosión de la superficie metálica generando corrosión, deslaminado del revestimiento y perforación con el tiempo de la lata lo cual estropea el alimento. Debido a la susceptibilidad de los revestimientos de base acrílica frente a la fisuración por cresta de presión, actualmente son inferiores a los revestimientos industriales que contienen BPA convencional en la industria de revestimientos de envasado, ya que no pueden aguantar los alimentos altamente corrosivos.

30

35

Además, la sustitución de las composiciones de revestimiento proporciona revestimientos con propiedades de deslizamiento pobres. Esto supone un problema con los alimentos sólidos tales como carnes enlatadas. Cuando se abre la lata, la carne no se libera desde el interior de la lata y se debe sacar manualmente de la misma.

40

US, A, 6 046 276 divulga una composición de revestimiento en forma de polvo, RU 2 058 371 divulga una composición para un revestimiento anticorrosivo, mientras que el documento GB-A-595565 divulga prevención de la corrosión.

45

Sumario de la invención

50 La presente invención proporciona una composición como se define en la reivindicación 1.

La presente invención también proporciona un artículo revestido que comprende:

- (a) un sustrato, y
- (b) un revestimiento depositado sobre al menos una parte del sustrato de la composición descrita con anterioridad.

55

La resina de polisilicona aumenta la flexibilidad del revestimiento resultante sin afectar de manera negativa a la adhesión. Las resinas de polisilicona feniladas tienen excelente compatibilidad con los componentes orgánicos de la composición de revestimiento. Por otra parte, la incorporación de la resina de polisilicona en la composición de revestimiento reduce la tensión superficial del revestimiento de forma significativa, lo cual repele y mejora el deslizamiento superficial, ofreciendo nuevos usos adicionales para el envasado de alimentos tales como liberación de la carne. Los revestimientos de carnes enlatadas deben tener un deslizamiento superficial elevado que permita sacar de la lata, forma sencilla, el alimento basado en carne. Adicionalmente, la polaridad de las resinas de polisilicona feniladas las permite su uso en formulaciones de base acuosa dando lugar a dispersiones estables.

60

65

Descripción detallada

- 5 Tal como se usa en el presente documento, a menos que se especifique lo contrario de forma expresa, todos los números tal como los que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes se pueden leer como si fueran precedidos por la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece de forma expresa. Por otra parte, debería apreciarse que los términos y/o frases en plural engloban sus equivalentes en singular y viceversa. Por ejemplo, "un" polímero, "un" agente de reticulación, y cualquier otro componente, hace referencia a uno o más de estos componentes.
- 10 Además, aunque el aglutinante resinoso, incluyendo los agentes de formación de película, agentes de reticulación y resina de polisilicona sean todos materiales resinosos, se pretende que sean todos diferentes unos de otros.
- 15 Cuando se hace referencia a cualquier intervalo numérico de valores, se comprende que dichos intervalos incluyen todos y cada uno de los números y/o fracciones entre el mínimo y el máximo del intervalo citado.
- 20 Tal y como se emplea en el presente documento, el término "poliol" o variaciones del mismo, hace referencia ampliamente a un material que tiene una media de dos o más grupos hidroxilo por molécula. La expresión "poli(ácido) carboxílico" se refiere a ácidos y derivados funcionales de los mismos, incluyendo los derivados de anhídrido en los que existen, y ésteres alquílicos inferiores que tienen 1-4 átomos de carbono.
- 25 Tal como se usa en el presente documento, el término "polímero" se refiere ampliamente a prepolímeros, oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros. El término "resina" se usa de forma intercambiable con "polímero".
- 30 Los términos "acrílico" y "acrilato" se usan de forma intercambiable (a menos que se altere el significado deseado) e incluyen ácidos acrílicos, anhídridos y sus derivados, tales como sus ésteres alquílicos C₁-C₅, ácidos acrílicos con sustitución de alquilo inferior, ácidos acrílicos con sustitución C₁-C₂, tales como ácido metacrílico, ácido etacrílico y sus ésteres alquílicos C₁-C₅, a menos que se indique claramente lo contrario. Estos monómeros se pueden polimerizar por sí mismos o con monómeros vinílicos tales como monómeros vinílicos aromáticos y monómeros alílicos. Se pretende que los términos "(met)acrílico" o "(met)acrilato" abarquen las formas tanto acrílica/acrilato y metacrílica/metacrilato del material indicado, por ejemplo, un monómero de (met)acrilato. La expresión "monómero acrílico" se refiere a polímeros preparados a partir de uno o más monómeros acrílicos.
- 35 Tal como se usa en el presente documento, "un" y "al menos un" y "uno o más" se usan de forma intercambiable. Por lo tanto, por ejemplo, se puede interpretar que una composición de revestimiento que comprende "un" polímero significa que la composición de revestimiento incluye "uno o más" polímeros.
- 40 Tal como se usa en el presente documento, los pesos moleculares determinados por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando un patrón de poliestireno. A menos que se indique lo contrario, los pesos moleculares están en base media en peso (M_w).
- 45 El vehículo resinoso normalmente consiste en un agente resinoso formador de película y un agente de curado o reticulación. El material resinoso formador de película puede ser un polímero acrílico. El polímero acrílico es preferentemente un polímero procedente de uno o más monómeros acrílicos y otros monómeros vinílicos copolimerizables. Además, se pueden usar mezclas de polímeros acrílicos. Los monómeros preferidos son ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de pentilo y metacrilato de hexilo. El polímero acrílico también puede contener grupos hidroxilo que normalmente proceden de ésteres de ácido metacrílico o acrílico con sustitución hidroxilo. Los ejemplos incluyen acrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo.
- 50 Los ejemplos de monómeros vinílicos son ésteres vinílicos que incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, butiratos de vinilo, benzoatos de vinilo, acetatos de isopropilo y vinilo y ésteres vinílicos similares. Los haluros vinílicos incluyen cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Los hidrocarburos aromáticos vinílicos incluyen estireno, metil estirenos y alquil estirenos inferiores similares, cloroestireno, vinil tolueno, vinil naftaleno, benzoato de divinilo y ciclohexeno. Los monómeros de hidrocarburo alifático de vinilo incluyen alfa-olefinas tales como etileno, propileno, isobutileno y ciclohexilo, así como también dienos conjugados tales como butadieno, metil-2-butadieno, 1,3-piperileno, 2,3-dimetil butadieno, isopreno, ciclopentadieno y dicitlopentadieno. Los éteres de alquilo y vinilo incluyen éter de metilo y vinilo, éter de isopropilo y vinilo, éter de n-butilo y vinilo y éter de isobutilo y vinilo. Los ejemplos de monómeros alílicos incluyen alcohol alílico y cloruro de aliilo.
- 60 El polímero acrílico normalmente se prepara por medio de técnicas convencionales de polimerización en solución que usan iniciadores de radicales libres tales como catalizadores azo o de peróxido.
- 65 El peso molecular (M_w) del componente polimérico acrílico es preferentemente de al menos 5.000 gramos/mol, más preferentemente de 15.000 a 100.000 gramos/mol. El polímero acrílico normalmente tiene un valor de ácido de 30 a 70, tal como de 40 a 60 mg de KOH/g; un valor de hidroxilo de 20 a 100, tal como de 30 a 70 mg de KOH/g

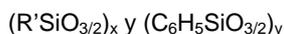
Típicamente los agentes de curado están presentes en el vehículo resinoso, los cuales son reactivos con los polímeros acrílicos. Los agentes de curado apropiados son resinas de formaldehído-fenol o fenoplasto y resinas de formaldehído-triazina o aminoplasto. Las resinas de formaldehído-fenol son preferentemente de tipo resol. Los ejemplos de fenoles apropiados son el propio fenol, butil fenol, xilenol y cresol. Las resinas de formaldehído-cresol, normalmente eterificadas con butanol, se usan con frecuencia. 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 Dr. Oldring; John Wiley & Sons/Cita Technology Limited, Londres, 1997. Ejemplos de resinas fenólicas comercialmente disponibles son PHENODUR® PR285 y BR612 y las resinas comercializadas con el nombre de BAKELITE®, normalmente BAKELITE 6581 LB.

Los ejemplos de resinas de aminoplasto son las que se forman haciendo reaccionar una triazina tal como melamina o benzo-guanamina con formaldehído. Preferentemente, estos condensados se somete a eterificación normalmente con metanol, etanol, butanol incluyen mezclas de los mismos. Para la preparación química y uso de las resinas de aminoplasto, véase "The Chemistry and Applications of Amino Crosslinking Agents or Aminoplast", Vol. V, Parte II, página 21 ff., editado por Dr. Oldring; John Wiley & Sons/Cita Technology Limited, Londres, 1998. Estas resinas se encuentran comercialmente disponibles con el nombre de MAPRENAL® tal como MAPRENAL MF980 y bajo el nombre de CYMEL® tal como CYMEL 303 y CYMEL 1128, disponibles en Cytec Industries.

Las resinas de silicona que se usan en la práctica de la invención son resinas de silicona funcionales, es decir, pueden contener grupos funcionales que son reactivos con grupos funcionales asociados con el aglutinante resinoso. Normalmente, estos grupos son grupos de hidrógeno activo que son reactivos con grupos cofuncionales asociados con el agente de curado o reticulación del aglutinante resinoso tal como un aminoplasto o fenoplasto. Además, las resinas de silicona pueden ser resinas de silicona feniladas que contienen un enlace $C_6H_5-S\equiv$. El grupo fenilo es beneficioso ya que compatibiliza la resina de silicona con los otros ingredientes resinosos en la composición de revestimiento ya que todos los ingredientes resinosos se pueden disolver o dispersar de manera uniforme en un diluyente, es decir, la resina de silicona no forma una fase por separado del resto de ingredientes resinosos en la composición de revestimiento.

La resina de silicona fenilada usada en la composición de acuerdo con la invención es, ventajosamente, una resina de alquil-fenil silsesquioxano.

Ventajosamente, esta resina comprende unidades de las siguientes fórmulas:



R' está seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, tal como de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que comprende 5 a 20 átomos de carbono, tal como de 6 a 12 átomos de carbono, y un grupo hidroxilo, y x e y, independientemente, varía de 0,05 a 0,95, de forma que x es de 0,1 a 0,3 e y es de 0,7 a 0,9, y $x+y = 1$.

x e y representan la fracción molar de las unidades de siloxano $(R'SiO_{3/2})_x$ y $(C_6H_5SiO_{3/2})_y$ con respecto al número total de moles de unidades de siloxano en la resina de silicona fenilada.

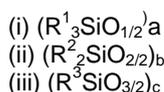
Normalmente R' es un grupo alquilo mixto y un grupo hidroxilo de forma que la resina de silicona tiene un contenido de hidroxilo de 3 a 20, tal como de 5 a 10 por ciento en peso, basado en el peso de sólidos de la resina de silicona.

Ventajosamente, la resina de silicona fenilada comprende al menos un 20 por ciento en moles, preferentemente al menos 30 por ciento en moles, aún mejor un 40 por ciento en moles, incluso mejor aún al menos 50 por ciento en moles y aún mejor al menos 60 por ciento de unidades de siloxano $(R'SiO_{3/2})_x$ y $(C_6H_5SiO_{3/2})_y$, con respecto al número total de unidades de siloxano presentes en la resina de silicona fenilada.

De acuerdo con una realización, el contenido de unidades de siloxano $(R'SiO_{3/2})_x$ y $(C_6H_5SiO_{3/2})_y$, puede variar hasta un 100 por cien en moles, con respecto al número total de unidades de siloxano presentes en la resina de silicona fenilada.

Ejemplos de grupos alquilo son metilo, etilo y propilo; ejemplos de grupos cicloalquilo son ciclohexilo.

Las resinas de alquil-fenil silsesquioxano pueden contener unidades siloxi adicionales tales como (i) $(R^1_3SiO_{1/2})_a$, (ii) $(R^2_2SiO_{2/2})_b$, (iii) $(R^3_3SiO_{3/2})_c$, o (iv) unidades $(SiO_{4/2})_d$. La cantidad de cada unidad presente en la resina de alquil-fenil silsesquioxano se puede expresar como fracción en moles del número total de moles de todas las unidades siloxi presentes en la resina de alquil-fenil silsesquioxano. Por lo tanto, las resinas de alquil-fenil silsesquioxano de la presente invención comprenden las unidades:



- (iv) $(\text{SiO}_{4/2})_d$
 (v) $(\text{R}'\text{SiO}_{3/2})_x$ y
 (vi) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_y$

5 en las que

R' se ha definido anteriormente,

10 R¹, R² y R³ son independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono tales como metilo, etilo y propilo; un grupo arilo tal como fenilo y toliilo, un grupo hidroxilo, un grupo carbinol o un grupo amino, a, b, c y d tienen un valor de cero a 0,4, x e y tienen un valor de 0,05 a 0,95, tal como que x tiene un valor de 0,1 a 0,3 e y tiene un valor de 0,7 a 0,9, con la condición de que el valor de x+y sea igual o mayor que 0,60, y el valor de a+b+c+d+x+y = 1.

15 Normalmente, el polímero acrílico y/o el polímero de poliéster se usa en cantidades de 40 a 85, tal como de 30 a 70 por ciento en peso; el agente de reticulación está presente en cantidades de 5 a 50, tal como de 15 a 40 por ciento en peso y la resina de polisilicona está presente en cantidades de 10 a 30, tal como de 15 a 20 por ciento en peso; estando los porcentajes en peso basados en el peso de los sólidos totales de resina en la composición de revestimiento.

20 Pueden incluirse ingredientes opcionales en la composición de revestimiento. Normalmente, la composición de revestimiento contiene un diluyente, tal como agua, o un disolvente orgánico o una mezcla de agua y un disolvente orgánico para disolver o dispersar los ingredientes de la composición. El disolvente orgánico está seleccionado para que tenga suficiente volatilidad con el fin de que se evapore de forma esencialmente completa a partir de la composición de revestimiento durante el proceso de curado, tal como durante el calentamiento de 175-205 °C
 25 durante aproximadamente 5 a 15 minutos.

Los ejemplos de disolventes orgánicos apropiados son hidrocarburos alifáticos tales como líquidos minerales y nafta VM&P de alto punto de inflamación; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y nafta de disolvente 100, 150 y 200; alcoholes, por ejemplo, etanol, n-propanol, isopropanol y n-butanol; cetonas tales como acetona, ciclohexanona e isobutil metil cetona; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo; glicoles tales como butil glicol, éteres de glicol tales como metoxipropanol, éter monometílico de etilen glicol y éter monobutílico de etilen glicol. También se pueden usar mezclas de diversos disolventes orgánicos. Para las composiciones acuosas, el vehículo resinoso normalmente tiene grupos ácido, tales como polímeros acrílicos con funcionalidad de ácido, que están al menos parcialmente neutralizados con una amina para contribuir en la dispersión o disolución del vehículo resinoso en el medio acuoso. Cuando está presente, el diluyente se usa en las composiciones de resina en
 30 cantidades de 20 a 80, tal como de 30 a 70 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento.

Las resinas de adyuvantes tales como polioles de poliéster, polioles de poliéter y polioles de poliuretano se pueden incluir en las composiciones de revestimiento para maximizar determinadas propiedades del revestimiento
 40 resultante. Cuando está presente, la resina de adyuvante se usa en cantidades de hasta 50, normalmente 2-50 por ciento en peso, basado en el peso de los sólidos de resina de la composición de revestimiento.

Otro ingrediente opcional que está normalmente presente en la composición de revestimiento es un catalizador para aumentar la velocidad de curado o reticulación de las composiciones de revestimiento. Generalmente, se puede usar un catalizador ácido y está normalmente presente en cantidades de un 0,05 a un 5 por ciento en peso. Los ejemplos de catalizador apropiado son ácido dodecil benceno sulfónico, ácido metano sulfónico, ácido paratoluen sulfónico, ácido dinonil naftalen sulfónico y ácido fenil fosfónico.

Otro ingrediente opcional útil es un lubricante, por ejemplo, una cera que facilite la fabricación de cierres metálicos confiriendo lubricidad a las láminas del sustrato metálico revestido. Los lubricantes preferidos incluyen, por ejemplo, cera de carnauba y lubricantes de tipo polietileno. Si se usa, el lubricante está presente preferentemente en las composiciones de revestimiento de al menos 0,1 por ciento en peso, basado en el peso de sólidos de resina en la composición de resina.

55 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 mayores de un 70 por ciento en peso, preferentemente no mayores de un 40 % en peso basado en el peso total de sólidos en la composición de revestimiento.

Los tensioactivos se pueden añadir opcionalmente a la composición de revestimiento para contribuir al flujo y humectación del sustrato. Los ejemplos de tensioactivos apropiados incluyen, poliéter de nonil fenol y sales. Si se usa, el tensioactivo está presente en cantidades de al menos un 0,01 por ciento y no más de 10 por ciento, basado en el peso de los sólidos de resina de la composición de revestimiento.

65 En determinadas realizaciones, las composiciones usadas en la práctica de la invención están sustancialmente libres, puede estar esencialmente libres y pueden estar completamente libres de bisfenol A y derivados o residuos del mismo, incluyendo bisfenol A ("BPA") y éter diglicidílico de bisfenol A ("BADGE"). Dichas composiciones, en

ocasiones, se denominan "BPA sin intención" ya que BPA, incluyendo sus derivados y residuos, no se añaden de forma intencionada pero pueden estar presentes en cantidades de traza debido a la contaminación inevitable del medio ambiente. Las composiciones están sustancialmente libres y pueden estar esencialmente libres y pueden estar completamente libres de bisfenol F y sus derivados o residuos, incluyendo bisfenol F y éter diglicídico de bisfenol F ("BPFG"). La expresión "sustancialmente libre", tal y como se usa en el contexto, significa que las composiciones contienen menos de 1000 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 compuestos anteriormente mencionados, sus derivados o residuos.

Las composiciones de la presente invención se pueden preparar de acuerdo con métodos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, usando un polímero acrílico con funcionalidad de ácido como vehículo resinoso, el polímero se neutraliza con una amina hasta un valor entre 20-80 por ciento de la neutralización teórica total. El polímero acrílico neutralizado se dispersa posteriormente en agua, seguido de la adición de una resina de polisilicona. La mezcla posteriormente se afina con más agua para lograr una viscosidad manejable. Posteriormente se añaden los agentes de reticulación y los aditivos tras el afinado con agua adicional para lograr los sólidos deseados y la viscosidad.

Como se ha mencionado anteriormente, las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden aplicar a recipientes de todo tipo y se adaptan particularmente bien para su uso en latas de alimentos y bebidas (por ejemplo, en latas de dos piezas, latas de tres piezas, etc.).

Las composiciones se pueden aplicar al recipiente de alimento o bebida mediante cualquier medio conocido en la técnica tal como revestimiento por rodillos, pulverización y electro-revestimiento. Se aprecia que para las latas de alimentos de dos piezas, el revestimiento normalmente se puede pulverizar una vez que se prepara la lata. Para las latas de alimentos de tres piezas, primero se reviste normalmente con rodillos una lámina lisa con una o más de las presentes composiciones y a continuación se puede conformar. Como se ha mencionado anteriormente, el porcentaje de sólidos de la composición se puede ajustar basándose en el medio de aplicación. El revestimiento se puede aplicar a un peso de película seca de 24 mg/26 cm² (4 pulgadas²) a 12 mg/26 cm² (4 pulgadas²), tal como de 20 mg/26 cm² (4 pulgadas²) a 14 mg/26 cm² (4 pulgadas²).

Tras la aplicación, después se cura el revestimiento. El curado se lleva a cabo por medio de métodos convencionales en la técnica. Para el revestimiento por bobina, esto es normalmente un tiempo de residencia corto (es decir, de 9 segundos a 2 minutos) con calor elevado (es decir, 485 °F (252 °C) temperatura de metal pico); las láminas revestidas normalmente experimentan curado (es decir, 10 minutos) pero a bajas temperaturas (es decir, 400°F. (204°C.) temperatura de metal pico). Para los revestimientos aplicados por pulverización sobre latas de dos piezas, el curado puede ser de 5 a 8 minutos, con una cocción de 90 segundos a una temperatura de metal pico de 415 °F (213 °C) a 425 °F (218 °C).

Cualquier material usado para la formación de latas de alimentos se puede tratar de acuerdo con los presentes métodos. Los sustratos particularmente apropiados incluyen acero metalizado con estaño, acero libre de estaño y acero metalizado con negro.

Los revestimientos de la presente invención se pueden aplicar directamente al acero, sin añadir primero ningún pretratamiento o adhesivo al metal. Además, no es necesario aplicar revestimientos sobre la parte superior de los revestimientos usados en los presentes métodos.

Las composiciones de la presente invención se comportan según se desee, en las áreas tanto de adhesión como se flexibilidad.

Ejemplos

Los siguientes se ofrecen para contribuir a la comprensión de la presente invención. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes están en peso.

Ejemplo 1

Se preparó una composición de revestimiento a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Partes en Peso	Porcentaje en Peso Basado en el Peso Total de la Composición de Revestimiento	Porcentaje en Peso Basado en el Peso de los Sólidos de Resina
Trituración de Cowles			
Resina acrílica de 50 % en sólidos de resina en butanol ¹	670	14,0	33,7
Dimetiletanolamina	38,9	0,8	

ES 2 646 925 T3

PR 516 Phenolic 50 % de sólidos de resina en butanol ²	899	18,8	43,4
TiO ₂	349	7,3	
Epikure 3100 80 % de sólidos de resina en isopropanol ³	58,5	1,2	4,5
Agua desionizada	728	15,2	
Reducción en Tanque de Afinado			
PR 516 Phenolic	170	3,6	8,2
50 % de sólidos de resina en butanol			
Butanol	38	0,8	
2-butoxi etanol	98	2,0	
Dispersión de Negro de Canal	52	1,1	
Ácido oleico	9	0,2	
Ácido caprílico	9	0,2	
Resina de polisilicona	150	3,1	10,1
70 % de sólidos de resina en butanol ⁴			
Surfynol 104 ⁵			
Agua desionizada	1500	31,3	
	4802	100,3	100
¹ Se preparó la resina acrílica usando técnicas convencionales de polimerización en solución usando un catalizador de peróxido. La resina tuvo una relación en peso de ácido metacrílico/estireno/acrilato de butilo/acrilato de etilo de 25/30/20/25 y un M _w de 20.000 a 50.000. ² Cresol fenólico disponible en Cytec Industries. ³ Poliamida con terminación de amina de Momentive. ⁴ Xiameter RSN217 de Dow Corning. ⁵ Diol acetilénico de Air Products.			

La pasta de Trituración de Cowles se prepara mediante combinación de los constituyentes listados en el orden de adición mostrado, usando un mezclador de Cowles comercial ajustado a velocidad elevada. Triturar a no más de 100 °F (38 °C) o hasta que el medidor de Finura de Trituración indique una trituración menor de 6,5 µm (micras). Retener agua desionizada hasta lograr la finura de trituración y la pasta esté lista para reducción. Una vez que se haya añadido agua desionizada a la pasta triturada, bombear la pasta triturada al interior de un tanque de degradación. Comenzar la mezcla a velocidad elevada; y reducir los constituyentes en el orden mostrado. Ajustar el revestimiento terminado hasta la viscosidad deseada con agua desionizada.

5

10 Ejemplo 2 (Comparativo)

Se preparó una composición de revestimiento similar al Ejemplo 1 pero omitiendo la resina de polisilicona.

15 Ejemplo 3 (Comparativo)

15

Se preparó una composición de revestimiento similar al Ejemplo 1 pero sustituyendo la resina de polisilicona por una cera de polietileno. Se preparó la composición a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Partes en Peso	Porcentaje en Peso Basado en el Peso de los Sólidos de Resina
Trituración de Cowles		
Resina Acrílica del Ej. 1	709	31,5
Dimetiletanolamina	83	
TiO ₂	574	
Epikure 3100 de Ej. 1	71	4,8
Agua Desionizada	777	
Reducción en Tanque de Afinado		
PR 516 de Ej. 1	1140	60,2
2-butoxi etanol	130	
Butanol	210	
Líquidos Minerales	57	
Dispersión de Negro de Canal	53	

ES 2 646 925 T3

Dispersión de Polietileno ¹	165	3,5
Surfynol 104	98	
Agua Desionizada	1700	
Agua Desionizada	250	
	6051	100
¹ Michelman ML103DIF		

La pasta de Trituración de Cows se prepara como en el Ejemplo 1 mediante combinación de los constituyentes listados en el orden de adición mostrado, usando un mezclador de Cows comercial ajustado a velocidad elevada. Triturar a no más de 100 °F (38 °C) o hasta que el medidor de Finura de Trituración indique una trituración menor de 6,5 µm (micras). Retener agua desionizada hasta lograr la finura de trituración y la pasta esté lista para reducción. Una vez que se haya añadido agua desionizada a la pasta triturada, bombear la pasta triturada al interior de un tanque de degradación. Comenzar la mezcla a velocidad elevada; y reducir los constituyentes, incluyendo el aditivo lubricante de Michelman ML 103DIF en el orden mostrado. Ajustar el revestimiento terminado hasta la viscosidad deseada con agua desionizada.

Se aplicaron por pulverización los Ejemplos 1-3 al interior de latas de acero electrometalizado con estaño 211 x 400 D&I con un peso de película de 220 mg, +/- 10 mg; y/o los extremos de lata a un peso de revestimiento de 16 - 18 mg/26 cm² (4 pulgadas²). Se curó el revestimiento aplicado por pulverización por medio de calentamiento de la lata D&I en un horno IBO de cuatro zonas para lograr 400 °F (204 °C) en el domo (por ejemplo, parte inferior de la lata) durante 90 segundos para una cocción total de 5 minutos. Se cura el revestimiento aplicado por rodillos mediante calentamiento de la plancha de acero revestido durante 12 minutos a 400 °F (204 °C). Se cura el revestimiento aplicado con bobina durante 18 segundos con un PMT de 500 °F (260 °C) durante 3 a 5 segundos. Se juntaron los extremos de la lata sobre la propia lata que contenía una composición de base cárnica de ternera triturada que simula comida para perros. Se llenaron las latas hasta ½" (1,27 cm) del espacio de cabecera y se procesaron con vapor durante 90 minutos a 121 °C y se evaluó la microfisuración en el espacio de cabecera por medio de ensayo de la exposición del metal y corrosión apreciable. Los resultados se presentan a continuación:

Ejemplos	Evaluación
1	Sin microfisuración
2	Microfisuración grave
3	Microfisuración grave

También se evaluaron el deslizamiento o las propiedades de liberación de carne de los revestimientos de los Ejemplos 1-3. El ensayo que se usó fue el llenado de latas de acero revestidas como se ha descrito anteriormente con las composiciones de revestimiento de los Ejemplos 1-3 con una composición de ternera triturada que simuló comida para perros. Se preparó la composición a partir de partes iguales en volumen de ternera triturada (30 por ciento de grasa), Quaker Oats y huevos. Se mezcló esta composición bien y se colocó en 3 latas como se ha descrito anteriormente para cada revestimiento objeto de ensayo. Tras procesado de vapor y enfriamiento durante la noche, se abrieron las latas y se invirtieron y agitaron hasta cinco (5) veces para liberar el contenido del interior de la lata. Los resultados se presentan a continuación:

Ejemplos	Evaluación
1	Liberación completa
2	Fue preciso tirar de la carne con un ayuda de un tenedor
3	Liberación parcial con cierta adherencia residual de la carne a la superficie del revestimiento

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
- 5 (a) un aglutinante resinoso que comprende:
- (i) un polímero que contiene grupos funcionales reactivos, y
(ii) un agente de curado que tiene grupos que son reactivos con los grupos funcionales del polímero;
- 10 (b) de un 10 a un 30 por ciento en peso basado en el peso de sólidos de resina de una resina de polisilicona que contiene grupos funcionales de hidroxilo que son reactivos con los grupos funcionales del agente de curado, teniendo la resina de polisilicona un contenido de hidroxilo de un 3 a un 20 por ciento en peso basado en el peso de sólidos de la resina de polisilicona;
- 15 la composición contiene menos de 1000 partes por millón de bisfenol A y éter diglicídico de bisfenol A.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero es un polímero acrílico.
3. La composición de la reivindicación 1, en la que agente de curado comprende un aminoplasto o un fenoplasto.
- 20 4. La composición de la reivindicación 1, en la que la resina de polisilicona está fenilada.
5. La composición de la reivindicación 4, en la que la resina de polisilicona es una resina de alquil-fenil silsesquioxano.
- 25 6. Un artículo revestido que comprende:
- (a) un sustrato, y
(b) un revestimiento depositado sobre al menos una parte del sustrato a partir de la composición de la
- 30 reivindicación 1.
7. El artículo revestido de la reivindicación 6, en el que el sustrato es un recipiente.
8. El artículo revestido de la reivindicación 6, en el que el recipiente es un recipiente de alimentos o bebidas.
- 35 9. El artículo revestido de la reivindicación 8, en el que el revestimiento está sobre la superficie interior del recipiente.