

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 890**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/14** (2006.01)

**C08G 59/30** (2006.01)

**C08G 59/40** (2006.01)

**C08G 63/692** (2006.01)

**C09D 171/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2012 PCT/US2012/038961**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2012 WO12162299**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2012 E 12727959 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 2714765**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento para recipientes**

30 Prioridad:

**23.05.2011 US 201113113127**

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

**27.12.2017**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)**

**3800 West 143rd Street**

**Cleveland, Ohio 44111, US**

72 Inventor/es:

**LIST, MICHAEL;**

**MOUSSA, YOUSSEF y**

**KNOTTS, CLAUDIA**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 647 890 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 recubrimiento para recipientes

### 5 **Campo de la invención**

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

### 10 **Antecedentes de la invención**

Se ha usado una amplia diversidad de recubrimientos para recubrir las superficies de los recipientes de alimentos y bebidas. Por ejemplo, a veces, las latas de metal se recubren usando recubrimientos de serpentines u operaciones de recubrimiento de láminas, es decir, un plano o un serpentín o una lámina de un sustrato adecuado, por ejemplo, el acero o aluminio, se recubre con una composición adecuada y se cura. El sustrato recubierto se forma entonces en el cuerpo enlatado o en el extremo enlatado. Como alternativa, la composición de recubrimiento puede aplicarse, por ejemplo, mediante pulverización e inmersión, a la lata formada y luego curarse. Los recubrimientos para recipientes de alimentos y bebidas deberían tener preferentemente una aplicación de alta velocidad al sustrato y proporcionar las propiedades necesarias cuando se curan para que funcionen en un uso final exigente. Por ejemplo, el recubrimiento debe ser seguro para el contacto con alimentos y tener una excelente adhesión al sustrato.

Las latas de alimentos o bebidas que comprenden una composición de recubrimiento dispuesta sobre las mismas que comprende un polímero de látex polimerizado por que está sustancialmente libre de compuestos vinculados de bisfenol A y de éter glicidílico aromático se divulgan en el documento WO2011009024.

Muchas de las composiciones de recubrimiento para los recipientes de alimentos y bebidas se basan en resinas epoxi que son los éteres poliglicidílicos del bisfenol A. El bisfenol A en los recubrimientos de envasado ya sea el propio bisfenol A (BPA); derivados del mismo, tales como éteres diglicidílicos de bisfenol A (BADGE), resinas de novolaca epoxi y polioles preparados con bisfenol A y bisfenol F son problemáticos. Aunque el equilibrio de la evidencia científica disponible hasta la fecha indica que las pequeñas cantidades de traza de BPA o BADGE que se podrían liberar de los recubrimientos existentes no representan riesgos de salud para las personas. Sin embargo, estos compuestos se perciben por parte de algunas personas como nocivos para la salud de las personas. Por consiguiente, existe un fuerte deseo de eliminar estos compuestos de los recubrimientos para los recipientes de alimentos y bebidas. Por consiguiente, lo que se desea es una composición de recubrimiento de envasado para envases de alimentos o bebidas que no contenga cantidades extraíbles de BPA, BADGE u otros derivados de BPA y que, sin embargo, tenga excelentes propiedades tales como una excelente adhesión al sustrato.

### **Sumario de la invención**

La materia objeto de la presente invención se define en las reivindicaciones 1-15 como se adjuntan. Las realizaciones descritas en el presente documento que no están incluidas en las reivindicaciones simplemente sirven para ilustrar el contexto técnico de la presente invención.

La presente invención proporciona una composición de recubrimiento que comprende:

- (a) un poliéter poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo de 3 a 8 que comprende un producto de reacción de una mezcla de reacción que comprende un sacárido y un óxido de alquileno y
- (b) un producto de reacción que comprende:
  - (i) un ácido fosforoso y
  - (ii) una resina epoxi y/o un poliéster poliol.

La invención también proporciona el artículo recubierto resultante que comprende:

- (a) un sustrato, y
- (b) un recubrimiento depositado sobre el mismo de la composición de recubrimiento mencionada inmediatamente antes.

La composición de recubrimiento se formula de tal manera que está sustancialmente libre de bisfenol A (BPA) y de sus derivados, tales como éter poliglicidílico de bisfenol A (BADGE).

### **Descripción detallada**

Tal como se usa en el presente documento, a menos que se especifique expresamente lo contrario, todos los números tales 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. Además, debe

señalarse que los términos y/o frases en plural abarcan 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.

5 Cuando se hace referencia a cualquier intervalo numérico de valores, se entiende que dichos intervalos incluyen todos y cada uno de los números y/o fracciones entre el mínimo y el máximo del intervalo fijado.

10 Tal y como se emplea en el presente documento, el término «poliol» o variaciones del mismo, se refiere ampliamente a un material que tiene un promedio de dos o más grupos hidroxilo por molécula. La expresión «ácido policarboxílico» se refiere a los ácidos y derivados funcionales de los mismos, incluyendo los derivados anhídridos en los que existen, y ésteres alquílicos inferiores que tienen 1-4 átomos de carbono.

15 Tal como se usa en el presente documento, el término «polímero» se refiere ampliamente a prepolímeros, oligómeros y tanto a homopolímeros como copolímeros. El término «resina» se usa de forma intercambiable con «polímero».

20 Los términos «acrílico» y «acrilato» se usan de forma intercambiable (a menos que hacerlo altere el significado deseado) e incluyen ácidos acrílicos, anhídridos y sus derivados, tales como sus ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, ácidos acrílicos sustituidos por alquilos inferiores, por ejemplo, ácidos acrílicos C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> sustituidos, tales como ácido metacrílico, ácido etacrílico, etc., y sus ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, a menos que se indique claramente lo contrario. Se pretende que los términos «(met)acrílico» o «(met)acrilato» incluyan las formas tanto acrílica/acrilato como metacrílica/metacrilato del material indicado, por ejemplo, un monómero de (met)acrilato. La expresión «polímero acrílico» se refiere a polímeros preparados a partir de uno o más monómeros acrílicos.

25 Tal como se usa en el presente documento, «un» y «al menos un» y «uno o más» se usan de forma intercambiable. Por tanto, por ejemplo, se puede interpretar que una composición de recubrimiento que comprende «un» polímero significa que la composición de recubrimiento incluye «uno o más» polímeros.

30 Tal como se usa en el presente documento, los pesos moleculares se determinan por cromatografía de permeación de gel usando un patrón de poliestireno. A menos que se indique otra cosa, los pesos moleculares se basan en el promedio en número (Mn).

35 El poliéter poliol tiene de 3 a 8, preferentemente 6 a 8 átomos de carbono. Los poliéteres poliol adecuados son productos de reacción de compuestos de polihidroxilo que tienen 3 a 8, y preferentemente 6 a 8, grupos hidroxilo con óxido de alquileo. Ejemplos de compuestos de polihidroxilo adecuados son pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, diglicerol y sacáridos tales como sacarosa, dextrosa, lactosa y alfa-metilglucósidos, en los que de acuerdo con la invención, los sacáridos se usan como los compuestos de polihidroxilo. Ejemplos de óxido de alquileo son aquellos que contienen 2 a 4 átomos de carbono tales como óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno y óxido de 2,3-butileno y mezclas de los mismos.

40 El proceso de preparación de los productos de reacción es bien conocido en la técnica. Generalmente, los óxidos de alquileo se mezclan con el compuesto de polihidroxilo y un catalizador adecuado tal como una amina o un hidróxido de metal alcalino y opcionalmente un disolvente no reactivo tal como un disolvente aromático, por ejemplo, tolueno o xileno. La relación del compuesto de polihidroxilo a óxido de alquileo se ajusta para dar un índice de hidroxilo de entre 150 a 600. Dichos productos de reacción están disponibles en el mercado en Dow Chemical Company con la marca comercial VORONOL y en Bayer Material Science con la marca comercial MULTRANOL.

Normalmente, el poliéter poliol está presente en la composición de recubrimiento en cantidades de 2 a 50 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina en la composición de recubrimiento.

50 También está presente en la composición de recubrimiento, el producto de reacción de un ácido fosforoso y un poliepóxido y/o una resina de poliéster.

55 Los poliepóxidos adecuados contienen dos o más grupos epoxi u oxirano en la molécula, tales como éteres poliglicidílicos de alcoholes polihídricos. Los éteres poliglicidílicos típicos son resinas epoxi lineales terminadas en epóxido que tienen una equivalencia 1,2-epoxi no sustancialmente por encima de 2, generalmente de aproximadamente 1,5 a 2, y es preferentemente difuncional con respecto a epoxi. El poliepóxido tiene normalmente un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos 300, normalmente 300 a 2400 g/mol.

60 Se pueden formar ejemplos de éteres poliglicidílicos adecuados de alcoholes polihídricos haciendo reaccionar epihalohidrininas con alcoholes polihídricos, tales como alcoholes dihidricos, en presencia de un catalizador de condensación y deshidrohalogenación alcalina tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Las epihalohidrininas útiles incluyen epibromohidrina, diclorohidrina y especialmente epiclorohidrina.

65 Los alcoholes polihídricos adecuados pueden ser aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos e incluyen, pero sin limitación, fenoles que son al menos fenoles dihidricos, tales como dihidroxibencenos, por ejemplo, resorcinol, pirocatecol e hidroquinona. Los alcoholes polihídricos alifáticos que se pueden usar incluyen, pero sin limitación,

glicoles tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, pentametilenglicol, polioxiálquilenglicol; polioles tales como sorbitol, glicerol, 1,2,6-hexanotriol, eritritol y trimetilolpropano y mezclas de los mismos. Un ejemplo de un alcohol cicloalifático adecuado es ciclohexano dimetanol, y el poliepóxido preferente es el éter poliglicidílico de 1,4-ciclohexano dimetanol.

5 La resina de poliéster que se hace reaccionar con el ácido fosforoso contiene tanto la funcionalidad hidroxilo como la funcionalidad de ácido carboxílico. La resina de poliéster tienen normalmente un índice de hidroxilo de 20 a 75 mg de KOH por gramo de resina de poliéster y un índice de acidez de 15 a 20 mg de KOH por gramo de resina de poliéster; cada uno medido en una base de sólidos no volátiles.

10 Las resinas de poliéster tienen pesos moleculares promedio en número (Mn) de 1.000 a 10.000 g/mol.

15 Las resinas de poliéster adecuadas se preparan normalmente por condensación (esterificación) de acuerdo con procedimientos conocidos [véase, por ejemplo, Zeno Wicks, Jr., Frank N. Jones y S. Peter Pappas, Organic Coatings: Science and Technology, Vol. 1, págs. 122-132 (John Wiley & Sons: Nueva York, 1992)]. La resina de poliéster procede generalmente de una mezcla de, al menos, un alcohol polifuncional (poliol), generalmente una mezcla de dioles y trioles esterificados con un poliácido o un anhídrido. El componente poliácido comprende un ácido o anhídrido policarboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado.

20 Las resinas de poliéster se preparan normalmente a partir de una mezcla del ácido policarboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado, generalmente con un ácido policarboxílico aromático y/o alifático, y un componente de poliol, normalmente una mezcla de un diol y un triol. El poliol y el ácido policarboxílico se combinan en proporciones deseadas y se hacen reaccionar químicamente usando procedimientos de esterificación (condensación) convencional para proporcionar un poliéster que tiene grupos tanto hidroxilo como de ácido carboxílico en la resina de poliéster.

25 Ejemplos de ácidos o anhídridos policarboxílicos adecuados incluyen, pero sin limitación, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácidos isoftálico, anhídrido trimelítico, ácido tereftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido succínico, ácido sebácico y diversas mezclas de los mismos.

30 Cuando se usa, el ácido policarboxílico aromático se usa en cantidades de 70 por ciento en peso, normalmente 50 a 65 por ciento en peso basado en el peso total del ácido o anhídrido policarboxílico.

35 Ejemplos de dioles, trioles y polioles adecuados incluyen, pero sin limitación, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, glicerol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano, tripropilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, hexilenglicol, ciclohexanodimetanol y polietileno o polipropilenglicol.

40 Como se ha mencionado anteriormente, el componente de poliol es una mezcla de un diol y un triol. La relación en peso del diol al triol oscila normalmente entre 0,5 y 10 y 1.

La relación de equivalentes del componente de poliol al ácido policarboxílico es de 0,9 a 1,1 a 1.

45 El ácido fosforoso que se hace reaccionar con el poliepóxido y/o la resina de poliéster puede ser un ácido fosfínico, un ácido fosfónico o es preferentemente ácido fosfórico. El ácido fosfórico puede estar en forma de una solución acuosa, por ejemplo, una solución acuosa al 85 por ciento en peso, o puede ser ácido fosfórico al 100 por ciento o ácido superfosfórico. El ácido se proporciona en cantidades de aproximadamente 0,2-0,5 equivalentes de ácido fosfórico por equivalente de epoxi del poliepóxido e hidroxilo del poliéster, es decir, 0,2-0,45 grupos P-OH por grupo oxirano o por grupo hidroxilo del poliéster. La reacción del ácido fosforoso con el poliepóxido y/o el poliéster se realiza normalmente en un disolvente orgánico. El disolvente orgánico para la reacción con el poliepóxido es preferentemente un compuesto hidroxilo funcional, normalmente un compuesto monofuncional. Entre los compuestos con funcionalidad hidroxilo que se pueden usar están los alcoholes alifáticos, alcoholes cicloalifáticos y alquil éter alcoholes. Los compuestos con funcionalidad hidroxilo particularmente preferentes incluyen n-butanol y 2-butoxietanol. Para la reacción con el poliéster, el disolvente orgánico es normalmente un disolvente aromático, una cetona o un éster. Ejemplos incluyen metil etil cetona, metil isobutil cetona, butil glicol acetato y metoxipropil acetato. El disolvente orgánico normalmente tiene un punto de ebullición de 65 a 250 °C. El disolvente orgánico para la reacción está normalmente presente en cantidades de aproximadamente 20 a 50 por ciento en peso basado en el peso total de ácido fosforoso, éter poliglicidílico de ciclohexanodimetanol y disolvente orgánico.

60 Los reactivos y el disolvente orgánico se mezclan normalmente a una temperatura entre 50 °C y 95 °C y una vez que los reactivos se ponen en contacto, la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura preferentemente entre 90 °C y 200 °C. La reacción normalmente se permite que transcurra durante un período de aproximadamente 45 minutos a 6 horas.

65 El producto de reacción está normalmente presente en la composición de recubrimiento en cantidades de hasta 10

por ciento en peso, preferentemente 0,1 a 5 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina en la composición de recubrimiento. Cantidades inferiores a 0,1 por ciento en peso dan como resultado una adhesión inferior de la composición de recubrimiento al sustrato en el que las cantidades superiores al 10 por ciento en peso no proporcionan ninguna ventaja adicional.

5 Además del poliéter poliol, la composición de recubrimiento puede contener opcionalmente un polímero adyuvante. Ejemplos de dichos polímeros adyuvantes son polímeros acrílicos y polímeros de poliéster.

10 El polímero acrílico es preferentemente un polímero procedente de uno o más monómeros acrílicos. Además, se pueden usar mezclas de polímeros acrílicos procedentes de los monómeros de ácido acrílico. Los monómeros preferentes son ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, pentaacrilato, acrilato de hexilo, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, pentametacrilato y metacrilato de hexilo. El polímero acrílico también puede contener grupos hidroxilo que normalmente proceden de ésteres de ácido acrílico o metacrílico sustituidos con hidroxilo. Ejemplos incluyen acrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo. El peso molecular medio en peso del componente de polímero acrílico es preferentemente de al menos 5.000 g/mol, más preferentemente de 15.000 a 100.000 g/mol. El polímero acrílico normalmente tiene un índice de acidez de 30 a 70, tal como 40 a 60 mg de KOH/g; un índice de hidroxilo de 0 a 100, tal como 0 a 70 mg de KOH/g y una temperatura de transición vítrea (Tg) de -20 a + 100 °C, tal como +20 a + 70 °C.

20 Los polímeros de poliéster se preparan mediante procedimientos bien conocidos en la técnica que comprenden la reacción de polimerización por condensación de uno o más ácidos policarboxílicos con uno o más polioles. Ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados son ácido ftálico, ácidos isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido metiltetrahidroftálico, ácido metilhexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido dodecano-dioico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido naftileno dicarboxílico, ácido piromelítico, ácidos grasos dímeros y/o ácido trimelíticos.

30 El componente de poliol se selecciona, por ejemplo, de dioles o trioles y preferentemente de mezclas de los mismos. Ejemplos de polioles adecuados incluyen etilenglicol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano y glicerol. El poliéster tiene preferentemente un peso molecular promedio en número entre 1.000 y 20.000 g/mol.

35 Los polímeros de poliéster normalmente tienen un índice de acidez entre 0 y 20, tal como 0 a 5 mg de KOH/g, un índice de hidroxilo entre 50 y 200, tal como 70 a 150 mg de KOH/g, una temperatura de transición vítrea (Tg) entre -20 °C y + 50 °C, tal como -10 °C y + 40 °C.

Los polioles adyuvantes cuando están presentes, están presentes en cantidades de hasta 90 por ciento en peso, generalmente de 10 a 90 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina en la composición de recubrimiento.

40 Normalmente, los agentes de curado están presentes en la composición, que son reactivos con el poliéter poliol y el poliol adyuvante.

45 Entre los agentes de curado que se pueden usar están los fenoplastos o resinas de fenol-formaldehído y aminoplasto o resinas triazina-formaldehído. Las resinas de fenol-formaldehído son preferentemente del tipo resol. Ejemplos de fenoles adecuados son el propio fenol, butil fenol, xilenol y cresol. Las resinas de cresol-formaldehído, los tipos normalmente eterificados 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 disponibles en el mercado son PHENODUR® PR285 y BR612 y aquellas resinas vendidas con la marca comercial BAKELITE®, normalmente BAKELITE 6581 LB.

50 Ejemplos de resinas aminoplasto son aquellas que se forman haciendo reaccionar una triazina tal como melamina o benzoguanamina con formaldehído. Preferentemente, estos condensados están normalmente eterificados con metanol, etanol y butanol incluyendo mezclas de los mismos. Para la preparación química y el uso de las resinas 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 están disponibles en el mercado con la marca comercial MAPRENAL® tal como MAPRENAL MF980 y con la marca comercial CYMEL® tal como CYMEL 303 y CYMEL 1128, disponibles en Cytec Industries. Normalmente, el agente de reticulación está presente en cantidades de 5 a 50, preferentemente 20 a 40 por ciento en peso, estando los porcentajes en peso basados en el peso de los sólidos totales de resina en la composición de recubrimiento.

65 Se pueden incluir otros ingredientes opcionales en la composición de recubrimiento. Normalmente, la composición de recubrimiento contendrá un diluyente, tal como agua, o un disolvente orgánico o una mezcla de agua y disolvente orgánico para dispersar el aglutinante resinoso y el producto de reacción de un ácido fosforoso y el poliepóxido y/o el poliéter poliol. El disolvente orgánico se selecciona para tener suficiente volatilidad para evaporarse esencialmente por completo de la composición de recubrimiento durante el proceso de curado, tal como

durante el calentamiento de 175-205 °C durante aproximadamente 5 a 15 minutos. Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son hidrocarburos alifáticos tales como disolventes derivados del petróleo y nafta VM & P de alto punto de inflamación; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno 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 isobutilcetona y similares; ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo y similares; glicoles tales como butil glicol, éteres de glicol tales como metoxipropanol y monometiléter de etilenglicol y monobutiléter de etilenglicol y similares. También se pueden usar mezclas de diversos disolventes orgánicos. Para las composiciones acuosas que contienen polímeros adyuvantes con funcionalidad de ácido tales como polímeros acrílicos con funcionalidad de ácido, los grupos ácidos se neutralizan al menos parcialmente con una amina para ayudar en la dispersión o la disolución del polímero adyuvante en el medio acuoso. Cuando está presente, el diluyente se usa en las composiciones de recubrimiento en cantidades de aproximadamente 20 a 80, tales como 30 a 70 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de recubrimiento.

Otro ingrediente opcional que normalmente está presente en la composición de recubrimiento es un catalizador para aumentar la velocidad de curado o la reticulación de las composiciones de recubrimiento. Generalmente, se puede usar un catalizador ácido y normalmente está presente en cantidades de aproximadamente 0,05 a un 5 por ciento en peso. Ejemplos de catalizador adecuado son ácido dodecil benceno sulfónico, ácido metanosulfónico, ácido paratoluenosulfónico, ácido dinonilnaftaleno disulfónico y ácido fenil fosfónico. Se ha descubierto que la cantidad de catalizador ácido en las composiciones de recubrimiento de la invención no es tan grande como se esperaría normalmente debido a la presencia del producto de reacción del ácido fosforoso con el poliepóxido y/o el poliéster. Estos productos de reacción son ácidos y se ha descubierto que contribuyen al curado de la composición de recubrimiento.

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 de metal revestido. Los lubricantes preferentes incluyen, por ejemplo, cera de carnauba y lubricantes de tipo polietileno. Si se usa, el lubricante está preferentemente presente en las composiciones de recubrimiento de al menos 0,1 por ciento en peso, basado en el peso de los sólidos de resina en la composición de recubrimiento.

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

Los tensioactivos se pueden añadir opcionalmente a la composición de recubrimiento para ayudar al flujo y a la humectación del sustrato. Ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen, pero sin limitación, poliéter de nonil fenol y sales. Si se usa, el tensioactivo está presente en cantidades de al menos 0,01 por ciento y no mayores de 10 por ciento basado en el peso de los sólidos de resina de la composición de recubrimiento.

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 sus derivados o residuos, incluyendo bisfenol A ("BPA") y éter diglicidílico de bisfenol A ("BADGE"). A veces, dichas composiciones se denominan «sin intención de BPA» ya que el BPA, que incluye derivados o residuos del mismo, no se añade intencionadamente, pero puede estar presente en cantidades traza debido a la inevitable contaminación del entorno. Las composiciones también pueden estar 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 diglicidílico de bisfenol F ("BPF"). La expresión «sustancialmente libre», tal como se usa en el presente 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 mencionados anteriormente, derivados o residuos del mismo.

Las composiciones de recubrimiento 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, latas de dos piezas, latas de tres piezas, etc.). Además de los recipientes para alimentos y bebidas, las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar a recipientes para aplicaciones en aerosol tales como desodorante y laca para el cabello.

Las latas de dos piezas se fabrican uniendo un cuerpo de lata (normalmente un cuerpo de metal estirado) con un extremo de lata (normalmente un extremo de metal estirado). Los recubrimientos de la presente invención son adecuados para uso en situaciones de contacto con alimentos o bebidas y pueden usarse en el interior o el exterior de dichas latas. Son particularmente adecuados para recubrimientos líquidos aplicados por pulverización, recubrimientos de lavado, recubrimientos de lámina, sobre recubrimientos de barniz y recubrimientos de costura lateral.

El recubrimiento por pulverización incluye la introducción de la composición de recubrimiento en el interior o el exterior de un recipiente de envasado preformado. Los recipientes de envasado preformados típicos adecuados para el recubrimiento por pulverización incluyen latas para alimentos, recipientes de cerveza y bebidas, y similares. A continuación, el recipiente preformado pulverizado se somete a calor para eliminar los disolventes residuales y

endurecer el recubrimiento.

Un recubrimiento de serpentín se describe como el recubrimiento, normalmente mediante la aplicación de un recubrimiento con rodillo de un serpentín continuo compuesto de un metal (por ejemplo, acero o aluminio). Una vez recubierta, el serpentín de recubrimiento se somete a un ciclo corto de curado térmico, ultravioleta y/o electromagnético, para el endurecimiento (por ejemplo, secado y curado) del recubrimiento. Los recubrimientos de serpentín proporcionan sustratos de metal recubiertos (por ejemplo, acero y/o aluminio) que se pueden fabricar como artículos formados, tales como latas de alimentos estiradas de dos piezas, latas de alimentos de tres piezas, extremos de latas de alimentos, latas estiradas y planchadas, extremos de latas de bebidas y similares.

Un recubrimiento de lavado se describe comercialmente como el recubrimiento del exterior de las latas estiradas y planchadas de dos piezas («D&I») con una capa delgada de recubrimiento protector. El exterior de estas latas D&I se «recubre por lavado» pasando las latas D&I de dos piezas preformadas bajo una cortina de una composición de recubrimiento. Las latas están invertidas, es decir, el extremo abierto de la lata está en la posición «hacia abajo» cuando pasa a través de la cortina. Esta cortina de la composición de recubrimiento adquiere un aspecto de «cascada». Una vez que estas latas pasan bajo esta cortina de la composición de recubrimiento, el material de recubrimiento líquido recubre eficazmente el exterior de cada lata. El exceso de recubrimiento se elimina mediante el uso de una «cuchilla de aire». Una vez que se aplica la cantidad deseada del recubrimiento al exterior de cada lata, cada lata se pasa a través de un horno de curado térmico, ultravioleta y/o electromagnético para endurecer (por ejemplo, secar y curar) el recubrimiento. El tiempo de residencia de la lata recubierta dentro de los límites del horno de curado es normalmente de 1 minuto a 5 minutos. La temperatura de curado dentro de este horno oscilará normalmente entre 150 °C y 220 °C.

Un recubrimiento de lámina se describe como el recubrimiento de las piezas separadas de diversos materiales (por ejemplo, acero o aluminio) que han sido cortadas previamente en "láminas" cuadradas o rectangulares. Las dimensiones típicas de estas láminas son de aproximadamente un metro cuadrado. Una vez recubiertas, cada hoja se somete a curado. Una vez endurecidas (por ejemplo, secadas y curadas), las láminas del sustrato recubierto se recogen y se preparan para su posterior fabricación. Los recubrimientos de lámina proporcionan un sustrato de metal recubierto (por ejemplo, acero o aluminio) que puede fabricarse con éxito en artículos formados, tales como latas estiradas de alimentos de dos piezas, latas de alimentos de tres piezas, extremos de latas de alimentos, latas estiradas y planchadas, extremos de latas de bebidas y similares.

Un recubrimiento de costura lateral se describe como la aplicación por pulverización de un recubrimiento líquido sobre el área soldada de las latas de alimentos de tres piezas formadas. Cuando se preparan latas de alimentos de tres piezas, se forma una pieza rectangular de sustrato recubierto en un cilindro. La formación del cilindro se hace permanente debido a la soldadura de cada lado del rectángulo mediante soldadura térmica. Una vez soldadas, cada lata requiere normalmente una capa de recubrimiento líquido, que protege la «soldadura» expuesta de la corrosión posterior o de otros efectos al alimento contenido. Los recubrimientos líquidos que funcionan en este papel se denominan «bandas de costura lateral». Las bandas 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 a entender la presente invención y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la misma. A menos que se indique otra cosa, todas las partes y porcentajes están en peso.

#### Ejemplo A

Producto de reacción de ácido fosfórico y éter diglicídico de ciclohexano dimetanol

Se añaden 110,14 g de ácido ortofosfórico al 85 por ciento y 89,30 g de butanol al matraz. La mezcla se calienta a 110 °C bajo una manta inerte de nitrógeno. Cuando se alcanza la temperatura, se apaga la manta de nitrógeno y se alimenta una premezcla de 463,30 g de éter diglicídico de 1,4-ciclohexanodimetanol (0,286 equivalentes de ácido fosfórico por equivalente de epoxi) y 151,27 g de butanol durante un período de 2 horas y 10 minutos. La temperatura del lote se mantiene por debajo de 118 °C durante la adición. Después de completar las 2 horas y 10 minutos de alimentación, se añaden 13,7 g de butanol al matraz y la temperatura se reduce a 104 °C y se mantiene durante 2 horas adicionales. Se añaden 17,30 g adicionales de butanol al matraz y el producto de reacción resultante tuvo un contenido de sólidos de resina de 65,91 por ciento en peso.

**Ejemplo 1**

Un barniz transparente fue incluido de la siguiente mezcla de ingredientes:

Ingrediente	Partes en Peso	Peso de sólidos no volátiles
Componente de resina acrílica <sup>1</sup>	524,8	158,1
Poliol de sacarosa <sup>2</sup>	87,413	87,413
Cymel 303 <sup>3</sup>	107,591	107,591
Éter diglicídico de 1,4-ciclohexanodimetanol del Ejemplo A	2,769	1,825
Fenil fosfato ácido (catalizador)	1,110	0,833
Agua Desionizada	134,300	0,000
<sup>1</sup> Resina acrílica que contiene un grupo de ácido carboxílico parcialmente neutralizada con amina y dispersada en agua. <sup>2</sup> VORANOL 360 de Dow Chemical Co. <sup>3</sup> Reticulante de melamina metilada de Cytec Industries.		

5 Los ingredientes se añadieron a un recipiente en el orden indicado con agitación suave para formar un barniz transparente.

10 El barniz transparente se aplicó a una lata de bebida de aluminio sin recubrir limpia y aplanada usando una barra de estirado enrollada de 0,006 hilos. La lata recubierta se horneó durante 180 segundos en un horno eléctrico de tiro forzado a 204 °C seguido de inmersión durante 30 minutos en agua desionizada hirviendo. A continuación, la lata recubierta se secó con una toalla y se marcó con líneas cruzadas para hacer 100 cuadrados de 3 x 3 mm. Se aplicó cinta adhesiva Scotch 610 sobre el área marcada y se frotó para adherirse al recubrimiento. La cinta adhesiva se retiró de un tirón rápido. No hubo pérdida de adhesión en el área marcada del panel.

15 La lata recubierta como se describió anteriormente también se sumergió durante 10 minutos a 82 °C en una solución de detergente Joy al 1 %. La lata recubierta se secó y se probó para la determinación de la adhesión como se describió anteriormente. No hubo pérdida de adhesión en el área marcada del panel.

**20 Ejemplos 2-4**

Se preparó una serie de composiciones de recubrimiento de recipiente. La primera fue la composición del Ejemplo 1 que contenía un polioliol de sacarosa. Con fines comparativos, la segunda composición se preparó con partes iguales en peso de un polioliol de bisfenol A (condensado de bisfenol A y óxido de etileno (relación molar 1 a 6) disponible de BASF como MACOL 98B) sustituyendo al polioliol de sacarosa. La tercera composición era el control y no contenía polioliol de sacarosa o polioliol de bisfenol A.

30 Las composiciones se aplicaron a latas de bebida de aluminio sin recubrir, limpias y aplanadas usando una barra de estirado enrollada de 0,006 hilos. Las latas recubiertas se hornearon durante 40 segundos en un horno eléctrico de tiro forzado a 204 °C. Las latas recubiertas se retiraron del horno, se enfriaron y se evaluaron para la determinación de la adhesión. Los resultados son los siguientes:

N.º de Ejemplo	Adhesión (doble fricción con MEK) <sup>1</sup>
2	95
3 (Comparativo)	90
4 (Control)	36
<sup>1</sup> Una almohadilla de algodón impregnada con metil etil cetona (MEK) se envolvió sobre la bola de un martillo de bolas de 0,9 kg y se movió hacia adelante y hacia atrás sobre el recubrimiento hasta que el recubrimiento se dañó gravemente.	



**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de recubrimiento que comprende:

- 5 (a) un poliéter poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo de 3 a 8 que comprende un producto de reacción de una mezcla de reacción que comprende un sacárido y un óxido de alquileo y  
(b) un producto de reacción de:  
10 (i) un ácido fosforoso y  
(ii) un poliepóxido y/o un poliéster poliol,

en donde la composición de recubrimiento está sustancialmente libre de bisfenol A y derivados de bisfenol A.

15 2. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1 en la que el poliéter poliol tiene una funcionalidad hidroxilo de 6 a 8 o tiene un índice de hidroxilo de 150 a 600.

3. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1 en la que el sacárido comprende sacarosa y/o en la que el óxido de alquileo comprende óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno.

20 4. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1 en la que el ácido fosforoso es ácido fosfórico.

5. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1 en la que el poliepóxido es un éter diglicídico de un diol.

25 6. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1 que está esencialmente libre o completamente libre de bisfenol A y derivados de bisfenol A.

7. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1 que está sustancialmente libre, preferentemente esencialmente libre o completamente libre de bisfenol F y derivados de bisfenol F.

30 8. La composición de recubrimiento de la reivindicación 6 en la que el poliepóxido comprende un éter diglicídico de un diol alifático y/o cicloalifático, en la que el diol comprende preferentemente ciclohexano dimetanol.

35 9. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1 en la que el poliéster poliol tiene un Mn de 2000 a 10.000, un índice de hidroxilo de 20 a 75 y un índice de acidez de 15 a 25.

10. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1 en la que el ácido fosforoso se usa en cantidades de 0,2 a 0,5 equivalentes por equivalente de epóxido en la resina epoxi o por equivalente de hidroxilo en el poliéster poliol.

40 11. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1 en la que el poliéter poliol está presente en cantidades del 2 al 50 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina en la composición de recubrimiento y/o en la que (b) está presente en una cantidad de hasta el 10 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina.

45 12. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1 que comprende además un poliol que comprende un polímero acrílico y/o un polímero de poliéster, en la que el poliol está preferentemente presente en cantidades del 10 al 90 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina.

50 13. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1 que comprende además un agente de reticulación, en la que el agente de reticulación comprende preferentemente un aminoplasto y/o un fenolplasto o en la que el agente de reticulación está preferentemente presente en cantidades del 5 al 50 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina en la composición de recubrimiento.

14. Un artículo recubierto que comprende:

- 55 (a) un sustrato, y  
(b) depositado en al menos una porción del sustrato de la composición de recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

60 15. El artículo recubierto de la reivindicación 14 en el que el sustrato es un recipiente tal como un recipiente para alimentos o bebidas, que puede ser en particular una lata, en donde el recubrimiento se deposita preferentemente en las paredes exteriores de la lata.