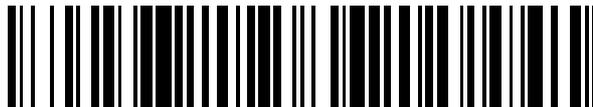


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 662**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/80** (2006.01)

**C09D 5/44** (2006.01)

**C09D 163/00** (2006.01)

**C08G 18/58** (2006.01)

**C09D 201/08** (2006.01)

**C09D 133/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2014 PCT/EP2014/054624**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14139972**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2014 E 14708888 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2970563**

54 Título: **Microgeles preparados usando sistemas reticulantes híbridos y composiciones de recubrimiento que tienen microgeles preparados a partir de los mismos**

30 Prioridad:

**14.03.2013 US 201361781343 P**

**24.05.2013 EP 13169100**

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

**12.03.2018**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.**

**(100.0%)**

**Velperweg 76**

**6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**CRAUN, GARY PIERCE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 658 662 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

Microgeles preparados usando sistemas reticulantes híbridos y composiciones de recubrimiento que tienen microgeles preparados a partir de los mismos

**Antecedentes de la invención**

## 5 1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento que tienen microgeles y sustratos recubiertos con las composiciones de recubrimiento.

## 2. Descripción de la técnica relacionada

10 Los recubrimientos industriales son recubrimientos protectores de superficies aplicados a sustratos y son típicamente curados o reticulados para formar películas continuas con fines decorativos y de protección. Los recubrimientos protectores normalmente comprenden un aglutinante polimérico orgánico, pigmentos y diversos aditivos, donde el aglutinante polimérico actúa como un vehículo fluido para los pigmentos y confiere propiedades teológicas al recubrimiento. Tras el curado o la reticulación, el aglutinante polimérico se endurece y funciona como un aglutinante para los pigmentos y proporciona la adhesión de la película seca al sustrato.

15 Las resinas epoxi han sido particularmente deseables para su uso en recubrimientos protectores como un aglutinante polimérico. Las resinas epoxi proporcionan ventajosamente tenacidad, flexibilidad, adherencia y resistencia química a las composiciones de recubrimiento resultantes. Las composiciones de recubrimiento dispersadas en agua que contienen resinas epoxi son muy deseables como composiciones de recubrimiento de envasado para sustratos de alimentos y bebidas, y son particularmente útiles para las superficies interiores de dichos sustratos.

20 La patente de EE.UU. de titularidad común No. 5.508.325 describe composiciones de recubrimiento que tienen microgeles preparados mediante la reticulación de un polímero con función carboxilo con una resina epoxi. Las patentes estadounidenses de titularidad común 5.733.239 y 5.877.239 también se refieren a la tecnología de microgel.

25 **Compendio de la invención**

Las composiciones de recubrimiento formadas a partir de resinas epoxi se han usado para recubrir envases y recipientes para alimentos y bebidas. Aunque el peso de la evidencia científica, interpretada por las principales agencias de seguridad alimentaria regulatorias a nivel mundial en EE.UU., Canadá, Europa y Japón, muestra que los niveles de bisfenol A a los que los consumidores están expuestos con los recubrimientos comerciales actuales a base de epoxi, algunos consumidores son seguros y los propietarios de marcas continúan expresando su preocupación, y es deseable un recubrimiento que no contenga bisfenol A o cualquier otro disruptor endocrino.

30 Ahora se ha descubierto que se pueden preparar composiciones de recubrimiento con un alto contenido de sólidos y un mínimo o nada de gelificación a partir de un microgel que mezcla un polímero con funcionalidad carboxilo y un sistema de reticulante híbrido, en el que el sistema de reticulante híbrido comprende a) un primer reticulante que comprende una resina epoxi, y b) un segundo reticulante que comprende una sustancia activa térmicamente. Según la presente invención, la composición de recubrimiento comprende un microgel exento de bisfenol A, en donde el microgel se prepara mezclando un copolímero con funcionalidad carboxilo y un sistema de reticulante híbrido e invirtiendo la mezcla en agua, en donde el sistema de reticulante híbrido comprende:

a) un primer reticulante que comprende una resina epoxi sin bisfenol A; y

40 b) un segundo reticulante que comprende un reticulante térmicamente activo capaz de reticular el recubrimiento a temperaturas de calentamiento que oscilan entre 120 y 275°C, en donde el segundo reticulante comprende un compuesto fenólico, que está en el producto de reacción de fenol o un fenol sustituido con formaldehído, formaldehído de urea, un compuesto de oxazolona, un isocianato bloqueado o un compuesto de melamina, o una mezcla de los anteriores, y en donde el microgel se forma a partir de la reacción de los grupos carboxilo del polímero con funcionalidad carboxilo y el primer reticulante. El primer reticulante reticula el polímero con funcionalidad carboxilo formando el microgel.

El reticulante térmicamente activo del segundo reticulante no está activado hasta que la composición de recubrimiento se calienta.

50 El reticulante térmicamente activo está presente mientras que el primer reticulante convierte el polímero con funcionalidad carboxilo en un microgel. Durante el calentamiento, los disolventes se evaporan y el microgel se cura y reacciona con el reticulante térmicamente activo.

Un microgel es una partícula de gel reticulado de pequeño tamaño de partícula suspendida en agua.

Se puede formar un microgel con o sin bisfenol A. La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento que tienen microgeles libres de bisfenol A, y sustratos recubiertos con las composiciones de recubrimiento. Los microgeles de la invención pueden usarse en la preparación de composiciones de recubrimiento adecuadas, entre otros, como recubrimientos protectores que incluyen recubrimientos de envasado para envases y recipientes para alimentos y bebidas.

### Descripción detallada de la invención

Tal como se usa en las realizaciones descritas anteriormente y otras realizaciones de la descripción y las reivindicaciones descritas en la presente, los siguientes términos tienen generalmente el significado indicado, pero estos significados no están destinados a limitar el alcance de la invención si se logra el beneficio de la invención al inferir un significado más amplio de los siguientes términos.

La presente invención incluye sustratos recubiertos al menos en parte con una composición de recubrimiento de la invención y procedimientos para recubrir los sustratos. El término "sustrato" como se utiliza aquí incluye, latas, latas de metal, envases, recipientes, recipientes o cualquier porción de los mismos usados para retener, tocar o contactar cualquier tipo de alimento o bebida. Además, los términos "sustrato", "latas de alimentos", "recipientes de alimentos" y similares incluyen, por ejemplo, "extremos de latas", que pueden estar estampados de la reserva de latas y utilizados en el envasado de bebidas.

Ahora se ha descubierto que las composiciones de recubrimiento con un alto contenido de sólidos y un mínimo o nada de gelificación se pueden preparar a partir de un microgel. Un alto contenido de sólidos es importante para ayudar a lograr un espesor de película adecuado. Un microgel de la invención se prepara mezclando un copolímero con funcionalidad carboxilo y un sistema reticulante híbrido e invirtiendo la mezcla en agua, en donde el sistema reticulante híbrido comprende: a) un primer reticulante que comprende una resina epoxi sin bisfenol A; y b) un segundo reticulante que comprende un reticulante térmicamente activo capaz de reticular el recubrimiento a temperaturas de calentamiento que varían de 120 a 275°C, en donde el segundo reticulante comprende un compuesto fenólico, que es el producto de reacción de fenol o un fenol sustituido con formaldehído, formaldehído de urea, un compuesto de oxazolina. Un isocianato bloqueado, un compuesto de melamina, o una mezcla de los anteriores, y en donde el microgel se forma a partir de la reacción de los grupos carboxilo del polímero con funcionalidad carboxilo y el primer reticulante.

El reticulante térmicamente activo del segundo reticulante no se activa hasta que la composición de recubrimiento se calienta. Durante el calentamiento, los solventes se evaporan y el microgel se cura y reacciona con el reticulante térmicamente activo. Sin embargo, dado que el reticulante térmicamente activo está presente mientras que el primer reticulante convierte el polímero con funcionalidad carboxilo en un microgel, su presencia ayuda a proporcionar un mayor contenido de sólidos.

En algunas realizaciones, el polímero con funcionalidad carboxilo se puede preparar polimerizando una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados. Los monómeros etilénicamente insaturados pueden contener insaturación de doble enlace carbono a carbono y pueden ser un monómero de vinilo, un monómero estirénico, un monómero acrílico, un monómero alílico, un monómero de acrilamida, un monómero con funcionalidad carboxilo o una mezcla de los mismos. Los monómeros vinílicos pueden incluir ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo y vinil ésteres de alquilo inferior similares, haluros de vinilo, hidrocarburos aromáticos vinílicos tales como estireno y estirenos sustituidos, monómeros alifáticos de vinilo tales como alfa olefinas y dienos conjugados y vinil alquil éteres tales como metil vinil éter y vinil éteres de alquilo inferior. Los monómeros acrílicos pueden incluir ésteres de alquilo inferior de ácido acrílico o metacrílico que tienen una cadena de éster alquílico de uno a doce átomos de carbono, así como derivados aromáticos de ácido acrílico y metacrílico. Los monómeros acrílicos pueden incluir acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, butilo y propilo, acrilato y metacrilato de 2-etilhexilo, acrilatos y metacrilatos de ciclohexilo, decilo e isodecilo y diversos acrilatos y metacrilatos similares. Los monómeros con funcionalidad carboxilo pueden incluir ácido acrílico y ácido metacrílico, y ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico y ácido fumárico, (met)acrilatos de hidroxietilo. El componente de monómero etilénicamente insaturado también puede incluir monómeros de amida tales como acrilamidas, monómeros de N-metilol tales como N-metilol-actiamida. La funcionalidad de carboxilo puede usarse como un medio para ayudar a la dispersión en el agua.

El polímero con funcionalidad carboxilo se puede preparar por polimerización de los monómeros etilénicamente insaturados en presencia de un iniciador. Los iniciadores adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos azo tales como, por ejemplo, 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 1-t-butil-azocianociclohexano), hidroperóxidos tales como, por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno, peróxidos tales como, por ejemplo, peróxido de benzoilo, peróxido de caprililo, peróxido de di-t-butilo, 3,3'-di(t-butilperoxi)butirato de etilo, 3,3'-di(t-amilperoxi)butirato de etilo, t-amilperoxi-2-etilhexanoato, 1,1,3,3-tetrametilbutil-peroxi-2-etilhexanoato, y t-butilperoxi pivilato, perésteres tales como, por ejemplo, peracetato de t-butilo, perftalato de t-butilo y perbenzoato de t-butilo, así como percarbonatos, tales como, por ejemplo, dicarbonato de di(1-ciano-1-metiletil) peroxi, perfosfatos, peroctoato de t-butilo y similares, así como combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el iniciador puede estar presente en una cantidad de 0,1 a 15%, y alternativamente de 1 a 5%, en base al peso de la mezcla de monómeros utilizada para formar el polímero con funcionalidad carboxilo.

5 El polímero con funcionalidad carboxilo se puede preparar mediante polimerización no acuosa de los monómeros etilénicamente insaturados en un disolvente. Los disolventes tales como xileno, benceno, etilbenceno, tolueno, alcoxi alcohol, metanol, etanol, propanol, butanol y similares, etilenglicol monobutil éter, etilenglicol monohexil éter, acetato de etilenglicol monobutil éter y similares, hexano, un alcohol mineral y similares, son adecuados. Para la dispersión en agua, el disolvente debe ser al menos parcialmente soluble en agua.

10 Los monómeros etilénicamente insaturados pueden polimerizarse para formar el polímero con funcionalidad carboxilo calentando la mezcla de monómeros en presencia del iniciador a una temperatura de reacción de 30°C a 200°C, aunque la temperatura puede ajustarse dentro de un intervalo relativamente amplio para adaptarse la reactividad de la mezcla. Después de que los monómeros se añaden para formar el polímero con funcionalidad carboxilo, la mezcla de reacción normalmente se mantiene durante hasta tres horas a la temperatura de reacción para completar las conversiones de monómero. El polímero con funcionalidad carboxilo puede contener al menos 5% de un monómero de ácido polimerizado a base del peso total de monómeros.

15 En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento puede comprender de 20 a 95% en peso del microgel. Los monómeros con funcionalidad carboxilo presentes en el polímero con funcionalidad carboxilo pueden comprender de 3 a 40% en peso del polímero funcional carboxilo. El polímero con funcionalidad carboxilo puede tener un índice de acidez de 30 a 400 mg de KOH / gramo. El microgel también puede contener de 0,5 a 50% en peso del primer reticulante y de 1 a 80% en peso del segundo reticulante.

20 El primer reticulante incluye una o más resinas epoxi libre de bisfenol A. El primer reticulante forma un microgel por reacción con grupos carboxilo en el polímero con funcionalidad carboxilo. La resina epoxi puede ser una resina epoxi convencional utilizada en la técnica, tal como una resina epoxi alifática o aromática, tal como un éter diglicidílico o éter poliglicidílico de materiales como 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, sorbitol, polipropilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol, un alcohol graso, un glicol, un diol dímero y similares, así como un éster epoxi tal como el producto de reacción de un éter diglicidílico con un diácido, y similares, así como una mezcla de los mismos. En algunas realizaciones, el peso molecular medio numérico de la resina epoxi es de 150 a 2.000.

El segundo reticulante incluye un reticulante térmicamente activo, o una mezcla de un reticulante térmicamente activo con un reticulante térmicamente no activo.

30 El reticulante térmicamente activo puede ayudar a la reticulación de la película durante el calentamiento. El reticulante térmicamente activo incluye un compuesto fenólico que es un producto de reacción de fenol o un fenol sustituido con formaldehído; formaldehído de urea; un compuesto de oxazolina, tal como 1,3-fenilen-bis-oxazolina, un isocianato bloqueado, tal como el producto de reacción de diisocianato de isoforona (como un monómero o un polímero) con caprolactamo; un compuesto de melamina, tal como hexametoxi metil melamina; o una mezcla de los anteriores. El segundo reticulante puede ser una mezcla de reticulantes térmicamente activos. Los reticulantes térmicamente activos reticularán el recubrimiento a temperaturas de calentamiento (cocción) que varían de 120 a 275°C.

35 En ciertas realizaciones, el primer reticulante está presente en una cantidad de 0,5 a 50% en peso de la microgel o de 2 a 10% en peso del microgel. En ciertas realizaciones, el segundo reticulante está presente en una cantidad de 1 a 80% en peso de la microgel o de 5 a 40% en peso del microgel.

40 El microgel de la invención se prepara mezclando el polímero con funcionalidad carboxilo con el sistema de reticulante híbrido e invirtiendo la mezcla en agua. Se pueden usar procedimientos de reducción directa o inversa para invertir la mezcla en agua. Se pueden utilizar amoniaco, dimetiletanol amina, trietil amina, una amina terciaria o una combinación de los mismos como base inversora.

En algunas realizaciones, el microgel tiene un tamaño medio de partícula inferior a 1 micrón.

45 Para la pulverización y similares, la composición de recubrimiento puede contener entre 10 a 30% en peso de sólidos poliméricos con respecto a 70 a 90% en peso de agua y otros compuestos volátiles. Para aplicaciones distintas a la pulverización y similares, el polímero de microgel puede contener entre 10 y 40% en peso de sólidos poliméricos. Los disolventes orgánicos se pueden utilizar para facilitar la pulverización u otros procedimientos de aplicación. Las composiciones de recubrimiento de la presente invención se pueden pigmentar y / o opacar con pigmentos y opacificantes conocidos. Las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar mediante procedimientos convencionales conocidos en la industria del recubrimiento, tales como pulverización, laminación, inmersión y recubrimiento por flujo. Después de la aplicación en el sustrato, la composición de recubrimiento se puede curar térmicamente a una temperatura de 120°C a 275°C durante un tiempo suficiente para completar el curado y volatilizar los componentes fugitivos.

50 Para los sustratos destinados como recipientes para bebidas, las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar en algunas realizaciones a una velocidad en el intervalo de 0,5 a 15 miligramos de recubrimiento de polímero por pulgada cuadrada de la superficie del sustrato expuesto. En algunas realizaciones, el recubrimiento dispersable en agua se aplica a un espesor entre 1 y 25 micrones.

## Ejemplos

La invención se describirá adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos. Debe entenderse que los expertos en la técnica pueden realizar variaciones y modificaciones de estos ejemplos sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

### 5 Ejemplo 1

Se preparó un polímero calentando 120 gramos de butil cellosolve y 280 gramos de n-butanol a 120°C. Los siguientes compuestos se añadieron durante 2 horas: 8 gramos de peróxido de benzoilo en 75% de agua, 100 gramos de ácido metacrílico, 140 gramos de metacrilato de n-butilo y 160 gramos de metacrilato de metilo. A 10 continuación, se añadieron 8 mililitros de peroxoato de t-butilo y la mezcla se mantuvo durante 1 hora a 120°C para producir una mezcla de polímeros. La mezcla se enfrió.

A continuación, se mezclaron 100 gramos de la mezcla de polímero con 35,5 gramos de una resina fenólica y 5 gramos de una resina epoxi de sorbitol. La mezcla se agitó y calentó hasta 60°C. A continuación, se añadieron 9 gramos de dimetiletanol amina en 20 gramos de agua. La mezcla resultante se agitó durante 2 minutos, seguido por 15 la adición de 146 gramos de agua. La mezcla resultante se calentó hasta 90°C y se mantuvo durante 1 hora para producir un microgel con 25,4% de sólidos.

El microgel se extrajo con una barra de alambre enrollado # 7 en acero electroestañado de 80 # y se horneó a 200°C durante 10 minutos. Se produjo una película clara, brillante y ligeramente amarilla. La película tenía un 100% de adhesión (sin cinta adhesiva), sin daño después de dobles fricciones 100 MEK, una dureza de lápiz 2H, sin falla después de 60 libras de impacto hacia adelante o hacia atrás, y sin turbidez después de 1 hora en agua hirviendo.

### 20 Ejemplo 2: ejemplo comparativo que contiene solo el primer reticulante

Se combinaron 100 gramos del polímero del Ejemplo 1 con 5,0 gramos de resina epoxi de sorbitol y se calentó hasta 60°C. Se añadieron 9,0 gramos de dimetiletanol amina en 20 gramos de agua, luego se agregaron 82,5 gramos de agua. La mezcla resultante se calentó hasta 90°C y se mantuvo. La mezcla se gelificó después de 40 minutos. El contenido de sólidos de la mezcla fue 25,4% justo como en el Ejemplo 1.

### 25 Ejemplo 3

Se combinaron 100 gramos del polímero del Ejemplo 1 con 5,0 gramos de resina epoxi de sorbitol y 41,4 gramos de un reticulante de isocianato bloqueado (60% de sólidos, Bayer VP-207812) y se calentó hasta 60°C. Se añadieron 9,0 gramos de dimetiletanol amina en 20 gramos de agua, luego se añadieron 140 g de agua. La mezcla resultante se calentó hasta 90°C y se mantuvo durante 1 hora. El producto resultante fue un microgel estable con un contenido 30 de sólidos del 25,4%.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de recubrimiento que comprende un microgel exento de bisfenol A, en donde el microgel se prepara mezclando un polímero con funcionalidad carboxilo y un sistema de reticulante híbrido e invirtiendo la mezcla en agua, donde el sistema de reticulante híbrido comprende:
- 5 a) un primer reticulante que comprende una resina epoxi libre de bisfenol A; y
- b) un segundo reticulante que comprende un reticulante térmicamente activo capaz de reticular el recubrimiento a temperaturas de calentamiento que varían de 120 a 275°C, en el que el segundo reticulante comprende un compuesto fenólico que es el producto de reacción de fenol o un fenol sustituido con formaldehído, formaldehído de urea, un compuesto de oxazolina, un isocianato bloqueado, un compuesto de melamina, o una mezcla de los
- 10 anteriores,
- y en donde el microgel se forma a partir de la reacción de los grupos carboxilo del polímero con funcionalidad carboxilo y el primer reticulante.
2. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en la que el microgel tiene un tamaño medio de partícula inferior a 1 micrón.
- 15 3. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en la que el polímero con funcionalidad carboxilo está presente en una cantidad de 20 a 95% en peso del microgel.
4. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en la que el primer reticulante está presente en una cantidad de 0,5 a 50% en peso del microgel.
- 20 5. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en la que el segundo reticulante está presente en una cantidad de 1 a 80% en peso del microgel.
6. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en la que el polímero con funcionalidad carboxilo tiene un índice de acidez de 40 a 400 mg de KOH / gramo.
7. Un sustrato recubierto con la composición de recubrimiento de la reivindicación 1.
- 25 8. El sustrato recubierto de acuerdo con la reivindicación 8, seleccionado entre latas, latas de metal, envases, recipientes, receptáculos o cualquier porción de los mismos usado para retener, tocar o contactar cualquier tipo de alimento o bebida.