

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 695 026**

51 Int. Cl.:

B32B 27/36 (2006.01)
B64D 25/14 (2006.01)
B65D 23/02 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
C09D 133/08 (2006.01)
C09D 133/10 (2006.01)
C09D 133/12 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)
C09D 167/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.09.2007 PCT/US2007/078728**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2008 WO08036629**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2007 E 07842668 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2089225**

54 Título: **Recipientes de alimentos y bebidas y métodos de recubrimiento**

30 Prioridad:

19.09.2006 US 826108 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.12.2018

73 Titular/es:

**SWIMC LLC (100.0%)
101 West Prospect Avenue
Cleveland, Ohio 44115, US**

72 Inventor/es:

**GIBANEL, SEBASTIEN;
PROUVOST, BENOIT;
CLEAVER, MICHAEL;
STENSON, PAUL;
PAPE, DAVE y
SION, GEORGE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 695 026 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

Recipientes de alimentos y bebidas y métodos de recubrimiento.

5 ANTECEDENTES

Se ha utilizado una amplia variedad de recubrimientos para recubrir las superficies de los artículos de envasado (por ejemplo, recipientes de alimentos y bebidas). Por ejemplo, las latas de metal a veces se recubren usando operaciones de "recubrimiento de bobina" o "recubrimiento de lámina", es decir, una bobina
10 plana o lámina de un sustrato adecuado (por ejemplo, metal de acero o aluminio) es recubierta con una composición adecuada y se endurece (por ejemplo, por curado en un horno). El sustrato recubierto es conformado entonces para formar un extremo o cuerpo de lata. Alternativamente, las composiciones de recubrimiento líquidas pueden ser aplicadas (por ejemplo, por medio de pulverización, inmersión, laminado, etc.) al artículo formado y a continuación son endurecidas (por ejemplo, curadas en un horno).

15 Los recubrimientos de envases deben ser aptos preferiblemente para la aplicación a alta velocidad al sustrato y proporcionar las propiedades necesarias cuando se endurece para funcionar en este exigente uso final. Por ejemplo, el recubrimiento debe ser seguro para el contacto con alimentos, tener una excelente adhesión al sustrato y resistir la degradación durante largos períodos de tiempo, incluso cuando se encuentre expuesto a entornos hostiles.
20

Muchos recubrimientos de envasado actuales sufren de uno o más defectos de rendimiento y / o contienen cantidades de uno o más compuestos indeseables que pueden ser extraídos.

25 De lo que antecede, se apreciará que lo que se necesita en la técnica es un recipiente de envasado (por ejemplo, un recipiente para alimentos o bebidas), particularmente uno que esté recubierto con una composición que no contenga cantidades de compuestos indeseables puedan ser extraídos.

SUMARIO

30 La presente invención proporciona un recipiente para alimentos y bebidas que incluye un sustrato metálico que está al menos parcialmente recubierto con un recubrimiento preparado a partir de una composición que incluye un sistema de resinas, un agente reticulante y un catalizador de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 y 14 y un método para recubrir un recipiente para alimentos o bebidas de acuerdo con las reivindicaciones
35 12 y 13.

En una realización, se proporciona un recipiente para alimentos o bebidas. El recipiente para alimentos o bebidas incluye un sustrato metálico, en el que al menos una porción del sustrato metálico está recubierta con un recubrimiento preparado a partir de una composición que incluye: un sistema de resinas que incluye grupos carboxílicos, grupos hidroxilos o combinaciones de los mismos; un agente reticulante seleccionado del grupo que consiste en un agente reticulante fenólico, un agente reticulante amino y combinaciones de los mismos; y un catalizador seleccionado del grupo que consiste en un catalizador que contiene titanio, un catalizador que contiene circonio y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, la composición está sustancialmente libre de bisfenol A.
40

45 El sustrato metálico es preferiblemente acero o aluminio. El sistema de resinas incluye, preferiblemente, una resina de poliéster, una resina de acrilato, una resina de poliéster - acrilato injertada, o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el sistema de resinas es un sistema soluble en agua o dispersable en agua.

50 En otra realización, la presente invención proporciona un recipiente para alimentos o bebidas que incluye un sustrato metálico, en el que al menos una porción del sustrato metálico está recubierta con un recubrimiento preparado a partir de una composición que incluye: un sistema de resinas que incluye una resina de poliéster y una resina de acrilato; un agente reticulante seleccionado del grupo que consiste en un agente reticulante fenólico, un agente reticulante amino y combinaciones de los mismos; y un catalizador seleccionado del grupo que consiste en un catalizador que contiene titanio, un catalizador que contiene circonio y combinaciones de los mismos.
55

En otra realización, la presente invención proporciona un recipiente para alimentos o bebidas que incluye un sustrato metálico, en el que al menos una porción del sustrato metálico está recubierta con un recubrimiento preparado a partir de una composición que incluye: un sistema de resinas que incluye grupos oxirano y grupos carboxílicos, y opcionalmente grupos hidroxilos; un agente reticulante seleccionado del grupo que consiste en un agente reticulante fenólico, un agente reticulante amino y combinaciones de los mismos; y un catalizador seleccionado del grupo que consiste en un catalizador que contiene titanio, un catalizador que contiene circonio y combinaciones de los mismos.
60

65

En ciertas realizaciones, el sistema de resinas incluye una resina de poliéster. En ciertas realizaciones, la resina de poliéster es un producto de reacción de componentes que incluyen un ácido polibásico que contiene al menos dos grupos carboxilos y un alcohol polihídrico que contiene al menos dos grupos hidroxilos. Preferiblemente, la resina de poliéster es un producto de reacción de componentes que incluyen propilenglicol, trimetilolpropano, ácido tereftálico, ácido isoftálico y anhídrido maleico.

En ciertas realizaciones, el sistema de resinas incluye una resina de acrilato. En ciertas realizaciones, la resina de acrilato es un producto de reacción de componentes que incluyen un éster de ácido (meta) acrílico, un ácido mono - o multifuncional etilénicamente insaturado y un compuesto de vinilo opcional. Preferiblemente, la resina de acrilato es un producto de reacción de componentes que incluyen acrilato de etilo, ácido acrílico y estireno.

En ciertas realizaciones, el agente reticulante incluye un agente reticulante fenólico. En ciertas realizaciones, el agente reticulante fenólico incluye una resina fenólica que es un producto de reacción de componentes que incluyen un compuesto fenólico y formaldehído. Preferiblemente, el agente reticulante fenólico tiene un peso molecular promedio en peso de 800 a 8.000. Más preferiblemente, el agente reticulante fenólico tiene un peso molecular promedio en peso de 1.200 a 5.000.

En ciertas realizaciones, el compuesto fenólico usado para preparar el agente reticulante fenólico se selecciona del grupo que consiste en fenol, cresol, *p* - fenilfenol, *p* - terc - butilfenol, *p* - terc - amilfenol, ciclopentilfenol, ácido cresólico, bisfenol A y combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, el compuesto fenólico usado para preparar el agente reticulante fenólico se selecciona del grupo que consiste en fenol, cresol, *p* - fenilfenol, *p* - terc - butilfenol, *p* - terc - amilfenol, ciclopentilfenol, ácido cresólico y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el compuesto fenólico es fenol.

En ciertas realizaciones, el agente reticulante incluye un agente reticulante amino. En ciertas realizaciones, el agente reticulante amino se selecciona del grupo que consiste en aminoplastos. Preferiblemente, el aminoplasto se selecciona del grupo que consiste en resinas de benzoguanamina - formaldehído, resinas de melamina - formaldehído, resinas de melamina - formaldehído esterificadas, resinas de glicoluril - formaldehído, resinas de urea - formaldehído y combinaciones de las mismas. Más preferiblemente, el aminoplasto es una resina de hexametoximetil melamina completamente metilada.

En ciertas realizaciones, el catalizador es un catalizador que contiene titanio. En ciertas realizaciones, el catalizador que contiene titanio se selecciona del grupo que consiste en acetilacetato de titanio, tetraalquiltitanatos, isopropilortotitanato, sales quelatadas de titanio solubles en agua, quelatos de trietanolamina de titanio, quelatos de diamonio tetratrietanolamina de titanio, dihidroxibis [lactato (2-) - O₁O₂] titanato (2-) de diamonio y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el catalizador que contiene titanio es dihidroxibis [lactato (2-) - O₁O₂] titanato (2-) de diamonio.

En ciertas realizaciones, el catalizador es un catalizador que contiene circonio. En ciertas realizaciones, el catalizador que contiene circonio se selecciona del grupo que consiste en propionato de circonio, acetato de circonio, carbonato de circonio de amonio, circonato (2) - bis [carbonato (2) - O] dihidroxi - diamonio, sales quelatadas de circonio, circonio de sodio lactato, glicolato de circonio de sodio, tetraquis [[2,2', 2''] - nitrilotris (etanolato)] (1-) - N, O] circonio, y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el catalizador que contiene circonio es carbonato de circonio de amonio.

En ciertas realizaciones, la composición incluye además cargas, tintes, pigmentos, tónicos, extendedores, lubricantes, agentes anticorrosivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, agentes dispersantes, antioxidantes, promotores de la adhesión, fotoestabilizadores, disolventes orgánicos, tensioactivos o combinaciones de los mismos.

También se proporcionan métodos para recubrir un recipiente de alimentos o bebidas.

En una realización, el método incluye: formar una composición que incluye: un sistema de resinas que incluye grupos carboxílicos, grupos hidroxilos o combinaciones de los mismos; un agente reticulante seleccionado del grupo que consiste en un agente reticulante fenólico, un agente reticulante amino y combinaciones de los mismos; y un catalizador seleccionado del grupo que consiste en un catalizador que contiene titanio, un catalizador que contiene circonio y combinaciones de los mismos; en el que la composición está sustancialmente libre de bisfenol A; y aplicar la composición a un sustrato metálico antes o después de conformar el sustrato metálico en un recipiente para alimentos o bebidas o una porción del mismo.

En otra realización, el método incluye: formar una composición que incluye: un sistema de resinas que incluye una resina de poliéster y una resina de acrilato; un agente reticulante seleccionado del grupo que consiste en un agente reticulante fenólico, un agente reticulante amino y combinaciones de los mismos; y un catalizador seleccionado del grupo que consiste en un catalizador que contiene titanio, un catalizador que contiene

circonio y combinaciones de los mismos; aplicar la composición a un sustrato metálico antes o después de conformar el sustrato metálico en un recipiente para alimentos o bebidas o una porción del mismo.

- 5 En ciertas realizaciones, aplicar la composición a un sustrato metálico incluye aplicar la composición al sustrato metálico en forma de una bobina plana o lámina, endurecer la composición y conformar el sustrato en un recipiente para alimentos o bebidas o en una porción del mismo.

DEFINICIONES

- 10 Como se usa en la presente memoria descriptiva, "resina de acrilato" significa una resina que incluye monómeros de acrilato y / o metacrilato, polímeros oligómeros y / o polimerizables.

- 15 Como se usa en la presente memoria descriptiva, "(meta) acrilato" es una referencia abreviada de acrilato, metacrilato o combinaciones de los mismos, y "(meta) acrílico" es una referencia abreviada de acrílico, metacrílico o combinaciones de los mismos.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, "agente reticulante" se refiere a una molécula capaz de formar un enlace covalente entre polímeros o entre dos regiones diferentes del mismo polímero.

- 20 Como se usa en la presente memoria descriptiva, "resina de poliéster - acrilato injertada" se refiere a una preparación de resina mediante la cual una resina de poliéster es injertada al menos parcialmente en la cadena principal de una resina de acrilato.

- 25 Como se usa en la presente memoria descriptiva, "fenoplasto" se refiere a resinas fenólicas que de acuerdo con la norma DIN ISO 10082 son los productos de condensación de fenoles y aldehídos, generalmente con formaldehído. Dependiendo de la elección de las condiciones de reacción, las resinas fenólicas pueden ser resinas resol auto reactivas (térmicamente o reactivas ácidas) o resinas novolacas no auto reactivas.

- 30 Como se usa en la presente memoria descriptiva, "ácido polibásico" se refiere a un ácido orgánico que contiene al menos dos grupos de ácido carboxílico.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, "alcohol polihídrico" se refiere a un alcohol que contiene al menos dos grupos alcohol.

- 35 Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "sustancialmente libre" de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la presente invención contienen menor que 1000 partes por millón (ppm) del compuesto móvil mencionado. El término "esencialmente libre" de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la presente invención contienen menor que 100 partes por millón (ppm) del compuesto móvil mencionado. El término "esencialmente completamente libre" de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la presente invención contienen menor que 5 partes por millón (ppm) del compuesto móvil mencionado. El término "completamente libre" de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la presente invención contienen menor que 20 partes por billón (ppb) del compuesto móvil mencionado.

- 45 Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "móvil" significa que el compuesto se puede extraer del recubrimiento curado cuando se aplica un recubrimiento (típicamente, un peso de película aproximado de 1 miligramo por centímetro cuadrado (mg/cm²)) que está expuesto a un medio de prueba para un conjunto definido de condiciones, dependiendo del uso final. Un ejemplo de estas condiciones de prueba es la exposición del recubrimiento curado al 10 por ciento en peso de solución de etanol durante dos horas a 121° C, seguido de la exposición durante 10 días en la solución a 49° C.

- 55 Si las frases que se han mencionado más arriba se usan sin el término "móvil" (por ejemplo, "sustancialmente libre de compuesto XYZ"), entonces las composiciones de la presente invención contienen menos que la cantidad que se ha mencionado más arriba del compuesto, ya sea que el compuesto sea móvil en el recubrimiento o esté unido a un constituyente del recubrimiento.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, los términos "comprende" y sus variaciones no tienen un significado limitante cuando estos términos aparecen en la descripción y en las reivindicaciones.

- 60 Como se usa en la presente memoria descriptiva, "a", "una", "el", "al menos uno" y "uno o más" se usan indistintamente. Por lo tanto, por ejemplo, una composición de recubrimiento que comprende "un" agente reticulante amino se puede interpretar en el sentido de que la composición de recubrimiento incluye "uno o más" agentes reticulantes amino.

También en la presente memoria descriptiva, las recitaciones de rangos numéricos por puntos extremos incluyen todos los números incluidos dentro de ese rango (por ejemplo, 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.).

5 El resumen anterior de la presente invención no pretende describir cada realización descrita o cada implementación de la presente invención. La descripción que sigue ejemplifica más particularmente realizaciones ilustrativas. En varios lugares a lo largo de la solicitud, se proporciona orientación a través de listas de ejemplos, y dichos ejemplos se pueden usar en varias combinaciones. En cada caso, la lista recitada solo sirve como un grupo representativo y no se debe interpretar como una lista exclusiva.

10

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es una representación de los resultados de la prueba de adhesión de la cinta de trazado entramado después de la pasteurización de agua.

15

La figura 2 es una representación de la pieza de prueba de metal laqueado.

La figura 3 es una representación del aparato utilizado para formar una cuña de prueba.

La figura 4 es una representación del aparato de doblado.

La figura 5 es una representación de los resultados de la prueba de flexibilidad del recubrimiento por doblado en cuña.

20

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES ILUSTRATIVAS

La presente invención proporciona un recipiente para alimentos o bebidas que incluye un sustrato metálico, en el que al menos una porción del sustrato metálico es recubierta con un recubrimiento preparado a partir de una composición que incluye un sistema de resinas, un agente reticulante y un catalizador.

25

La presente invención también proporciona un método para recubrir un recipiente para alimentos o bebidas. El método incluye: formar una composición descrita en la presente memoria descriptiva; y aplicar la composición a un sustrato metálico antes o después de conformar el sustrato metálico en un recipiente para alimentos o bebidas o una porción del mismo.

30

El sustrato metálico es un metal usado típicamente en la industria de envasado de alimentos y bebidas. Preferiblemente, el sustrato metálico incluye acero, aluminio o una combinación de los mismos.

35

El sistema de resinas de la presente invención puede incluir uno o más de los siguientes: grupos carboxílicos, grupos hidroxilos o grupos oxiranos.

40

En ciertas realizaciones, el sistema de resinas incluye preferiblemente grupos carboxílicos, grupos hidroxilos o combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, el sistema de resinas también puede incluir grupos oxiranos.

En ciertas realizaciones, el sistema de resinas preferiblemente incluye grupos oxiranos y opcionalmente grupos carboxílicos, grupos hidroxilos o combinaciones de los mismos.

45

Preferiblemente, el sistema de resinas es un sistema soluble en agua o dispersable en agua.

El sistema de resinas incluye preferiblemente una resina de poliéster, una resina de acrilato, una resina de poliéster - acrilato injertada, una resina epoxi, o combinaciones de las mismas. Más preferiblemente, el sistema de resinas incluye una resina de poliéster y una resina de acrilato.

50

Además de, o en lugar de, resinas de acrilato, resinas de poliéster, resinas de poliéster - acrilato injertadas y resinas epoxi, otras resinas incluyen: poliisocianatos alifáticos, por ejemplo, aquellas resinas comercialmente disponibles con los nombres comerciales RHODOCOAT WT 1000 y TOLONATE D2 (P) (Rhodia CN 7500, Cranbury, NJ), y DESMODUR BL 3175A (Bayer Material Science AG, D - 51368, Leverkusen, Alemania). También se podrían usar resinas de hidrocarburos, que incluyen: resinas de cumarona - indeno, por ejemplo, aquellas resinas comercialmente disponibles bajo el nombre comercial CUMARR - 21 (Neville Chemical Company, Pittsburgh, PA); y resinas de copolímeros de etileno, por ejemplo, aquellas resinas comercialmente disponibles bajo el nombre comercial MICHEM Prime 4983 (Michelman Inc., Cincinnati, OH).

55

En ciertas realizaciones, el sistema de resinas incluye una resina de poliéster. La resina de poliéster es preferiblemente el producto de reacción de componentes que incluyen (i) un ácido polibásico que contiene al menos dos grupos carboxilos (que pueden ser un anhídrido), y (ii) un alcohol polihídrico que contiene al menos dos grupos hidroxilo.

65

Ejemplos de ácidos polibásicos adecuados que contienen al menos dos grupos carboxilo incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido

5 endometilentetrahidroftálico, dimetiltereftalato, ácido maleico, ácido 2 - metilmaleico, ácido piromelítico, ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido metilenglutárico, ácido glutacónico, ácido azelaico, ácido aconítico, ácido itacónico, ácido 2 - metil - itacónico, ácido sebácico, ácido láurico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido 1,2 -, 1,3 - o 1,4 - ciclohexanodicarboxílico, ácido mucónico, ácido mesacónico, ácido canfórico, ácido trimelítico, ácido tricarbálico, tricarbóxietileno, ácido dimetilolpropiónico, ácido beta - acriloxipropiónico, derivados de estos tales como cualquier anhídrido posible de cualquiera de estos, y cualquier combinación de cualquier de estos en cualquier proporción. Los ejemplos de algunos anhídridos adecuados del ácido polibásico incluyen anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido noenilsuccínico y anhídrido citracónico; anhídridos saturados, tales como anhídrido succínico, anhídrido ftálico y anhídrido trimelítico; y cualquier combinación de cualquiera de estos en cualquier proporción.

15 Ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados que contienen al menos dos grupos hidroxilos incluyen etilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, hexaetilenglicol, neopentilglicol, 1,3 - y 1,2 - propilenglicol, polipropilenglicol, 1, 4 - butanodiol, 1,5 - pentanodiol, 2,2 - dimetilpropanodiol, 1,6 - hexanodiol, 1,2 - ciclohexanodiol, 1,4 - ciclohexanodimetanol, trimetilolpropano, pentaeritritol, triciclodecano - dimetanol, glicerol y cualquier combinación de cualquiera de estos en cualquier proporción.

20 El o los poliésteres pueden ser modificados opcionalmente, si se desea, incluyendo un ácido graso, tal como ácido graso de aceite de ricino, ácido graso de aceite de coco, ácido graso de semilla de algodón, ácido benzoico o cualquiera de estos en cualquier combinación y proporción con el ácido polibásico que contiene al menos dos grupos carboxilo por molécula de ácido polibásico.

25 En realizaciones particularmente preferidas, la resina de poliéster es el producto de reacción de componentes que incluyen propilenglicol, trimetilolpropano, ácido tereftálico, ácido isoftálico y anhídrido maleico (preferiblemente preparado en presencia de *n* - hidroxioxido de butilestaño).

30 Ejemplos de resinas de poliéster comercialmente disponibles que son adecuadas para su uso en composiciones de recubrimiento de la presente invención incluyen poliésteres saturados disponibles con los nombres comerciales DYNAPOL L, LH y LS (Degussa AG, 45764 Marl, Alemania), copoliésteres amorfos disponibles bajo los nombres comerciales. VYLON GK330 y GK640 (Toyobo Co. Ltd., Osaka 530 - 8230, Japón), poliésteres termoplásticos saturados disponibles con los nombres comerciales SYNOLAC 75 NA 64 (peso molecular medio) y SYNOLAC 0691 S 60 (peso molecular alto) (ambos disponibles en Cray Valley, F - 92091 Paris La Defense CedEx. Francia), resinas de poliéster de tipo alquídico, por ejemplo, aquellas comercialmente disponibles con los nombres comerciales URALAC AN621 S - 2 60 y URALAC AN637 S - 2 60 (disponibles en DSM Neoresins BV, 5140 AC Waalwijk, Países Bajos), y otros poliésteres disponibles con los nombres comerciales DESMOPHEN T 1665 SN / IB y RUCOTE 552 (ambos disponibles en Bayer Material Science AG, D - 51368, Leverkusen, Alemania), así como URALAC SN800 S2G3 - 60, URALAC SN852 S2F - 60 y URALAC SN859 S2G3 - 50 (todos ellos disponibles en DSM Neoresins BV, 5140 AC Waalwijk, Países Bajos).

45 En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento pueden incluir una o más resinas de poliéster en un nivel adecuado para producir el resultado deseado. En ciertas realizaciones, una o más resinas de poliéster están presentes en una cantidad total de al menos el 30 por ciento en peso ("% en peso"), en base al peso total de la película seca. En ciertas realizaciones, una o más resinas de poliéster están presentes en una cantidad total no mayor que el 90% en peso, en otras no mayor que el 70% en peso, en otras no mayor que el 60% en peso, y en otras no mayor que el 50% en peso, en base al peso total de la película seca.

50 En ciertas realizaciones, el sistema de resinas incluye una resina de acrilato. La resina de acrilato es preferiblemente el producto de reacción de una composición que incluye un éster de ácido (meta) acrílico, un ácido mono - o multifuncional etilénicamente insaturado y un compuesto de vinilo opcional.

55 Los ejemplos de ésteres de ácido (meta) acrílico adecuados incluyen (meta) acrilato de metilo, (meta) acrilato de etilo, (meta) acrilato de propilo, (meta) acrilato de isopropilo, (meta) acrilato de butilo, (meta) acrilato de isobutilo, pentilo (meta) acrilato, isoamil (meta) acrilato, hexil (meta) acrilato, 2 - hidroxietil (meta) acrilato, 2 - etilhexil (meta) acrilato, ciclohexil (meta) acrilato, decil (meta) acrilato, isodecil (meta) acrilato, bencilo (meta) acrilato, 2 - hidroxipropil (meta) acrilato, lauril (meta) acrilato, isobornil (meta) acrilato, octil (meta) acrilato y nonil (meta) acrilato.

60 Los ejemplos de ácidos monofuncionales o multifuncionales etilénicamente insaturados adecuados incluyen ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido sórbico y ácido fumárico.

65 Los ejemplos de compuestos de vinilo adecuados incluyen estireno, haloestireno, isopreno, un butadieno conjugado, alfa - metilestireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinilciclohexano, vinilciclooctano, vinilciclohexeno y vinilo estearato.

Preferiblemente, la resina de acrilato es un producto de reacción de componentes que incluyen acrilato de etilo, ácido acrílico y estireno (preferiblemente en presencia de iniciadores de radicales libres de 2,2' - azobis (2 - metil - butironitrilo) e iniciadores de radicales libres peroxibenzoato de terc - butilo).

5 Ejemplos de resinas de acrilato disponibles en el mercado que son adecuadas para composiciones de recubrimiento de la presente invención incluyen las disponibles con los nombres comerciales VIACRYL SC 454 / 50BSNB, VIACRYL SC383w / 50WA y VANCERYL 2900 DEV (todas ellas de Cytec Industries Inc., West Patterson, NJ), así como NEOCRYL A - 639, NEOCRYL XK - 64, URACON CR203 M3 y URACON CS113
10 S1G (todas ellas de DSM Neoresins BV, 5140 AC Waalwijk, Países Bajos).

En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento pueden incluir una o más resinas de acrilato a un nivel adecuado para producir el resultado deseado. Una o más resinas de acrilato están presentes en una cantidad total de al menos el 5% en peso, en base al peso total de la película seca. En ciertas realizaciones,
15 una o más resinas de acrilato están presentes en una cantidad total no mayor que el 40% en peso, en otras no mayor que el 30% en peso, en otras no mayor que el 20% en peso, y en otras no mayor que el 10% en peso, en base al peso total de la película seca.

En ciertas realizaciones, la resina de acrilato de poliéster injertada puede prepararse a partir de componentes que incluyen trimetilol propano, ácido tereftálico, ácido isoftálico, catalizador de butilhidroxioxanostano (disponible con el nombre comercial FASCAT 9100 de Atofina, París, Francia), anhídrido maleico, xileno, butilglicol, iniciador de radicales libres de n - butanol, acrilato de etilo, ácido acrílico, estireno, 2,2' - azobis (2 - metilbutironitrilo) (disponible con el nombre comercial VAZO 67 de Du Pont de Nemours, Wilmington, DE),
20 peroxibenzoato de terc - butilo iniciador de radicales libres (disponible con el nombre comercial TRIGONOX de Akzo Nobel, Arnem, Países Bajos), dimetiletanolamina y agua desmineralizada.

En ciertas realizaciones, la resina de acrilato de poliéster injertada se puede preparar a partir de trimetilolpropano, neopentilglicol, ácido tereftálico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, acrilato de etilo, ácido acrílico, ácido láurico, ácido adípico, estireno, iniciador de radicales libres de 2,2' - azobis (2 - metil - butironitrilo), iniciador de radicales libres de peroxibenzoato de terc - butilo, dimetiletanolamina y agua desmineralizada.
30

En ciertas realizaciones, la resina de acrilato de poliéster injertada se puede preparar a partir de trimetilolpropano, propilenglicol, ácido tereftálico, anhídrido maleico, ácido isoftálico, butilglicol, acrilato de etilo, ácido acrílico, estireno, dimetilaminoetanol, los catalizadores iniciadores de radicales libres de 2,2' - azobis (2 - metil - butironitrilo) y peroxibenzoato de terc - butilo, y agua.
35

En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento pueden incluir una o más resinas de poliéster - acrilato injertadas a un nivel adecuado para producir el resultado deseado. En ciertas realizaciones, una o más resinas de acrilato de poliéster injertadas están presentes en una cantidad total de al menos el 45% en peso, en otras realizaciones de al menos el 65% en peso, y en otras realizaciones, de al menos aproximadamente el 75% en peso, en base al peso total de la película seca. En ciertas realizaciones, una o más resinas de acrilato de poliéster injertadas están presentes en una cantidad total no mayor que el 95% en peso, y en otras realizaciones no mayor que el 85% en peso, en base al peso total de la película seca.
40
45

En ciertas realizaciones, el sistema de resinas incluye una resina epoxi que tiene uno o más grupos oxirano. La resina epoxi puede ser, por ejemplo, un diepóxido de poliéter preparado en una reacción entre un fenol dihidrico, un compuesto que tiene uno o más grupos epoxi, y opcionalmente uno o más compuestos adecuados adicionales. Ejemplos de resinas epoxi adecuadas se describen en la solicitud en tramitación con la presente titulada "Recipientes de alimentos y bebidas y métodos de recubrimiento" presentada en igual fecha con esta, que se incorpora a la presente memoria descriptiva en su totalidad.
50

Preferiblemente, la resina epoxi está libre de bisfenol A. En algunas realizaciones, la resina epoxi es un producto de reacción de componentes que incluyen fenoles dihidroxilados que no contienen Bisfenol A (por ejemplo, bis - 4 - hidroxibenzoato de 1,4 - ciclohexanodimetanol) tales como, por ejemplo, los descritos en la Solicitud de Estados Unidos número. 60/727.734, que se incorpora aquí como referencia en su totalidad.
55

En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento se pueden formular usando uno o más agentes de curado (es decir, resinas reticulantes, a veces denominadas "reticulantes"). La elección del agente reticulante particular típicamente depende del producto particular que se está formulando. Por ejemplo, algunas composiciones de recubrimiento son altamente coloreadas (por ejemplo, recubrimientos de color dorado). Estos recubrimientos pueden ser formulados típicamente usando agentes reticulantes que tienden a tener un color amarillento. En contraste, los recubrimientos blancos se formulan generalmente utilizando agentes reticulantes que no amarillean, o solo una pequeña cantidad de un agente reticulante amarillento. Los agentes de curado preferidos están sustancialmente libres de BPA móvil y compuestos de glicidil éter aromático (por ejemplo, BADGE, BFDGE y novalacos epoxi).
60
65

Se puede usar una amplia variedad de resinas de curado bien conocidas que son reactivas con hidroxilos. Por ejemplo, se pueden usar agentes reticulantes fenólicos (por ejemplo, fenoplastos), agentes reticulantes amino (por ejemplo, aminoplastos) y combinaciones de los mismos.

5 Los agentes reticulantes fenólicos (por ejemplo, fenoplastos) incluyen los productos de condensación de aldehídos con fenoles. El formaldehído y el acetaldehído son aldehídos preferidos. Se pueden emplear diversos fenoles, tales como fenol, cresol, *p*-fenilfenol, *p*-terc-butilfenol, *p*-terc-amilfenol, ciclopentilfenol, ácido cresólico, bisfenol A y combinaciones de los mismos. Para ciertas realizaciones, sin embargo, las composiciones están sustancialmente libres de bisfenol A. Preferiblemente, el compuesto fenólico es fenol.

10 En ciertas realizaciones, el agente reticulante fenólico incluye al menos una resina fenólica, en el que la resina fenólica es el producto de reacción de un compuesto fenólico y formaldehído. Preferiblemente, el agente reticulante fenólico tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 800 gramos / mol, y más preferiblemente de al menos 1.200 gramos / mol. Preferiblemente, el agente reticulante fenólico tiene un peso molecular promedio en peso de no mayor que 8.000 gramos / mol, y más preferiblemente de no mayor que 5.000 gramos / mol.

15 Los agentes reticulantes fenólicos adecuados comercialmente disponibles pueden incluir, por ejemplo, los disponibles bajo el nombre comercial VARCUM 2227 B55 (Reichhold Corporation, Durham, NC). La solución de resina fenólica VARCUM 2227 B55 contiene el 55% en peso de resina fenólica, en base al peso total de la solución.

20 En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento pueden incluir uno o más agentes reticulantes fenólicos a un nivel adecuado para producir el resultado deseado. En ciertas realizaciones, uno o más agentes reticulantes fenólicos están presentes en una cantidad total de al menos el 1% en peso, y en otros al menos el 3% en peso, en base al peso total de la película seca. En ciertas realizaciones, uno o más agentes reticulantes fenólicos están presentes en una cantidad total de no mayor que el 10% en peso, en base al peso total de la película seca.

25 Las resinas reticulantes de aminoácidos (por ejemplo, aminoplastos) son los productos de condensación de aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído, con sustancias que contienen grupos amino o amido, tales como urea, melamina y benzoguanamina. Las resinas reticulantes amino adecuadas incluyen, por ejemplo, resinas de benzoguanamina - formaldehído, resinas de melamina - formaldehído, resinas de melamina - formaldehído esterificadas, resinas de glicoluril - formaldehído, resinas de urea - formaldehído y combinaciones de las mismas. Preferiblemente, el agente reticulante empleado incluye una resina de melamina - formaldehído tal como hexametoximetil melamina.

30 También se pueden emplear productos de condensación de otras aminas y amidas, por ejemplo, condensados de aldehído de triazinas, diazinas, triazoles, guanadinas, guanaminas y melaminas sustituidas con alquilo y arilo. Algunos ejemplos de tales compuestos son N, N' - dimetilurea, benzourea, diciandimida, formaguanamina, acetoguanamina, glicoluril, amelin 2 - cloro - 4,6 - diamino - 1,3,5 - triazina, 6 - metil - 2,4 - diamino - 1,3,5 - triazina, 3,5 - diaminotriazol, triaminopirimidina, 2 - mercapto - 4,6 - diaminopirimidina, 3,4,6 - tris (etilamino) - 1,3,5 - triazina, y otros similares. Aunque el aldehído empleado es con mayor frecuencia formaldehído, pueden fabricarse otros productos de condensación similares a partir de otros aldehídos, tales como acetaldehído, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído, furfural, glioxal y otros similares.

35 Las resinas reticulantes amino adecuadas comercialmente disponibles incluyen, por ejemplo, las disponibles bajo los nombres comerciales CYMEL 301, 303, 370, 373 y MM100, y RESIMENE 747 (todas de Cytec Industries Inc., West Patterson, NJ); y LUWIPAL 066 (BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen, Alemania). Un ejemplo específico de un agente reticulante particularmente útil es la resina de melamina - formaldehído completamente alquilada disponible comercialmente bajo el nombre comercial de CYMEL 303.

40 En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento pueden incluir uno o más agentes reticulantes amino en un nivel adecuado para producir el resultado deseado. En ciertas realizaciones, uno o más agentes reticulantes amino están presentes en una cantidad total de al menos el 5% en peso, en base al peso del peso total de la película seca. En ciertas realizaciones, uno o más agentes reticulantes amino están presentes en una cantidad total no mayor que el 25% en peso, y en otras realizaciones no mayor que el 18% en peso, en base al peso del peso total de la película seca.

45 En ciertas realizaciones, se puede usar un catalizador ácido para ayudar a reticular los agentes reticulantes fenólicos y / o amino, particularmente si se usan temperaturas de curado más bajas. Dichos catalizadores ácidos incluyen, por ejemplo, ácido sulfónico aromático (por ejemplo, 70% en propan - 2 - ol de Cytec Industries, Inc., West Paterson, NJ), ácido fosfórico y combinaciones de los mismos.

65

Las composiciones de la invención incluyen además un catalizador. Preferiblemente, el catalizador incluye un catalizador que contiene titanio, un catalizador que contiene circonio, o una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, puede ser preferido un catalizador que contiene circonio (por ejemplo, puede ser más eficiente de manera que se puede usar significativamente menos catalizador para alcanzar el mismo efecto).

5 En ciertas realizaciones, el catalizador que contiene titanio se selecciona del grupo que consiste en acetilacetato de titanio, tetraalquiltitanatos, isopropilortitanato, sales quelatadas de titanio solubles en agua (tales como dihidroxibis [lactato (2-) - O₁O₂] titanato (2-)) de diamonio, quelatos de trietanolamina de titanio, quelatos de tetratrietanolamina de titanio y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el
10 catalizador que contiene titanio es dihidroxibis [lactato (2-) - O₁O₂] titanato (2-) de diamonio.

Los catalizadores apropiados que contienen titanio disponibles comercialmente pueden incluir, por ejemplo, los disponibles con los nombres comerciales VERTEC IA10, PI2, TAA, TET y XL900 (todos de Johnson Matthey, Chicago IL); y TYZOR 131, LA, TE y TPT (todos de Du Pont de Nemours, Wilmington DE).

15 En ciertas realizaciones, el catalizador que contiene circonio se selecciona del grupo que consiste en propionato de circonio, acetato de circonio, carbonato de circonio de amonio, circonato (2) - bis [carbonato (2) - O] dihidroxi - diamonio, sales quelatadas de circonio (tales como tetrakis [[2,2', 2'' - nitrilotris (etanolato)] (1 -) - N, O] circonio), lactato de circonio sódico, glicolato de circonio sódico y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el catalizador que contiene circonio es amonio carbonato de circonio.

Los catalizadores adecuados que contienen circonio disponibles comercialmente pueden incluir, por ejemplo, los disponibles bajo los nombres comerciales BACOTE 20 (MEL Chemicals, Manchester, RU); TYZOR 217 y 218, y TEAZ (todos de Du Pont de Nemours, Wilmington, DE).

25 En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento, como se ha descrito en la presente memoria descriptiva, pueden incluir uno o más catalizadores a un nivel adecuado para producir el resultado deseado. En ciertas realizaciones, uno o más catalizadores están presentes en una cantidad total de al menos el 0,03% en peso, en otras realizaciones de al menos el 0,05% en peso, y en otras de al menos el 0,06% en peso, en base al peso total de la película seca. En ciertas realizaciones, uno o más catalizadores están presentes en una cantidad total de no mayor que el 5% en peso, en base al peso total de la película seca.

35 Las composiciones preferidas están sustancialmente libres de cantidades móviles de bisfenol A (BPA) y compuestos de glicidil éter aromático (por ejemplo, BADGE, BFDGE y novalacos epoxi), más preferiblemente esencialmente libres de cantidades móviles de estos compuestos, incluso más preferiblemente esencialmente completamente libres de cantidades móviles de estos compuestos, y lo más preferiblemente completamente libres de cantidades móviles de estos compuestos. La composición de recubrimiento también está preferiblemente sustancialmente libre de BPA unido y compuestos de glicidil éter aromático, más preferiblemente esencialmente libre de estos compuestos, incluso más preferiblemente esencialmente completamente libre de estos compuestos, y lo más preferiblemente completamente libre de estos compuestos.

45 Una composición de recubrimiento de la presente invención también puede incluir otros polímeros opcionales que no afecten negativamente la composición de recubrimiento o una composición de recubrimiento curada resultante de la misma. Tales polímeros opcionales se incluyen típicamente en una composición de recubrimiento como un material de relleno, aunque se pueden incluir como un material de reticulación, o para proporcionar propiedades deseables. Se pueden incluir uno o más polímeros opcionales (por ejemplo, polímeros de relleno) en una cantidad suficiente para servir a un propósito pretendido, pero no en una cantidad tal que afecte adversamente a una composición de recubrimiento o a una composición de recubrimiento curada resultante de la misma. Los polímeros opcionales preferidos están sustancialmente libres de cantidades móviles de BPA y compuestos de glicidil éter aromático (por ejemplo, BADGE, BFDGE y novalacos epoxi).

55 Una composición de recubrimiento de la presente invención también puede incluir otros ingredientes opcionales que no afecten adversamente a la composición de recubrimiento o a una composición de recubrimiento curada resultante de la misma. Dichos ingredientes opcionales se incluyen típicamente en una composición de recubrimiento para mejorar la composición estética, para facilitar la fabricación, procesamiento, manipulación y aplicación de la composición, y / o para mejorar adicionalmente una propiedad funcional particular de una composición de recubrimiento o una composición de recubrimiento curada resultante de la misma.

60 Tales ingredientes opcionales incluyen, por ejemplo, tintes, pigmentos, colorantes, extendedores, rellenos, lubricantes, agentes anticorrosivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, agentes dispersantes, antioxidantes, promotores de la adhesión, fotoestabilizantes, disolventes orgánicos, tensioactivos y mezclas de los mismos. Cada ingrediente opcional se incluye en una cantidad suficiente para servir a su fin previsto,

pero no en una cantidad tal que afecte adversamente a una composición de recubrimiento o a una composición de recubrimiento curada resultante de la misma.

Un ingrediente opcional útil es un lubricante (por ejemplo, una cera), que facilite la fabricación de cierres metálicos impartiendo lubricidad a las láminas de sustrato metálico recubierto. Los lubricantes preferidos incluyen, por ejemplo, cera de Carnauba y lubricantes de tipo polietileno. Si se usa, uno o más lubricantes pueden estar presentes en la composición de recubrimiento en una cantidad de al menos el 0,1% en peso, y en ciertas realizaciones no superior al 2% en peso, y en otras realizaciones no superior al 1% en peso, en base al peso del material no volátil.

Otro ingrediente opcional útil es un pigmento, tal como el dióxido de titanio. Si se usa, uno o más pigmentos pueden estar presentes en la composición de recubrimiento en una cantidad no mayor que el 70% en peso, y en ciertas realizaciones no mayor que el 50% en peso, y en otras no mayor que el 40% en peso, en base al peso total de sólidos en la composición de recubrimiento.

Los tensioactivos se pueden añadir opcionalmente a la composición de recubrimiento para ayudar en el flujo y la humectación del sustrato. Los ejemplos de tensioactivos incluyen, pero no se limitan a nonilfenol poliéteres y sales y tensioactivos similares conocidos por los expertos en la técnica. Si se usan, uno o más tensioactivos pueden estar presentes en una cantidad de al menos el 0,01% en peso, en ciertas realizaciones de al menos el 0,1% en peso, en base al peso de los sólidos de resina. Si se usa, uno o más tensioactivos pueden estar presentes en una cantidad no mayor que el 10% en peso, y en ciertas realizaciones no mayor que el 5% en peso, en base al peso de sólidos de resina.

Como se ha descrito más arriba, las composiciones de recubrimiento de la presente invención están particularmente bien adaptadas para su uso en latas de alimentos y bebidas (por ejemplo, latas de dos piezas, latas de tres piezas, etc.). Las latas de dos piezas se fabrican uniendo un cuerpo de lata (típicamente un cuerpo de metal estirado) a un extremo de lata (típicamente 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 ser usados en el interior de tales latas. Son particularmente adecuados para los recubrimientos líquidos aplicados por pulverización para el interior de latas de bebidas estiradas y planchadas de dos piezas y recubrimientos de bobinas para los extremos de latas de bebidas. La presente invención también ofrece utilidad en otras aplicaciones. Estas aplicaciones adicionales incluyen, pero no se limitan a, recubrimiento de lavado, recubrimiento de lámina, y recubrimientos de costura lateral (por ejemplo, recubrimientos de costura lateral de latas de alimentos).

El recubrimiento aplicado por pulverización incluye la introducción de la composición recubierta en el interior de un recipiente de envasado preformado. Los recipientes de envasado preformados típicos adecuados para el recubrimiento por pulverización incluyen latas de alimentos, envases de cerveza y bebidas, y otros similares. La pulverización utiliza preferiblemente una boquilla de pulverización capaz de recubrir uniformemente el interior del recipiente de envasado preformado. El recipiente preformado pulverizado se somete a continuación a calor para eliminar los solventes residuales y endurecer el recubrimiento.

Un recubrimiento en espiral se describe como el recubrimiento de una bobina continua compuesta por un metal (por ejemplo, acero o aluminio). Una vez recubierta, la bobina de recubrimiento es sometida a un ciclo corto de curado térmico, ultravioleta y / o electromagnético, para el endurecimiento (por ejemplo, secado y curado) del recubrimiento. Los recubrimientos de bobina proporcionan sustratos de metal recubiertos (por ejemplo, acero y / o aluminio) que se pueden fabricar en artículos formados, tales como latas 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 otros similares.

Un recubrimiento de lavado se describe comercialmente como el recubrimiento del exterior de latas de dos piezas estiradas y planchadas ("D & I") con una capa delgada de recubrimiento protector. El exterior de estas latas D & I es "recubierto por el reverso" al pasar las latas D & I preformadas de dos piezas bajo una cortina de una composición de recubrimiento. Las latas están invertidas, es decir, el extremo abierto de la lata está en la posición "baja" cuando pasa a través de la cortina. Esta cortina de composición de recubrimiento adquiere una apariencia de "cascada". Una vez que estas latas pasan bajo esta cortina de composición de recubrimiento, el material de recubrimiento líquido cubre efectivamente 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 de recubrimiento al exterior de cada lata, cada lata 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 típicamente de 1 minuto a 5 minutos. La temperatura de curado dentro de este horno típicamente variará de 150° C a 220° C.

Un recubrimiento de lámina se describe como el recubrimiento de piezas separadas de una variedad de materiales (por ejemplo, acero o aluminio) que se han cortado previamente en "láminas" cuadradas o rectangulares. Las dimensiones típicas de estas láminas son aproximadamente de un metro cuadrado. Una

vez recubierta, cada lámina es curada. 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 metálico recubierto (por ejemplo, acero o aluminio) que puede ser fabricado con éxito formando artículos formados, tales como latas 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 otros similares.

Un recubrimiento de costura lateral se describe como la aplicación por pulverización de un recubrimiento líquido sobre el área soldada de latas de alimentos formadas de tres piezas. Cuando se preparan latas de alimentos de tres piezas, se conforma una pieza rectangular de sustrato recubierto en un cilindro. La formación del cilindro se vuelve permanente debido a la soldadura de cada lado del rectángulo por medio de soldadura térmica. Una vez soldados, cada uno puede requerir típicamente una capa de recubrimiento líquido, que protege la "soldadura" expuesta de la corrosión posterior u otros efectos al alimento contenido. Los recubrimientos líquidos que funcionan con esta función se denominan "bandas de costura lateral". Las bandas de costura lateral típicas se aplican por pulverización y son curadas rápidamente por medio del calor residual de la operación de soldadura además de un pequeño horno térmico, ultravioleta y / o electromagnético.

Los recubrimientos preferidos de la presente invención muestran una o más de las propiedades que se han descrito en la Sección de Ejemplos. Los recubrimientos más preferidos de la presente invención muestran una o más de las siguientes propiedades: valor de exposición del metal menor que 3 miliamperios (mA) (más preferiblemente, menor que 2 mA, y aún más preferiblemente menor que 1 mA); resultados de extracción global TNO de no mayor que 10 miligramos por decímetro cuadrado (mg/dm^2) (más preferiblemente no mayor que $8 \text{ mg}/\text{dm}^2$), y aún más preferiblemente no mayor que $5 \text{ mg}/\text{dm}^2$); grado de adhesión de GT0 después de la pasteurización del agua; no blanqueamiento después de la pasteurización del agua aunque (en una escala de calificación de 0 a 10) al menos 7, al menos 8, o al menos 9 pueden ser aceptables para ciertas situaciones; resistencia a los disolventes MEK de al menos 30 dobles fricciones.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar, pero no limitar, el alcance de esta invención. A no ser que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso y todos los pesos moleculares son peso molecular promediados en peso. A no ser que se especifique lo contrario, todos los productos químicos utilizados están disponibles comercialmente, por ejemplo, en Sigma - Aldrich (St. Louis, MO).

ABREVIATURAS, DESCRIPCIONES Y PROCEDENCIAS DE LOS MATERIALES

BACOTE 20 AZC	20% Solución en agua de carbonato circonilo de amonio, MEL Chemicals (Manchester, Reino Unido)
n - Butanol	Sigma - Aldrich (St. Louis, MO)
Emulsión de cera Carnauba	Michelman 160 PF (25% de emulsión de cera en agua) Michelman Inc. (Cincinnati, OH)
CYCAT 600	Ácido sulfónico aromático al 70% en propan - 2 - ol. Cytec Industries, Inc., (West Patterson, NJ)
CYMEL 303	Hexametoximetilmelamina (Cytec Industries, Inc. (West Patterson, NJ)
CYMEL MM100	Hexametoximetilmelamina Cytec Industries, Inc. (West Patterson, NJ)
Dimetilaminoetanol	Sigma - Aldrich (St. Louis, MO)
Dispersión de resina epoxi acrílica	Los detalles de la preparación se dan en el Ejemplo 17
Resina fenólica acrílica de poliéster	Los detalles de la preparación se dan en el Ejemplo 1
TYZOR LA LATC	Dihidroxibis [lactato (2-) - O_1O_2] titanato (2-) de diamonio Du Pont de Nemours (Wilmington DE)

MÉTODOS DE PRUEBA

Exposición inicial de metal para recubrimientos por pulverización dentro de las latas de bebidas Este método de prueba determina la cantidad de la superficie interior de la lata que no ha sido efectivamente recubierta por el recubrimiento por pulverización. Esta determinación se realiza por medio del uso de una solución eléctricamente conductora (NaCl al 1% en agua desionizada). La lata recubierta se llena con esta solución conductora y se conecta una sonda eléctrica en contacto con la parte exterior de la lata (sin recubrimiento, conductora eléctricamente). Una segunda sonda se sumerge en la solución de sal en el medio del interior de la lata. Si hay metal no recubierto en el interior de la lata, una corriente pasa entre estas dos sondas y se registra como un valor en una pantalla LED. Los LED muestran las corrientes transportadas en miliamperios (mA). La corriente que pasa es directamente proporcional a la cantidad de metal que no se ha

cubierto efectivamente con el recubrimiento. El objetivo es lograr una cobertura de recubrimiento del 100% en el interior de la lata, lo que daría como resultado una lectura de LED de 0,0 mA. Los recubrimientos preferidos dan valores de exposición del metal inferior a 3 mA, valores más preferidos inferiores a 2 mA, e incluso valores más preferidos inferiores a 1 mA. Los valores de exposición al metal comercialmente aceptables son típicamente menores a 2 mA en promedio. Los resultados de esta prueba para los recubrimientos preparados de acuerdo con la presente invención se presentan en la Tabla 5.

Resistencia a disolventes

El grado de "curado" o reticulación de un recubrimiento se mide como una resistencia a los disolventes, tales como metil etil cetona (MEK) o alcohol isopropílico (IPA). Esta prueba se realiza como se describe en ASTM D 5402 - 93. Se informa el número de dobles fricciones (es decir, un movimiento de ida y vuelta). Preferiblemente, la resistencia al disolvente MEK es de al menos 30 dobles fricciones. Los resultados de esta prueba para los recubrimientos preparados de acuerdo con la presente invención se presentan en la Tabla 5.

Extracciones globales

La prueba de extracción global está diseñada para estimar la cantidad total de material móvil que puede migrar potencialmente de un recubrimiento a los alimentos envasados dentro de una lata recubierta. Típicamente, un sustrato recubierto se somete a mezclas de agua o disolvente en una variedad de condiciones para simular un uso final dado. La prueba de migración global TNO es una de las pruebas de homologación de lacas de la Aprobación de Alimentos (ideada por el laboratorio nacional holandés TNO). La prueba de migración global TNO es una prueba de extracción que utiliza una solución de ácido acético que contiene el 3% en peso de ácido acético y el 97% en peso de agua desionizada, en base al peso total de la solución de ácido acético. La solución de ácido acético se pone en contacto con un panel de aluminio recubierto en las siguientes condiciones de prueba: 30 minutos a 100° C, seguido de 10 días de almacenamiento a 40° C. Al final del periodo de almacenamiento de 10 días, la solución de ácido acético se evapora y se pesa la cantidad de cualquier extracto restante. La aprobación de la prueba de migración global TNO actualmente requiere que la cantidad de cualquier extracto restante sea de 10 mg/dm² o menor que la del panel de aluminio recubierto.

También se pueden encontrar condiciones y medios de extracción aceptables en el documento 21CFR 175.300 párrafos (d) y (e). El límite de extracción global permitido de acuerdo con lo definido por la regulación de la FDA es de 50 partes por millón (ppm). Los detalles de las condiciones de prueba de la FDA se pueden encontrar en la publicación de la FDA "Directrices para la industria" para la preparación de Notificaciones de Contacto con Alimentos.

Los recubrimientos preferidos dan resultados de extracción global TNO no mayores que 10 mg/dm², resultados más preferidos no mayores que 8 mg/dm², y aún más preferiblemente, los resultados de extracción global no son mayores que 5 mg/dm². Los resultados de esta prueba para los recubrimientos preparados de acuerdo con la presente invención se presentan en la Tabla 5.

Adhesión

La prueba de adhesión es realizada para evaluar si el recubrimiento se adhiere al sustrato recubierto. La prueba de adhesión fue realizada de acuerdo con ASTM D 3359 o DIN 53151.

(i) ASTM D 3359 - Método de prueba B, usando cinta SCOTCH 610, disponible en 3M Company de Saint Paul, Minnesota. La adhesión generalmente se califica en una escala de 0 a 10, en la que una calificación de "10" indica que no hay fallo en la adherencia, una calificación de "9" indica que el 90% del recubrimiento permanece adherido, una calificación de "8" indica el 80% del recubrimiento permanece adherido, y así sucesivamente. Las clasificaciones de adhesión de 10 son deseadas típicamente para recubrimientos comercialmente viables.

(ii) DIN 53151 (Deutsches Institut für Normung e.V. 10772 Berlín, Alemania) utilizando cinta SCOTCH 610. La adhesión generalmente se califica en una escala de GT0 - GT5 en la que una calificación de "GT0" indica que no hay fallos en la adhesión, una calificación de "GT2" indica que el 85% del recubrimiento permanece adherido, una calificación de "GT3" indica que el 65 - 85% del recubrimiento permanece adherido, y así sucesivamente. Las clasificaciones de adhesión de GT0 son típicamente deseadas para recubrimientos comercialmente viables.

Los resultados de esta prueba para recubrimientos preparados de acuerdo con la presente invención se presentan en las Tablas 3, 4 y 5.

Resistencia al blanqueamiento

La resistencia al blanqueamiento mide la capacidad de un recubrimiento para resistir el ataque de varias soluciones. Típicamente, el blanqueamiento se mide por la cantidad de agua absorbida en una película recubierta. Cuando la película absorbe agua, generalmente se vuelve turbia o parece blanca. El blanqueamiento generalmente se mide visualmente usando una escala de 0 a 10, en la que una calificación de "10" indica que no hay blanqueamiento y una calificación de "0" indica el blanqueamiento completo de la

película. En general, se desean valores de blanqueamiento de al menos 7 para recubrimientos comercialmente viables y de manera óptima, de 9 o superior. Los resultados de esta prueba para los recubrimientos preparados de acuerdo con la presente invención se presentan en las Tablas 4 y 5.

5 Resistencia de proceso o retorta

Esta es una medida de la integridad del recubrimiento del sustrato recubierto después de la exposición al calor y a la presión con un líquido tal como el agua. El rendimiento de retorta no se requiere necesariamente para todos los recubrimientos de alimentos y bebidas, pero es deseable para algunos tipos de productos que son envasados en condiciones de retorta. El procedimiento es similar a la prueba de esterilización o pasteurización. La prueba se realiza sometiendo el sustrato a un rango de temperatura de 105 - 130° C y una presión que oscila entre 0,7 kg/cm² y 1,05 kg/cm² durante un período de 15 minutos a 90 minutos. Para la presente evaluación, el sustrato recubierto se sumergió en agua desionizada y se sometió a una temperatura de 121° C (250°F) y una presión de 1,05 kg/cm² durante un período de 90 minutos. El sustrato recubierto se ensayó a continuación para determinar la adhesión y el blanqueamiento como se ha descrito más arriba. En aplicaciones de alimentos o bebidas que requieren un rendimiento de retorta, típicamente se desean clasificaciones de adherencia de 10 y valores de blanqueamiento de al menos 7 para recubrimientos comercialmente viables. Los resultados de esta prueba para los recubrimientos preparados de acuerdo con la presente invención se presentan en las Tablas 4 y 5.

Prueba de detergente JOY para recubrimientos por pulverización dentro de latas de bebidas

Se preparó una solución al 1% de Detergente JOY (disponible en Procter & Gamble) en agua desionizada y se calentó a 82° C (180°F). Los paneles recubiertos fueron sumergidos en la solución calentada durante 10 minutos y a continuación fueron retirados, enjuagados y secados. A continuación las muestras fueron evaluadas en adherencia y blanqueamiento, como se ha descrito más arriba. Los recubrimientos interiores de bebidas comercialmente viables preferiblemente dan valores de adhesión de 10 y valores de blanqueamiento de al menos 7, óptimamente al menos 9, en la prueba de detergente. Los resultados de esta prueba para un recubrimiento preparado de acuerdo con la presente invención se presentan en la Tabla 5.

30 Esterilización o pasteurización

La prueba de esterilización o pasteurización determina cómo un recubrimiento soporta las condiciones de procesamiento para diferentes tipos de productos alimenticios envasados en un recipiente. Típicamente, un sustrato recubierto se sumerge en un baño de agua y se calienta de 5 minutos a 60 minutos a temperaturas que varían de 65° C a 100° C. Para la presente evaluación, el sustrato recubierto se sumergió en un baño de agua desionizada durante 45 minutos a 85° C. El sustrato recubierto se retiró después del baño de agua y se probó la adherencia del recubrimiento y el blanqueamiento como se ha descrito más arriba. Los recubrimientos comercialmente viables proporcionan preferiblemente una resistencia de pasteurización adecuada con una adhesión perfecta (clasificación de 10) y valores de blanqueamiento de al menos 5, óptimamente de al menos 9. Los resultados de esta prueba para recubrimientos preparados de acuerdo con la presente invención se presentan en las Tablas 3, 4, y 5.

Integridad del recubrimiento de recubrimientos por pulverización dentro de latas de bebidas

Esta prueba mide la integridad de un recubrimiento en un cuerpo de lata después de haber sido aplicado y curado por pulverización. Es una medida de la presencia o ausencia de áreas no recubiertas dentro del cuerpo de la lata. El cuerpo de la lata generalmente se llena con una solución de electrolito y se coloca en un soporte. El electrodo se coloca en la solución de electrolito y a continuación se mide la cantidad de corriente eléctrica que pasa a través del cuerpo de la lata. Si el recubrimiento cubre la totalidad del interior, pasará una corriente mínima a través del cuerpo de la lata.

Para la presente evaluación, los cuerpos de las latas se expusieron durante un período de 4 segundos a una solución de electrolito compuesta por 1% de NaCl en peso en agua desionizada. La exposición al metal se midió usando un dispositivo WACO Enamel Rater II, disponible en Wilkens - Anderson Company, Chicago, IL, con un voltaje de salida de 6,3 voltios. Se informó la corriente eléctrica medida, en miliamperios. Los cuerpos de lata se probaron inicialmente y a continuación, después de que los cuerpos de la lata fuesen sometidos a un proceso de fabricación de reforma de cuello y base.

Los recubrimientos preferidos de la presente invención conducen inicialmente menos de 10 mA cuando se prueban como se ha descrito más arriba, más preferiblemente menos de 5 mA, lo más preferiblemente menos de 2 mA, y óptimamente menos de 1 mA. Después de la pasteurización, los recubrimientos preferidos dan continuidades menores de 20 mA, más preferiblemente menos de 10 mA, incluso más preferiblemente menos de 5 mA, y aún más preferiblemente menos de 2 mA. Los resultados de esta prueba para un recubrimiento preparado de acuerdo con la presente invención se presentan en la Tabla 5.

PREPARACION DE MATERIALES

EJEMPLO 1

5 Preparación de resina fenólica de poliéster acrílico
 Se equipó un matraz de 2 litros con un agitador, una columna compacta, un condensador, un termopar, una manta calefactora y una protección de nitrógeno. Se añadió lo siguiente al matraz: 498,6 gramos de propilenglicol, 80,1 gramos de trimetilpropano, 880,1 gramos de ácido tereftálico, 40,0 gramos de ácido isoftálico y 2,0 gramos de catalizador de butilhidroxioxanoxano FASCAT 9100 (disponible en Atofina). Los
 10 contenidos del matraz se calentaron lentamente a 225° C a 235° C bajo una protección de nitrógeno, y el agua de la reacción de policondensación resultante se separó por destilación. Una vez que la mezcla de reacción se volvió transparente y la temperatura en la cabeza de la columna descendió, la mezcla de reacción se enfrió a 160° C y se añadieron al matraz 85,5 gramos de ácido isoftálico y 16,0 gramos de anhídrido maleico. La mezcla de reacción se recalentó lentamente bajo una protección de nitrógeno a 220° C
 15 a 230° C.

Una vez que la mezcla de reacción se hizo transparente y la temperatura en la cabeza de la columna compacta disminuyó, la mezcla de reacción en el matraz se enfrió a 200° C, la columna compacta fue reemplazada por una columna Dean & Stark para la destilación azeotrópica y se agregaron 30,0 gramos de xileno al matraz. El contenido del matraz se recalentó bajo una protección de nitrógeno a temperatura de reflujo, y se destiló más agua de reacción hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción cayó por debajo de 5. Los contenidos del matraz se enfriaron de 145° C a 150° C, y a continuación se añadieron 744,6
 20 gramos de butilglicol, 104,7 gramos de n - butanol y 219,6 gramos de xileno para formar una solución de poliéster disuelto.

25 Se equipó un matraz de 5 litros con un agitador, un condensador de reflujo, un termopar, una manta calefactora y una protección de nitrógeno. Se colocó una muestra de la solución de poliéster disuelto preparado como se ha descrito más arriba (1782,0 gramos) y butilglicol (123,0 gramos) en el matraz de 5 litros y se precalentó bajo una protección de nitrógeno a 120° C. En un matraz separado, 321,0 gramos de acrilato de etilo, 68,3 gramos de ácido acrílico glacial, 96,1 gramos de estireno y 11,9 gramos de iniciador de radicales libres VAZO 67 (2,2' - azobis (2 - metil - butironitrilo), disponible en Du Pont de Nemours, Wilmington, DE) se mezclaron previamente con la mezcla de monómeros e iniciador a la solución de poliéster durante un período de 135 minutos bajo una protección de nitrógeno y a una temperatura de 120° C - 122° C. A continuación se mantuvo la temperatura en el matraz de 5 litros durante 1 hora a 122° C.
 30

35 A continuación de esto, se añadieron 2,6 gramos de iniciador de radicales libres TRIGONOX C (peroxibenzoato de terc - butilo, disponible en Akzo Nobel) al matraz de 5 litros, y la temperatura del reactor se mantuvo durante 2 horas a 122° C. La mezcla de reacción se enfrió después a 105° C, y se añadió una premezcla que contenía 150,3 gramos de dimetiletanolamina y 150,3 gramos de agua desmineralizada al matraz de 5 litros durante un período de 10 minutos, seguido por un mantenimiento de 10 minutos. La mezcla de reacción disminuyó su temperatura a 90° C al final de la adición. Finalmente, se añadieron 2554 gramos de agua al matraz de 5 litros durante un período de 30 minutos, y la solución del acrilato de poliéster se invirtió en una dispersión acuosa del poliéster acrilato. Se incorporó una solución al 60% de resina fenólica VARCUM 2227 (211 gramos) (Reichhold Corporation, Durham, NC) en la resina de acrilato de poliéster invertida que estaba a una temperatura de aproximadamente 60° C después de que la adición final de agua a la resina de acrilato de poliéster hubiese sido completada. Esta adición de resina VARCUM 2227 fue seguida por un mantenimiento de 20 minutos.
 40

45 La dispersión acuosa de poliéster acrilato fenólico contenía el 29,8% en peso de sólidos (materia no volátil), en base al peso total de la dispersión acuosa de poliéster acrilato fenólico, de acuerdo con lo que se determinó calentando una muestra de 1 gramo de la dispersión acuosa de poliéster acrilato fenólico durante 60 minutos a una temperatura de 150° C. La dispersión acuosa del poliéster acrilato fenólico tenía un pH de 8,53 unidades de pH estándar a una temperatura de aproximadamente 20° C.
 50

55 EJEMPLO 2

Preparación de pulverización interior libre de epóxido

A 70,43 partes de resina fenólica acrílica de poliéster preparada en el Ejemplo 1 con agitación se añadieron 14,40 partes de agua desionizada y una premezcla consistente en 0,022 partes de ácido sulfónico aromático CYCAT 600, 10,75 partes de n - butanol, y 2,57 partes de hexametoximetilamina CYMEL 303. A la composición resultante bajo agitación se añadieron 0,17 partes de emulsión de cera de Carnauba y 0,65 partes de BACOTE 20 AZC (diluido al 10% en agua). El producto resultante es adecuado para la aplicación por pulverización en el interior de latas de cerveza y bebidas y reticula a alta temperatura.
 60

65

EJEMPLOS 3 – 10

Preparación de pulverización interior libre de epóxido

Usando el mismo procedimiento general que se ha descrito más arriba en el Ejemplo 2, se prepararon las siguientes variables de formulación, tal como se resume en la Tabla 1.

5

Tabla 1

Material	Ej. 3	Ej. 4	Ej.5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej.9	Ej.10
Partes de resina fenólica acrílica de poliéster (Ejemplo 1) (% en peso)	143,6 (67,323)	143,6 (71,525)	143,6 (1,98)	143,6 (69,16)	143,6 (68,57)	143,6 (71,94)	143,6 (69,02)	143,6 (69,46)
Partes de CYMEL 303 (% en peso)	5,2 (2,438)	5,2 (2,614)						
Partes de BACOTE 20 (% en peso)		5,0 (2,471)						
Partes de CYMEL MM100 (% en peso)			5,2 (2,61)	5,2 (2,50)	5,2 (2,48)	5,2 (2,61)	5,2 (2,50)	5,2 (2,52)
Partes de TYZOR LA (% en peso)			8,8 (4,43)	1,8 (0,85)	3,5 (1,69)	4,4 (2,21)	2,2 (1,06)	0,9 (0,43)
Partes de <i>n</i> - butanol (% en peso)	8,4 (3,938)	16,0 (7,949)	16,0 (8,00)	16,0 (7,69)	16,0 (7,62)	16,0 (8,00)	16,0 (7,67)	16,0 (7,72)
Partes de agua desionizada (% en peso)	54,5 (25,551)	25,5 (12,70)	21,5 (10,78)	39,5 (19,03)	39,5 (18,87)	25,5 (12,7)	39,5 (18,9)	39,5 (19,11)
Partes de agua desionizada (% en peso)		3,9 (1,943)	2,8 (1,40)			3,3 (1,67)		
Partes de CYCAT 600 (% en peso)	1,6 (0,750)	1,6 (0,797)	1,6 (0,80)	1,6 (0,77)	1,6 (0,76)	1,6 (0,80)	1,6 (0,77)	1,6 (0,77)
Total = partes (% en peso)	213,3 (100)	200,8 (100)	199,5 (100)	207,64 (100)	209,4 (100)	199,61 (100)	208,07 (100)	206,8 (100)

10 EJEMPLOS 11 – 16

Preparación de pulverización interior libre de epóxido

En estos ejemplos, se realizó un procedimiento de mezcla simple de las dos formulaciones que se han descrito como Ejemplo 3 y Ejemplo 4.

15

Las formulaciones experimentales para la preparación de los Ejemplos 11 - 16 se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Formulación de Ejemplo 3 (g)	Formulación de Ejemplo 4 (g)
11	50	50
12	75	25
13	87,5	12,5
14	93,8	6,25
15	96,9	3,125
16	98,9	1,0625

20 EJEMPLO 17

Preparación de la dispersión de resina acrílica epoxi

Se equipó un matraz de 5 litros con un agitador, un condensador de reflujo, un termopar, una manta calefactora y una protección de nitrógeno. Se cargaron en el reactor epoxi líquido de bajo peso molecular y bisfenol A además de catalizador de bromuro de butil tri - fenil fosfonio y xileno. Se llevó a cabo una purga de nitrógeno y se aplicó calor inicialmente, después de lo cual una exoterma elevó la temperatura en el reactor. Se alcanzó un peso objetivo por valor epoxi de alrededor de 2900 - 3100 en un tiempo de reacción típico de 6

25

horas. Los disolventes de butilglicol, *n* - butanol y alcohol amílico se añadieron a continuación lentamente durante un período de 90 minutos. Los monómeros acrílicos estireno y ácido metacrílico además del iniciador de peróxido de benzoílo LUCIDOL 78 (disponible en Akzo Nobel, Arnem, Países Bajos) se añadieron después a un tanque de adición de monómeros. Después de agitar, se verificó el número de ácidos de esta
 5 premezcla de monómeros / catalizador. Los monómeros / catalizador se añadieron a continuación lentamente a la solución de epoxi caliente y tuvo lugar la polimerización acrílica. La solución de resina epoxi acrílica se enfrió a continuación y se descargó del reactor a un tanque de dilución que contenía una solución de agua y diaminoetanolamina. La solución epoxi acrílica formó una dispersión en el agua por inversión.

10 EJEMPLO 18

Preparación de la pulverización interior de epoxi - acrilato

A 76,02 partes de dispersión de resina acrílica epoxi preparada en el Ejemplo 17 se añadieron con agitación
 15 18,82 partes de agua desionizada, 3,68 partes de *n* - butanol, y una premezcla consistente en 0,25 partes de dimetilaminoetanol y 1,23 partes de agua desionizada. El producto resultante fue adecuado para la aplicación por pulverización en el interior de latas de cerveza y bebida y fue reticulado a alta temperatura.

EJEMPLO 19

20 Formulación de solución de sulfato de cobre acidificado utilizado en la prueba de doblado de cuña

La solución de prueba se preparó combinando 20 partes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 70 partes de agua desionizada y 10 partes de ácido clorhídrico (36%).

EJEMPLO 20

25

Efecto del catalizador sobre la pulverización interior acrílica de poliéster libre de epóxido

Las latas de prueba de aluminio de bebida (33 cl) se pulverizaron interiormente con la formulación de recubrimiento del Ejemplo 2 y se curaron en un rango de 200 - 260° C (temperatura medida por un termopar
 30 colocado en el domo metálico de la lata) durante 3,5 minutos. Las latas se pasteurizaron en agua del grifo a 85° C durante 30 minutos (para simular, por ejemplo, un proceso de pasteurización de llenado de cerveza). Después de la pasteurización, se realizó una prueba de adherencia con cinta de trazado entramado de acuerdo con la norma alemana DIN 53151 (Deutsches Institut für Normung eV 10772 Berlín, Alemania) para evaluar la adhesión en una escala de 0 (100% de adhesión) a 5,0 (0% de adhesión) La figura 1 ilustra los resultados de adhesión típicos logrados para un recubrimiento de poliéster acrílico libre de epoxi con y sin el
 35 catalizador BACOTE 20.

Se logró una excelente adhesión sin los catalizadores en el rango de temperatura de curado más alto de 250 - 260° C; pero, esto se encuentra por encima de las condiciones típicas del horno de la línea de producción de la laca de la lata de bebida con temperaturas del metal del domo de 200 - 230° C.

40

EJEMPLO 21

Efecto de temperaturas de curado más altas sobre la flexibilidad del recubrimiento

Se preparó una lata con el recubrimiento acrílico poliéster libre de epoxi preparado en el Ejemplo 20 y se
 45 abrió con corte la pared lateral en una sección oblonga de 5 cm por 12,5 cm. Se formó una cuña de prueba (por ejemplo, figura 2) dejando caer un peso de 2,4 kg sobre el lugar de muestra en un mandril (por ejemplo, figura 3) en un aparato de doblado (por ejemplo, figura 4). La cuña de prueba se sumergió en la solución de sulfato de cobre preparada en el Ejemplo 19 durante aproximadamente 2 minutos. El metal expuesto se examinó bajo un microscopio y se midió en milímetros de fallo.

50

La figura 5 revela un fallo total de la flexibilidad del recubrimiento por encima de 240° C en ausencia de catalizador. Sin embargo, la presencia del catalizador BACOTE 20 mejoró la flexibilidad del recubrimiento. Este gráfico ilustra que se puede lograr una adhesión excelente curando una formulación sin catalizador a una temperatura muy alta; sin embargo, esto redujo la flexibilidad del recubrimiento.

55

EJEMPLOS 22 – 35

Efecto del catalizador en la flexibilidad del recubrimiento

Estos materiales se sometieron a la prueba de adhesión a la pasteurización de agua que se ha descrito más
 60 arriba en la presente memoria descriptiva. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

La composición del Ejemplo 29, que se preparó de una manera similar a la del Ejemplo 2, es como sigue:

Ejemplo 29

		% en peso	Película seca % en peso
Ejemplo 1	Resina poliéster / acrílica / fenólica	68,55	88,0
	CYMEL 303	2,51	11,6
	alcohol amílico	1,96	
	n - butanol	4,70	
	Agua desionizada	22,20	
	CYCAT 600	0,08	0,36
	Total =	100,0	100,0

5

Tabla 3

Prueba de adhesión a la pasteurización del agua								
Ejemplo	Catalizador	% de aditivo (peso/peso de sólidos)	Temperatura del domo					
			201° C	208° C	219,5° C	230,5° C	242° C	252° C
22 (Composición del Ej. 4)	AZC	2	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
23 (Composición del Ej. 11)	AZC	1	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
24 (Composición del Ej. 12)	AZC	0,5	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
25 (Composición del Ej. 13)	AZC	0,25	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
26 (Composición del Ej. 14)	AZC	0,125	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
27 (Composición del Ej. 15)	AZC	0,06	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
28 (Composición del Ej. 16)	AZC	0,03	GT2	GT3	GT0	GT0	GT0	GT0
29	Ninguno	0	GT3	GT3	GT2	GT1	GT1	GT0
30 (Composición del Ej. 7)	LATC	4%	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
31 (Composición del Ej. 6)	LATC	2%	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
32 (Composición del Ej. 5)	LATC	1%	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
33 (Composición del Ej. 8)	LATC	0,5%	GT1	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
34 (Composición del Ej. 9)	LATC	0,25%	GT5	GT4	N / A	GT0	GT0	GT0
35 (Composición del Ej. 10)	LATC	0,1%	GT5	GT5	N / A	GT0	GT0	GT0

10

Después de agregar el catalizador LATC, se desarrolló un distintivo color amarillo brillante por la formulación de recubrimiento acrílico de poliéster a base de agua (que también contiene resinas fenólicas y de reticulación de melamina). Los experimentos han demostrado que el color amarillo es el resultado de una interacción entre el LATC y la dispersión de resina fenólica. Este resultado se obtuvo por el simple procedimiento de eliminar cada componente de la formulación de recubrimiento en turno hasta que la interacción con la dispersión de resina fenólica se identificó por eliminación. No se encontró interacción con la resina de melamina.

Puesto que no se produjo una coloración de este tipo cuando se usaba el catalizador AZC, se especula que puede estar implicado un mecanismo diferente en la mejora de la adhesión. El catalizador AZC es más eficiente por un factor de diez.

5 EJEMPLOS 36 - 39

Efecto de la temperatura de curado sobre el blanqueamiento y la adhesión

Las muestras de los Ejemplos 36 - 38 se esterilizaron durante 90 minutos a 121° C en un autoclave. Los resultados de blanqueamiento y adhesión se muestran en la Tabla 4. El blanqueamiento es un blanqueamiento de película con una escala de 0 (deficiente) a 10 (excelente).

10

Tabla 4

Resultados de la prueba de esterilización de agua						
Ejemplo	Catalizador	% de aditivo (peso / peso de sólidos)	Temperatura del metal del domo (° C)	Blanqueamiento	Adhesión del domo	Adhesión pared lateral
36 (Composición del Ej. 29)	Ninguno	0	201	6	GT3	GT0
			208	7	GT2	GT0
			219,5	10	GT0	GT0
			230,5	9	GT0	GT0
			242	10	GT0	GT0
			252	10	GT0	GT0
37 (Composición del Ej. 8)	LATC	0,5	201	6	GT2	GT0
			208	8	GT0	GT0
			219,5	8	GT0	GT0
			230,5	10	GT0	GT0
			242	10	GT0	GT0
			252	10	GT0	GT0
38 (Composición del Ej. 15)	AZC	0,06	201	5	GT0	GT0
			208	6	GT0	GT0
			219,5	7	GT0	GT0
			230,5	8	GT0	GT0
			242	9	GT0	GT0
			252	10	GT0	GT0

15

La composición del Ejemplo 39 se preparó de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 3, pero con un contenido de resina amino ligeramente superior y ligeros cambios en la cantidad de catalizador como sigue:

EJEMPLO 39

		Película seca	
		% en peso	% en peso
Ejemplo 1	Resina poliéster / acrílica / fenólica	66,80	82,4
	CYMEL 303	3,86	17,2
	Bacote 20	0,28	0,25
	n - butanol	10,98	
	Agua desionizada	17,90	
	Emulsión de cera Carnauba	0,17	0,09

ES 2 695 026 T3

			Película seca
		% en peso	% en peso
	CYCAT 600	0,01	0,01
	Total =	100,0	100,0

Las muestras de los Ejemplos 18 y 39 se esterilizaron durante 90 minutos a 121° C en un autoclave. Los resultados de blanqueamiento y adhesión se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Resumen de los resultados de la prueba				
Tabla de resultados	Recubrimiento de epoxi acrilato (Ejemplo 18)		Recubrimiento de acrilato de poliéster (Ejemplo 39)	
	Blanqueamiento	Adhesión	Blanqueamiento	Adhesión
Pasteurización de agua (30 minutos a 82° C)	Sin blanqueamiento	GT0	Sin blanqueamiento	GT0
Pasteurización de la cerveza (30 minutos a 82° C)	Sin blanqueamiento	GT0	Sin blanqueamiento	GT0
Prueba de pasteurización Joy (30 min a 82° C)	Sin blanqueamiento	GT0	Sin blanqueamiento	GT0
Prueba de migración TNO Límite de prueba 10 mg/dm ²	Pasa 5 mg/dm ²		Pasa 5 mg/dm ²	

(continuación)

Calificaciones de esmalte	Latas a las que se ha aplicado pulverización	Latas a las que se ha aplicado pulverización
Antes de formación de cuello en la lata	0,3 mA	0,3 mA
Después formación de cuello y la reforma de base	0,3 mA	0,4 mA
Resistencia a disolventes (doble fricción MEK)	> 100 fricciones	> 100 fricciones
Sabor del agua mineral a temperatura ambiente después de almacenamiento (1 semana)	Positivo sin sabores desagradables	Positivo sin sabores desagradables,
Prueba del envase de Cola Diet de 12 meses a temperatura ambiente. Captación de aluminio (ppm)	0,5	2,1
Prueba del envase de cerveza a 12 meses a temperatura ambiente. Captación de aluminio (ppm)	0,1	0,1

REIVINDICACIONES

1. Un recipiente para alimentos o bebidas que comprende un sustrato metálico, en el que al menos una porción del sustrato metálico está recubierta con un recubrimiento preparado a partir de una composición que comprende:
- un sistema de resinas que comprende grupos carboxílicos, grupos hidroxilo, o combinaciones de los mismos; un agente reticulante seleccionado del grupo que consiste en un agente reticulante fenólico, un agente reticulante amino y combinaciones de los mismos; y un catalizador seleccionado del grupo que consiste en un catalizador que contiene titanio, un catalizador que contiene circonio y combinaciones de los mismos; en el que la composición está sustancialmente libre de bisfenol A, lo que significa que la composición comprende bisfenol A en una cantidad inferior a 1.000 ppm; en el que el sistema de resinas comprende una resina de poliéster, al menos un 5% en peso en base al peso total de la película seca de una resina de acrilato; una resina de poliéster - acrilato injertada, o combinaciones de las mismas.
2. El recipiente de la reivindicación 1, en el que el sistema de resinas es un sistema soluble en agua o dispersable en agua.
3. El recipiente de la reivindicación 1, en el que el agente reticulante comprende un agente reticulante fenólico que tiene un peso molecular promedio en peso de 800 a 8.000.
4. El recipiente de la reivindicación 1, en el que el agente reticulante comprende un agente reticulante fenólico que es un producto de condensación de aldehídos con fenoles, en el que el compuesto fenólico se selecciona del grupo que consiste en fenol, cresol, p - fenilfenol, p - tert - butilfenol, p - tert - amilfenol, ciclopentilfenol, ácido cresólico y combinaciones de los mismos.
5. Recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente reticulante comprende un agente reticulante amino que es un aminoplasto seleccionado del grupo que consiste en resinas de benzoguanamina - formaldehído, resinas de melamina - formaldehído, resinas de melamina - formaldehído esterificadas, resinas de glicoluril - formaldehído, resinas de urea - formaldehído y combinaciones de los mismos.
6. El recipiente de la reivindicación 1, en el que el catalizador es un catalizador que contiene titanio seleccionado del grupo que consiste en acetilacetato de titanio, tetraalquiltitanatos, isopropilortotitanato, sales quelatadas de titanio solubles en agua, quelatos de trietanolamina de titanio, quelatos de tetraetanolamina de titanio, dihidroxibis [lactato (2-) - O₁O₂] titanato (2-) de diamonio y combinaciones de los mismos.
7. El recipiente de la reivindicación 6, en el que el catalizador que contiene titanio es dihidroxibis [lactato (2-) - O₁O₂] titanato (2-) de diamonio.
8. El recipiente de la reivindicación 1, en el que el sistema de resinas comprende además grupos oxirano.
9. El recipiente de la reivindicación 1, en el que el catalizador es un catalizador que contiene circonio seleccionado del grupo que consiste en propionato de circonio, acetato de circonio, carbonato de circonio de amonio, circonato de (2) - bis [carbonato (2) - O] dihidroxi - diamonio, circonio sales queladas, lactato de circonio sódico, glicolato de circonio y sodio, tetraquis [[2,2', 2'' - nitrilotris (etanolato)] (1 -) - N, O] circonio, y combinaciones de los mismos.
10. El recipiente de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el sistema de resinas comprende una resina de poliéster y una resina de acrilato.
11. El recipiente de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el catalizador es un catalizador que contiene titanio seleccionado del grupo que consiste en acetilacetato de titanio, tetraalquiltitanatos, isopropilortotitanato, sales quelatadas de titanio solubles en agua, quelatos de trietanolamina de titanio, quelatos de tetraetanolamina de titanio, dihidroxibis [lactato (2-) - O₁O₂] titanato (2-) de diamonio y combinaciones de los mismos.
12. Un método de recubrimiento de un recipiente para alimentos o bebidas, comprendiendo el método: formar una composición que comprende:
- un sistema de resinas que comprende grupos carboxílicos, grupos hidroxilo, o combinaciones de los mismos; un agente reticulante seleccionado del grupo que consiste en un agente reticulante fenólico, un agente reticulante amino y combinaciones de los mismos; y un catalizador seleccionado del grupo que consiste en un catalizador que contiene titanio, un catalizador que contiene circonio y combinaciones de los mismos;

5 en el que la composición está sustancialmente libre de bisfenol A; y aplicar la composición a un sustrato metálico antes o después de conformar el sustrato metálico en un recipiente de alimentos o bebida o una porción del mismo, en el que el sistema de resinas comprende una resina de poliéster, al menos 5% en peso en base al peso total de la película seca de una resina de acrilato; una resina de poliéster - acrilato injertada, o combinaciones de los mismos.

10 13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que aplicar la composición a un sustrato metálico comprende aplicar la composición al sustrato metálico en forma de una bobina plana o de una lámina, endurecer la composición y conformar el sustrato en un recipiente de alimentos o bebidas o una porción del mismo.

15 14. Un recipiente para alimentos o bebidas que comprende un sustrato metálico, en el que al menos una porción del sustrato metálico está recubierta con un recubrimiento preparado a partir de una composición que comprende:

20 un sistema de resinas que comprende grupos oxirano y grupos carboxílicos, y opcionalmente grupos hidroxilo;
un agente reticulante seleccionado del grupo que consiste en un agente reticulante fenólico, un agente reticulante amino y combinaciones de los mismos; y
un catalizador seleccionado del grupo que consiste en un catalizador que contiene titanio, un catalizador que contiene circonio y combinaciones de los mismos, en el que el sistema de resinas comprende una resina de poliéster, al menos un 5% en peso en base al peso total de la película seca de un resina de acrilato; una resina de poliéster - acrilato injertada, o combinaciones de los mismos.

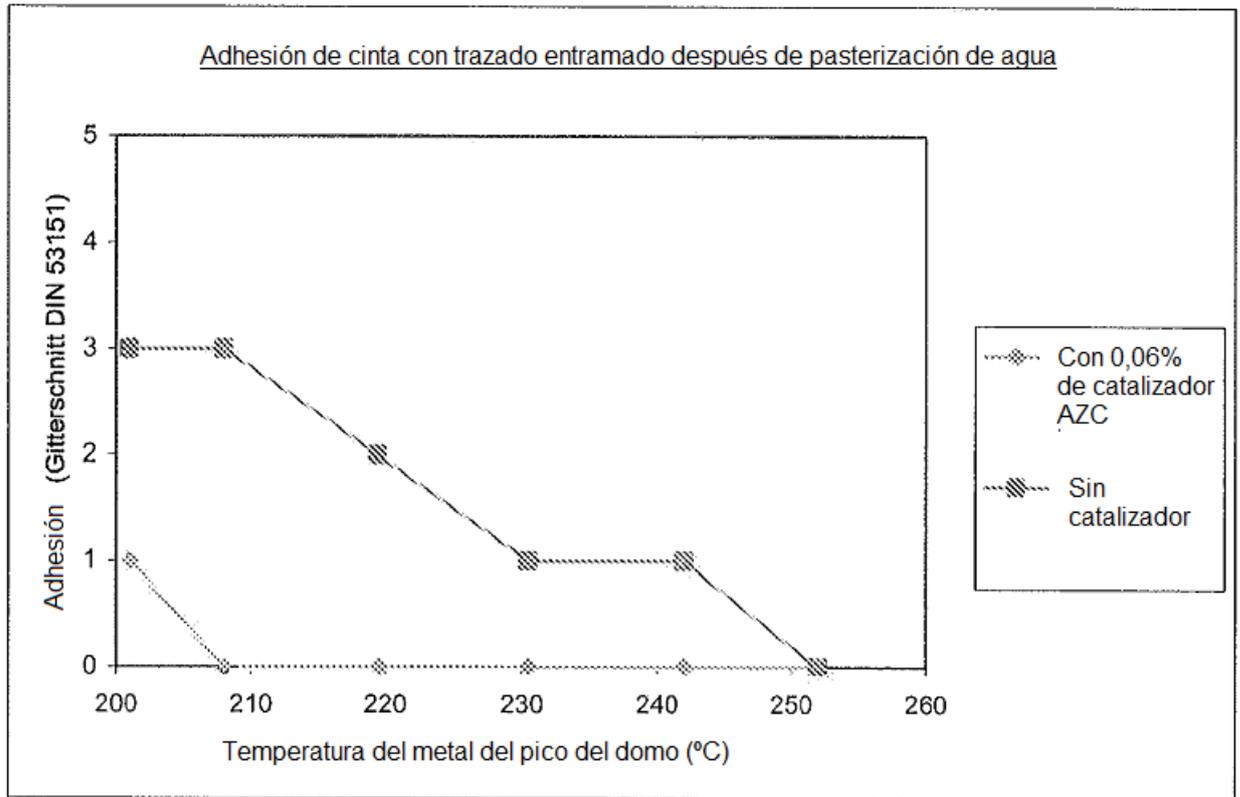


FIG. 1

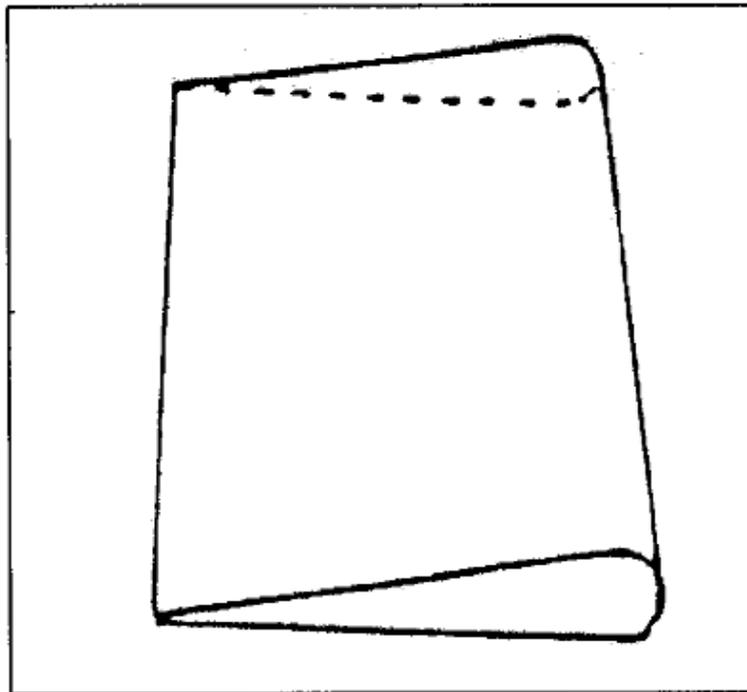


FIG. 2

La pieza de prueba de metal lacadoes de 12,5 cm de longitud y 5 cm de anchura , Esta se dobla 180° usando un mandril en la Figura 3

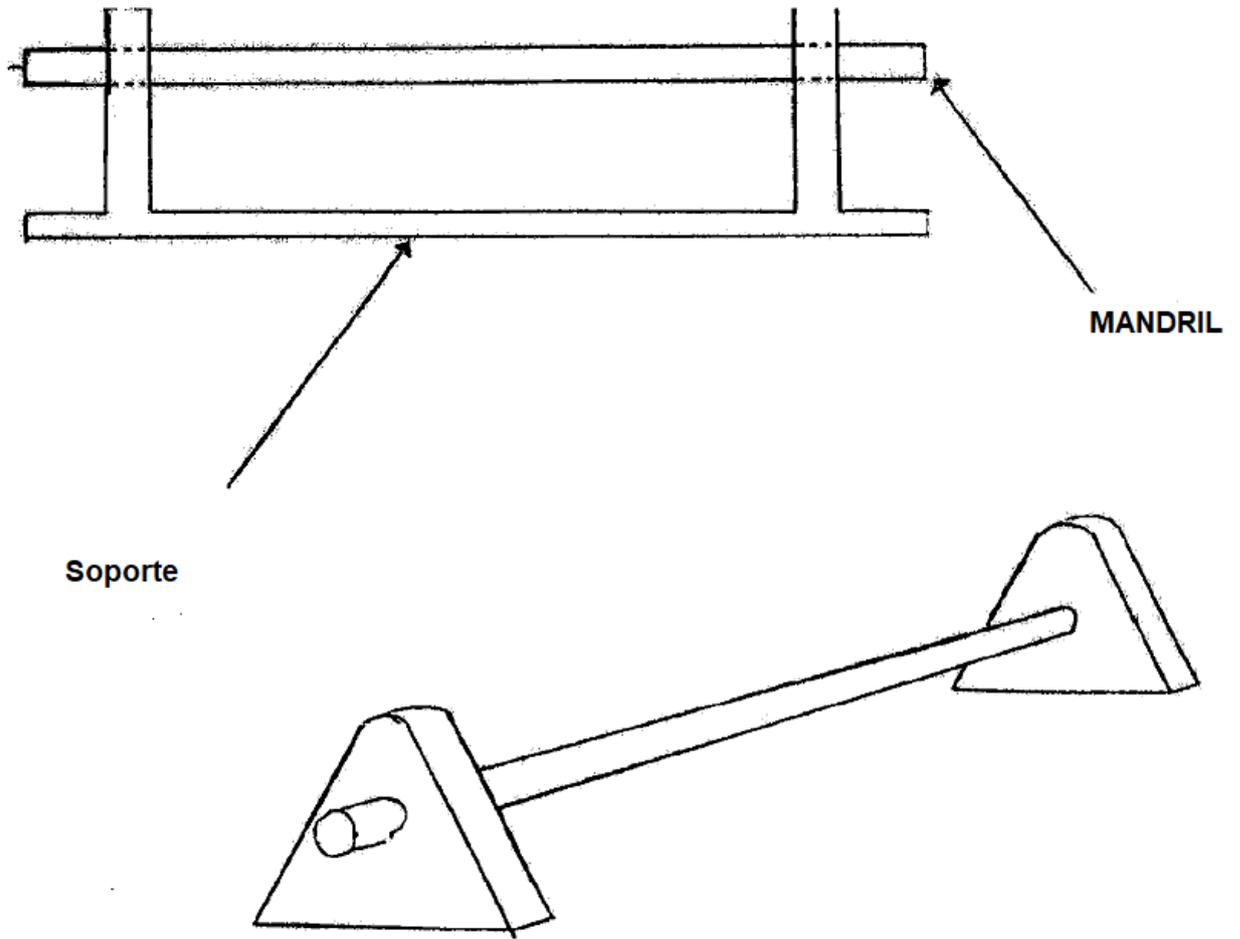


FIG. 3

Pieza y aparato de prueba de doblado de cuña

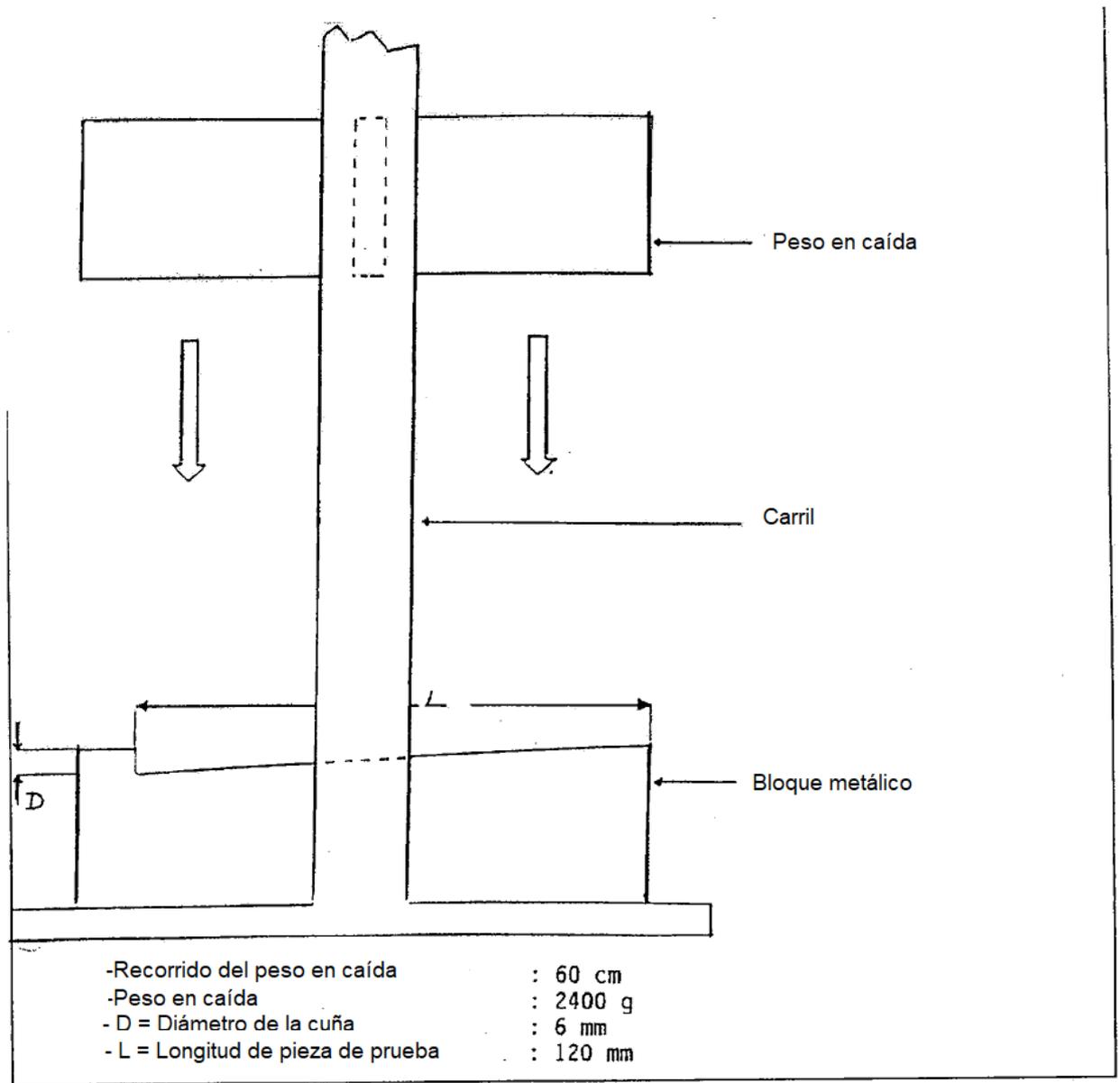


FIG. 4

Diagrama de aparato de doblado

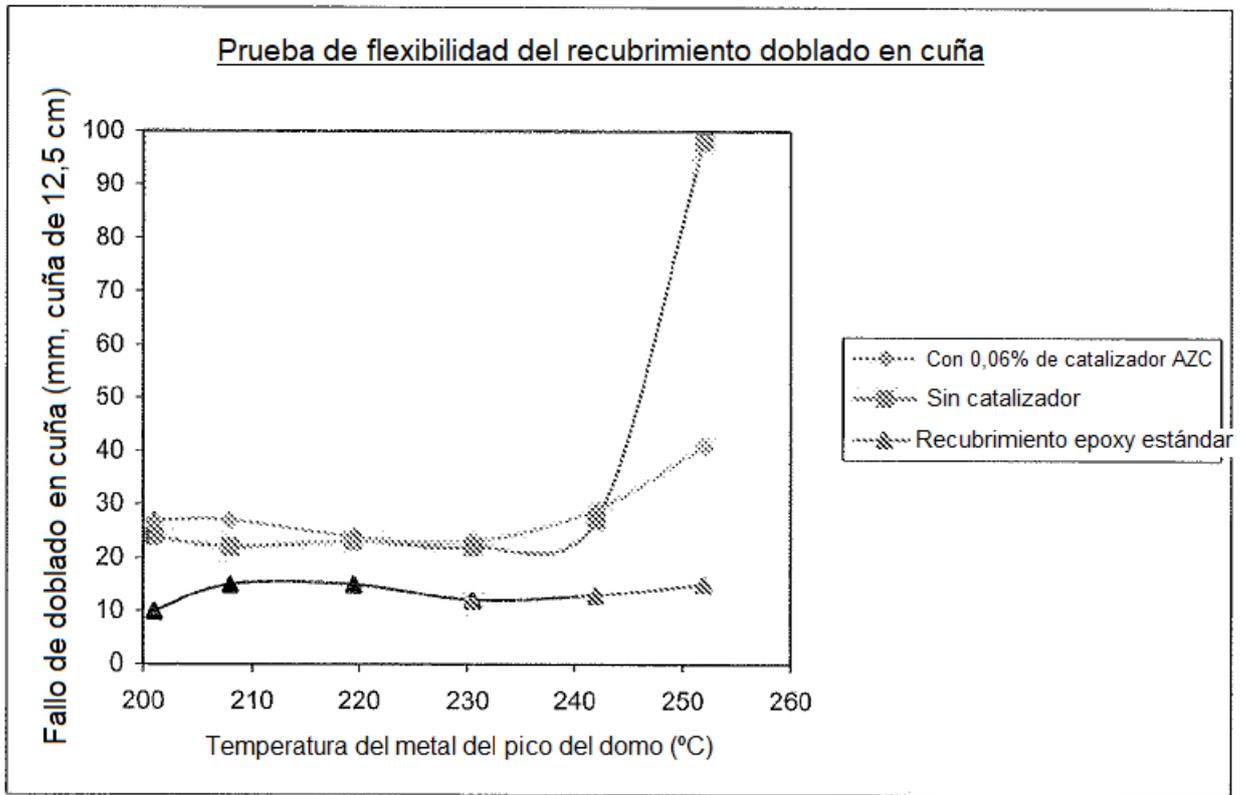


FIG. 5