

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 726**

51 Int. Cl.:

C08H 7/00 (2011.01)

C09D 197/00 (2006.01)

C08G 18/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2013 PCT/EP2013/076820**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14095800**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2013 E 13805895 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 2935411**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento basadas en lignina**

30 Prioridad:

18.12.2012 US 201261738432 P

24.01.2013 EP 13152520

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

02.12.2019

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)

Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

BODE, DANIEL;
WILSON, PAM y
CRAUN, GARY PIERCE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 733 726 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de recubrimiento basadas en lignina

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento que comprenden una lignina, a métodos de recubrimiento de sustratos con las composiciones de recubrimiento y a sustratos recubiertos con las composiciones de recubrimiento.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 Se han usado composiciones de recubrimiento formadas a partir de resinas epoxi para recubrir envases y recipientes para alimentos y bebidas. Aunque el peso de la evidencia científica, como se interpreta por los principales organismos legislativos globales de seguridad alimentaria en EE.UU., Canadá, Europa y Japón, muestra que son seguros los niveles de bisfenol A a los que se exponen los consumidores con los actuales recubrimientos comerciales basados en epoxi, algunos consumidores y propietarios de marcas continúan expresando preocupación, y se desea un recubrimiento que no contenga bisfenol A o cualquier otro disruptor endocrino.

15 Existe una necesidad de producir composiciones de recubrimiento que no contengan bisfenol A o estén sustancialmente libres de bisfenol A. Se pueden usar las composiciones de recubrimiento basadas en lignina de la invención en la preparación de composiciones de recubrimiento adecuadas, entre otras cosas, como recubrimientos de envases para envases y recipientes para alimentos y bebidas.

20 Los consumidores y los propietarios de marcas desean composiciones de recubrimiento hechas de fuentes renovables, y usar una lignina como componente primario en la composición de recubrimiento proporciona una base de material de partida sostenible para recubrimientos en contacto con alimentos.

Compendio de la invención

25 La invención se define por las reivindicaciones adjuntas. La descripción que sigue está sometida a esta limitación. Las composiciones de recubrimiento usadas en el método de la invención proporcionan buena cura, resistencia a disolventes, resistencia a la veladura, capacidad para esterilización en retorta y resistencia a alimentos y bebidas agresivos, mientras que proporciona una fuente sostenible para algunos de los materiales de partida en la composición de recubrimiento.

30 La presente invención incluye métodos de recubrimiento de sustratos usando composiciones de recubrimiento que comprenden una lignina sin modificar, y sustratos recubiertos con las composiciones de recubrimiento. Las composiciones de recubrimiento comprenden una mezcla de a) una lignina sin modificar, b) un disolvente y c) un reticulante. La presente invención también incluye composiciones de recubrimiento que comprenden una mezcla de a) una lignina sin modificar, b) un reticulante epoxi polimérico que comprende (met)acrilato de glicidilo y c) un disolvente. Además, la presente invención incluye composiciones de recubrimiento que comprenden una mezcla de a) una lignina sin modificar, b) un disolvente y c) un reticulante fenólico. La lignina contenida en las mezclas puede tener una carga neutra o negativa.

40 Las composiciones de recubrimiento se pueden preparar por un método que comprende la etapa de mezclar una lignina sin modificar, un disolvente y un reticulante. En algunas realizaciones, las composiciones de recubrimiento se pueden preparar por un método que comprende la etapa de mezclar una lignina sin modificar, un reticulante epoxi polimérico que comprende (met)acrilato de glicidilo, y un disolvente. Además, las composiciones de recubrimiento se pueden preparar por un método que comprende la etapa de mezclar una lignina sin modificar, un disolvente y un reticulante fenólico.

El sustrato recubierto con las composiciones de recubrimiento según la invención es una lata o envase para alimentos o bebidas.

Descripción detallada de la invención

45 La presente invención incluye sustratos recubiertos al menos en parte con una composición de recubrimiento y métodos de recubrimiento de los sustratos. El término "sustrato", como se usa en el presente documento, incluye, sin limitación, latas, latas de metal, envases, recipientes, receptáculos, o cualquier porción de los mismos usados para contener, tocar o en contacto con cualquier tipo de alimento o bebida. Por tanto, los términos "sustrato", "lata(s) de alimentos", "recipientes de alimentos" y similares incluyen, para un ejemplo no limitante, "extremos de latas", que se pueden estampar a partir de bobina para los extremos de la lata y usarse en los envases de bebidas.

50 La presente invención incluye composiciones de recubrimiento que comprenden una mezcla de a) una lignina sin modificar, b) un disolvente y c) un reticulante. La presente invención también incluye composiciones de recubrimiento que comprenden una mezcla de a) una lignina sin modificar, b) un reticulante epoxi polimérico que

comprende (met)acrilato de glicidilo y c) un disolvente. Además, la presente invención incluye composiciones de recubrimiento que comprenden una mezcla de a) una lignina sin modificar, b) un disolvente y c) un reticulante fenólico. La lignina en las mezclas puede tener una carga neutra o negativa.

5 El término "mezcla", como se usa en el presente documento, significa una disolución preparada usando los componentes identificados. El término no excluye la presencia de otros componentes que puedan o no ser específicamente identificados.

10 Los métodos de preparación de las composiciones de recubrimiento pueden incluir la etapa de mezclar la lignina, un disolvente y un reticulante para formar una mezcla. En algunas realizaciones, las composiciones de recubrimiento se pueden preparar por un método que comprende la etapa de mezclar la lignina, un reticulante epoxi polimérico que comprende (met)acrilato de glicidilo y un disolvente para formar una mezcla. Además, las composiciones de recubrimiento se pueden preparar por un método que comprende la etapa de mezclar la lignina, un disolvente y un reticulante fenólico para formar una mezcla.

En ciertas realizaciones de la invención, la lignina está presente en una cantidad de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 99 % en peso de la composición de recubrimiento.

15 Los lignosulfatos de kraft y las ligninas de soda se preparan actualmente en cantidades comerciales significativas a partir de maderas duras, maderas blandas y pasto (paja de arroz, paja de trigo, cañamo, bagazo, etc.) en condiciones básicas. Diversas otras biomásas usadas para producir ligninas incluyen hojas y tallos de maíz, pasto varilla, corrientes de residuos municipales y similares. Las ligninas de organosolv se preparan en mezclas de disolventes que pueden incluir etanol y agua, y generalmente son ácidas. Las ligninas de hidrólisis se preparan
20 generalmente en condiciones neutras o ácidas. Se usan diversas etapas de procesamiento para ayudar en la descomposición de la biomasa para producir ligninas, que incluyen explosión de vapor, cocción en agua a temperaturas que frecuentemente superan 100 °C, exposición a agua supercrítica, dióxido de carbono supercrítico u otras sustancias, y tratamientos microbianos y enzimáticos. Es probable que todos los métodos de preparación habituales sean adecuados para su uso en la presente invención.

25 Las ligninas adecuadas para su uso en la presente invención pueden ser, para un ejemplo no limitante, una lignina de kraft, un lignosulfato, una lignina de organosolv, una lignina de hidrólisis, una lignina de soda, o una mezcla de los mismos. En algunas realizaciones, la lignina tiene un peso molecular medio numérico desde aproximadamente 500 hasta 30.000. Generalmente, las ligninas que tienen un alto contenido de ácido carboxílico (superior a aproximadamente 0,5 meq/g de ácido carboxílico), tales como algunas ligninas de soda, generalmente son más
30 adecuadas para su uso en los recubrimientos a base de agua, y se usan frecuentemente con un neutralizador. Las ligninas de menor contenido en ácido carboxílico (que tienen menos de aproximadamente 0,5 meq/g de ácido carboxílico) son generalmente más adecuadas para su uso en recubrimientos a base de disolvente.

35 El disolvente usado en las mezclas puede comprender agua, un disolvente orgánico o una mezcla de los mismos. El disolvente puede estar presente en una cantidad desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 95 % en peso de la composición de recubrimiento. En ciertos casos, cuando la composición de recubrimiento comprende agua, se puede usar un neutralizador para ayudar en la dispersión de la lignina en la mezcla. El neutralizador puede incluir, sin limitación, amoniaco, una amina terciaria, tal como, para un ejemplo no limitante, dimetiletanolamina, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, tributilamina, o una combinación de los mismos. El neutralizador puede estar presente en una cantidad desde aproximadamente 0 % hasta aproximadamente 200 % basado en las cantidades
40 molares de grupos ácidos y fenólicos a neutralizar en el sistema.

Las mezclas se pueden preparar con un reticulante en una cantidad desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 99 % en peso de la composición de recubrimiento. Una lista no limitante de reticulantes incluye un reticulante epoxi, tal como epoxi de sorbitol, diglicidil éter de butanodiol, óxido de propileno-diglicidil éter y similares, un reticulante epoxi polimérico, benzoguanamina-formaldehído, glicolurilo, melanina-formaldehído, un reticulante de
45 fenol-formaldehído, urea-formaldehído, un isocianato, un isocianato bloqueado, y combinaciones de los mismos. El reticulante epoxi polimérico puede ser un (co)polímero acrílico que comprende (met)acrilato de glicidilo. Dicho (co)polímero acrílico que tiene (met)acrilato de glicidilo actúa como un reticulante epoxi polimérico proporcionando funcionalidad de epoxi al (co)polímero acrílico. Para realizaciones que tienen un reticulante fenólico, se ha encontrado que las composiciones de recubrimiento curadas tienen excelente adhesión con alta resistencia a
50 disolventes.

El reticulante epoxi polimérico que contiene (met)acrilato de glicidilo se puede preparar en un disolvente mediante la adición de un componente de monómero etilénicamente insaturado y uno o más iniciadores. En algunas realizaciones, el componente de monómero etilénicamente insaturado y el iniciador se añaden al disolvente durante aproximadamente dos horas a aproximadamente 50 a aproximadamente 150 °C. El componente de monómero etilénicamente insaturado puede incluir, sin limitación, (met)acrilato de glicidilo, un monómero de vinilo, un monómero acrílico, un monómero alílico, un monómero de acrilamida, un éster vinílico que incluye, sin limitación, un acetato de vinilo, un propionato de vinilo, un butirato de vinilo, un benzoato de vinilo, un acetato de vinilisopropilo, y un éster vinílico similar, un haluro de vinilo que incluye, sin limitación, un cloruro de vinilo, un fluoruro de vinilo y un cloruro de vinilideno, un hidrocarburo aromático de vinilo que incluye, sin limitación, estireno, un metilestireno y un

alquil estireno-inferior similar, un cloroestireno, un viniltolueno, un vinilnaftaleno, un monómero de hidrocarburo alifático de vinilo que incluye, sin limitación, una alfa-olefina tal como, para un ejemplo no limitante, etileno, propileno, isobutileno y ciclohexeno, así como un dieno conjugado tal como, para un ejemplo no limitante, 1,3-butadieno, metil-2-butadieno, 1,3-piperileno, 2,3-dimetilbutadieno, isopreno, ciclohexano, ciclopentadieno y dicitropentadieno. Los vinil alquil éteres incluyen, sin limitación, metil vinil éter, isopropil vinil éter, n-butil vinil éter e isobutil vinil éter. Los monómeros acrílicos incluyen, sin limitación, monómeros tales como, para un ejemplo no limitante, ésteres de alquilo inferior de ácido acrílico o metacrílico que tienen una porción de éster de alquilo que contiene entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 átomos de carbono, así como derivados aromáticos de ácido acrílico y metacrílico. Los monómeros acrílicos incluyen, para un ejemplo no limitante, acrilato y metacrilato de metilo, acrilato y metacrilato de etilo, acrilato y metacrilato de butilo, acrilato y metacrilato de propilo, acrilato y metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato y metacrilato de ciclohexilo, acrilato y metacrilato de decilo, acrilato y metacrilato de isodecilo, acrilato y metacrilato de bencilo, diversos glicidil éteres reaccionados con ácidos acrílicos y metacrílicos, acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo tales como, sin limitación, acrilatos y metacrilatos de hidroxietilo e hidroxipropilo, y acrilatos y metacrilatos de amino. El componente de monómero etilénicamente insaturado puede ser desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 99 % en peso de la composición de recubrimiento.

Los iniciadores adecuados para preparar el reticulante epoxi polimérico incluyen iniciadores de radicales libres tales como peróxido de benzoilo, peroctoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, diversos percarbonatos, y similares. Generalmente, los iniciadores se usan a aproximadamente 0,5 a 10 % en peso de la mezcla de componentes de monómero etilénicamente insaturados. Los disolventes adecuados para preparar el reticulante epoxi polimérico incluyen butanol, butil cellosolve, acetato de butilo, xileno, y otros disolventes comunes. Generalmente, el disolvente se precalienta hasta una temperatura de reacción adecuada de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 °C y se usa a un nivel que dará los sólidos finales de polímero de aproximadamente 10 a aproximadamente 90 %.

El reticulante epoxi polimérico que contiene (met)acrilato de glicidilo tiene funcionalidad epoxi y así es capaz de reticularse con la lignina, en donde la lignina reticula el (co)polímero acrílico y/o el (co)polímero acrílico reticula la lignina. Las ligninas a base de agua tienen grupos carboxilo que se pueden neutralizar con un neutralizador basado en amina, de manera que se puede decir que las ligninas funcionan de manera similar a los tensioactivos y lo más probablemente ayudan a dispersar en agua los (co)polímeros acrílicos basados en (met)acrilato de glicidilo.

Las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir aditivos convencionales conocidos para los expertos en la técnica, tales como, sin limitación, aditivos para controlar la espuma, reducir el equilibrio y la tensión superficial dinámica, controlar la reología y la lubricidad superficial. Las cantidades pueden variar dependiendo de la aplicación de recubrimiento deseada y el rendimiento en cualquier modo conocido para los expertos en la técnica.

Se aplican una o más composiciones de recubrimiento de la invención a un sustrato en algunas realizaciones, tales como, para un ejemplo no limitante, latas, latas de metal, envases, recipientes, receptáculos, extremos de latas, o cualquier porción de los mismos, usados para contener o tocar cualquier tipo de comida o bebida. En algunas realizaciones, se aplican uno o más recubrimientos, además de la composición de recubrimiento de la presente invención, tal como, para un ejemplo no limitante, se puede aplicar una primera capa entre el sustrato y una composición de recubrimiento de la presente invención.

Las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar a sustratos en cualquier modo conocido por los expertos en la técnica. En algunas realizaciones, las composiciones de recubrimiento se pulverizan o se recubren con rodillo sobre un sustrato. Cuando se aplican por pulverización, la composición de recubrimiento puede contener, para un ejemplo no limitante, aproximadamente 10 % y aproximadamente 30 % en peso de sólidos poliméricos con respecto a aproximadamente 70 % a aproximadamente 90 % de agua que incluye otros volátiles tales como, sin limitación, cantidades mínimas de disolventes, si se desea. Para algunas aplicaciones, normalmente distintas de pulverización (tal como recubrimiento con rodillo), las dispersiones poliméricas pueden contener, para un ejemplo no limitante, desde aproximadamente 20 % hasta aproximadamente 60 % en peso de sólidos de polímero. Los disolventes orgánicos se utilizan en algunas realizaciones para facilitar la pulverización, el recubrimiento con rodillo u otros métodos de aplicación y dichos disolventes incluyen, sin limitación, n-butanol, 2-butoxi-1-etanol, xileno, tolueno, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se usa n-butanol en combinación con 2-butoxi-1-etanol. Las composiciones de recubrimiento de la presente invención se pueden pigmentar y/u opacificar con pigmentos y opacificantes conocidos en algunas realizaciones. Para muchos usos, que incluyen el uso en alimentos, para un ejemplo no limitante, el pigmento es dióxido de titanio. La composición de recubrimiento acuosa resultante se puede aplicar en algunas realizaciones por métodos convencionales conocidos en la industria de los recubrimientos. Así, para un ejemplo no limitante, se pueden usar métodos de aplicación de recubrimientos de pulverización, con rodillo, por inmersión y de flujo para tanto películas claras como pigmentadas. Después de la aplicación sobre un sustrato, el recubrimiento se cura térmicamente a temperaturas en el intervalo desde 130 °C hasta 250 °C durante tiempo suficiente para efectuar el curado completo, así como volatilizar cualquier componente fugitivo en ellas. En algunas realizaciones, la composición de recubrimiento no es capaz de ser suficientemente curada con radiación.

Para sustratos previstos como recipientes para comida o bebida, las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar a una tasa en el intervalo desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 15 miligramos de recubrimiento de polímero por pulgada cuadrada de superficie expuesta de sustrato. En algunas realizaciones, el

recubrimiento dispersable en agua se aplica a un espesor entre aproximadamente 1 y aproximadamente 25 micrómetros.

Ejemplos

La invención se describirá adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

5 Ejemplo 1

Se agitaron 1,0 g de lignina de soda Protobind 1000 (ALM India), 0,2 ml de dimetiletanolamina, 3,2 g de agua y 0,71 g de un reticulante de fenol-formaldehído (70 % de sólidos) para formar una disolución uniforme y se redujo con un rodillo de reducción N° 7 sobre un panel de acero con chapa de electroestaño de 5x5 pulgadas (12,7 x 12,7 cm) N° 80. La composición resultante se secó en horno durante 10 minutos a 400 °F (204 °C) en un horno de gas. La película curada fue capaz de resistir 60 frotamientos dobles con MEK, tuvo 50 % de adhesión (por el método de desprendimiento con cinta de trama cruzada), una dureza de lápiz 2H, y ninguna fisura de 20 pulgadas libra (2,26 newton metro) de impacto inverso.

Después de 1 hora en agua hirviendo, la película no experimentó veladura.

Ejemplo 2

15 Se agitaron 0,80 g de lignina de soda Protobind 1000, 0,20 g de Cymel 303, 0,24 ml de dimetiletanolamina y 2,8 ml de agua para formar una disolución uniforme y se secó en horno del mismo modo que el Ejemplo 1. La película curada tuvo una dureza de lápiz HB, 0 % de adhesión, resistió 100 frotamientos dobles con MEK, no tuvo veladura y tuvo algunas fisuras después de 20 pulgadas libra de impacto inverso.

Ejemplo 3

20 Se agitaron 1,0 g de una lignina de organosolv, 0,36 g de una resina de fenol-formaldehído y 3,6 g de butil cellosolve para formar una disolución uniforme y se secó en horno del mismo modo que el Ejemplo 1. La película curada fue capaz de resistir 100 frotamientos dobles con MEK, tuvo una dureza de lápiz 2H, 100 % de adhesión, ninguna fisura después de 20 pulgadas libra de impacto inverso y no tuvo veladura.

Ejemplo 4

25 Se preparó un (co)polímero acrílico a partir de una disolución de 20 g de metacrilato de glicidilo, 20 g de estireno, 60 g de acrilato de butilo y 6,0 g de peróxido de benzoílo (70 % en agua). La disolución resultante se añadió a 100 g de butil cellosolve a 120 °C durante 2 horas. La disolución resultante se mantuvo durante 30 minutos. A continuación, se añadió 1,0 g de peroxoato de t-butilo, luego se mantuvo durante 90 minutos. Se enfrió la disolución resultante de (co)polímero acrílico.

30 Se agitaron 0,70 g de una lignina de organosolv, 0,60 g de la disolución de (co)polímero acrílico preparada anteriormente y 1,7 g de butil cellosolve para formar una disolución uniforme y se secó en horno del mismo modo que el Ejemplo 1. La película curada tuvo una dureza de lápiz HB, 100 % de adhesión, fue capaz de resistir 100 frotamientos dobles con MEK, no tuvo fisuras después de 20 pulgadas libra de impacto inverso ni veladura.

Ejemplo 5

35 Se agitaron 0,80 g de LignoBoost (lignina combustible de kraft, Metz), 0,40 g de una resina fenólica, 2,6 g de butil cellosolve y 0,2 g de agua para formar una disolución uniforme y se secó en horno del mismo modo que el Ejemplo 1. La película curada tuvo 100 % de adhesión, una dureza de lápiz 2H, fue capaz de resistir 100 frotamientos dobles con MEK, no tuvo fisuras después de 20 pulgadas libra de impacto inverso ni veladura.

Ejemplo 6

40 Se preparó un (co)polímero acrílico a partir de una disolución de 30 g de metacrilato de glicidilo, 30 g de metacrilato de hidroxilpropilo, 30 g de acrilato de butilo, 10 g de metacrilato de metilo y 6,0 g de peróxido de benzoílo (70 % en agua). La disolución resultante se añadió a 100 g de butil cellosolve a 120 °C durante 2 horas. La disolución resultante se mantuvo durante 30 minutos. A continuación, se añadió 1,0 g de peroxoato de t-butilo, luego se mantuvo durante 30 minutos. Se enfrió la disolución de (co)polímero acrílico resultante.

45 Se agitaron 0,70 g de LignoBoost, 0,60 g de la disolución de (co)polímero acrílico, 0,2 g de agua y 1,5 g de butil cellosolve para formar una disolución uniforme y se secó en horno del mismo modo que el Ejemplo 1. La película curada tuvo una dureza de lápiz 2H, 100 % de adhesión, fue capaz de resistir 100 frotamientos dobles con MEK, no tuvo veladura ni fisuras después de 20 pulgadas libra de impacto inverso.

REIVINDICACIONES

1. Método de recubrimiento de un sustrato que es un lata o envase para alimentos o bebidas, que comprende aplicar una composición de recubrimiento que comprende una mezcla de:

- a) una lignina sin modificar;
- 5 b) un disolvente; y
- c) un reticulante,

al sustrato y curar térmicamente el recubrimiento a una temperatura en el intervalo desde 130 °C hasta 250 °C para obtener un sustrato recubierto.

2. El método según la reivindicación 1, en donde la lignina tiene una carga neutra o negativa.

10 3. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de recubrimiento se pulveriza o se recubre con rodillo sobre el sustrato.

4. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el reticulante comprende un reticulante epoxi, un reticulante epoxi polimérico, benzoguanamina-formaldehído, glicolurilo, melanina-formaldehído, un reticulante fenólico, urea-formaldehído, un isocianato, un isocianato bloqueado, o una mezcla de los mismos.

15 5. El método según la reivindicación 4, en donde el reticulante epoxi polimérico comprende (met)acrilato de glicidilo.

6. El método según la reivindicación 4, en donde el reticulante fenólico comprende fenol-formaldehído.

7. Una lata o envase para alimentos o bebidas recubierto según el método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.