(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 794 083**

(51) Int. Cl.:

C08G 59/14	(2006.01)
C08G 59/30	(2006.01)
C09D 133/08	(2006.01)
C09D 163/00	(2006.01)
C09D 167/02	(2006.01)
C09D 201/00	(2006.01)
C08G 59/32	(2006.01)
B05D 7/22	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2012** **PCT/US2012/038959**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2012** **WO12162298**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2012** **E 12727958 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020** **EP 2714764**

(54) Título: **Composiciones de revestimiento con adhesión mejorada a recipientes**

(30) Prioridad:

23.05.2011 US 201113113126

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.11.2020

(73) Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US

(72) Inventor/es:

MOUSSA, YOUSSEF;
KNOTTS, CLAUDIA y
LIST, MICHAEL

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 794 083 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de revestimiento con adhesión mejorada a recipientes

Campo de la invención

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

Antecedentes de la invención

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

Muchas de las composiciones de revestimiento para envases de alimentos y bebidas están basadas en resinas epoxi que son los poliglicidil éteres de bisfenol A. Por ejemplo, el documento US 2010/0068433 A1 enseña recipientes de alimentos o bebidas revestidos con un sistema de resina dispersable en agua que comprende un componente epoxi y un componente acrílico. El Bisfenol A en los revestimientos de envases, ya sea como bisfenol A (BPA) o derivados del mismo, tales como éteres diglicidílicos de bisfenol A (BADGE), resinas de novolaca epoxi y polioles preparados con bisfenol A y bisfenol F son problemáticos. Aunque el equilibrio de la evidencia científica disponible hasta la fecha indica que las pequeñas cantidades de traza de BPA o BADGE que se podrían liberar de los revestimientos existentes no representan riesgos de salud para las personas, sin embargo, algunos perciben estos compuestos como nocivos para la salud humana. En consecuencia, existe un fuerte deseo de eliminar estos compuestos de los revestimientos para los recipientes de alimentos y bebidas. Por consiguiente, lo que se desea es una composición de recubrimiento de envasado para envases de alimentos o bebidas que no contenga cantidades extraíbles de BPA, BADGE u otros derivados de BPA y que, sin embargo, tenga excelentes propiedades tales como una excelente adhesión al sustrato.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere al uso de una composición de revestimiento que comprende:

(a) un aglutinante resinoso tal como un polímero acrílico y/o un polímero de poliéster,
(b) hasta 10 por ciento en peso basado en el peso de sólidos de resina en la composición de revestimiento de un producto de reacción que comprende:

(i) ácido fosforoso, y
(ii) poliglicidil éter de ciclohexano dimetanol
para revestir envases de alimentos o bebidas.

El producto de reacción mencionado anteriormente proporciona una excelente adhesión de la composición de revestimiento curada al sustrato al que se aplica.

La invención también proporciona el artículo recubierto resultante que comprende:

(a) un recipiente, y
(b) un revestimiento basado en la composición identificada anteriormente depositada sobre el sustrato.

La composición de revestimiento puede formularse de modo que esté sustancialmente libre de bisfenol A (BPA) y derivados del mismo, tales como éter poliglicidílico de bisfenol A (BADGE).

Descripción detallada

Como se usa en el presente documento, salvo que se especifique expresamente de otra forma, todos los números tales como los que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes se pueden leer como si fueran precedidos por la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece de forma expresa. Además, debe señalarse que los términos y/o frases en plural abarcan sus equivalentes en singular y viceversa. Por ejemplo, "un" polímero, "un" reticulante, y cualquier otro componente, se refiere a uno o más de estos componentes.

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

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

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

Los términos "acrílico" y "acrilato" se usan de forma intercambiable (a menos que hacerlo altere el significado deseado) e incluyen ácidos acrílicos, anhídridos y sus derivados, tales como sus ésteres de alquilo C_1-C_5, ácidos acrílicos sustituidos por alquilos inferiores, por ejemplo, ácidos acrílicos C_1-C_2 sustituidos, tales como ácido metacrílico, ácido etacrílico, etc., y sus ésteres de alquilo C_1-C_5, a menos que se indique claramente lo contrario. Se pretende que los términos "(met)acrílico" o "(met)acrilato" incluyan las formas tanto acrílica/acrilato como metacrílica/metacrilato del material indicado, por ejemplo, un monómero de (met)acrilato. La expresión "polímero acrílico" se refiere a polímeros preparados a partir de uno o más monómeros acrílicos.

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

Como se usa en el presente documento, los pesos moleculares se determinan por cromatografía de permeación de gel usando un patrón de poliestireno. A menos que se indique lo contrario, los pesos moleculares están en base promedio en número (Mn).

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

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

El componente de poliol se selecciona, por ejemplo, de dioles o trioles y preferentemente de mezclas de los mismos. Ejemplos de polioles adecuados incluyen etilenglicol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano y glicerol. El polímero de poliéster tiene preferentemente un peso molecular promedio en número entre 1000 y 20.000 g/mol.

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

Normalmente los agentes de curado están presentes en el vehículo resinoso, que son reactivos con los polímeros acrílicos y de poliéster. Los agentes de curado apropiados son resinas de formaldehído-fenol o fenoplasto y resinas de formaldehído-triazina o aminoplasto. Las resinas de fenol-formaldehído son preferentemente del tipo resol. Ejemplos de fenoles adecuados son el propio fenol, butil fenol, xilenol y cresol. Las resinas de cresol-formaldehído, normalmente eterificadas con butanol, se usan con frecuencia. Para la química de preparación de resinas fenólicas, se hace referencia a "The Chemistry and Application of Phenolic Resins or Phenoplasts", Vol. V, Parte I, editado por Dr. Oldring; John Wiley & Sons/Cita Technology Limited, Londres, 1997. Ejemplos de resinas fenólicas comercialmente disponibles son PHENODUR® PR285 y BR612 y las resinas comercializadas con el nombre de BAKELITE®, normalmente BAKELITE 6581LB.

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

Normalmente, el polímero acrílico y/o el polímero de poliéster se usa en cantidades de 40 a 90, preferentemente 30 a 70 por ciento en peso, y el agente de reticulación está presente en cantidades de 5 a 50, preferentemente 20 a 40 por ciento en peso, estando los porcentajes en peso basados en el peso de los sólidos totales de resina en la composición de recubrimiento.

El poliglicidil éter de ciclohexano dimetanol se forma normalmente a partir de la reacción de epihalohidrinas con ciclohexano dimetanol en presencia de un catalizador de condensación alcalina y deshidrohalogenación tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Las epihalohidrinas útiles incluyen epibromohidrina, diclorohidrina y especialmente epiclorohidrina. También se incluyen productos superiores condensación derivados de los mismos. El poliglicidil éter tiene un peso equivalente de epoxi de al menos 150, normalmente aproximadamente 150-1200, y un peso molecular promedio en número de al menos 300, normalmente de 300-2400. Los éteres poliglicidílicos típicos son resinas epoxi lineales terminadas en epóxido que tienen una equivalencia 1,2-epoxi no sustancialmente por encima de 2, usualmente aproximadamente 1,5 a 2, y es preferentemente difuncional con respecto al epoxi, es decir, ciclohexano dimetanol metil diglicidil éter.

El ácido fosforoso que reacciona con el poliglicidil éter de ciclohexano dimetanol puede ser un ácido fosfínico, un ácido fosfónico o es preferentemente ácido fosfórico. El ácido fosfórico puede estar en forma de una solución acuosa, por ejemplo, una solución acuosa al 85 por ciento en peso, o puede ser ácido fosfórico al 100 por ciento o ácido superfosfórico. El ácido se proporciona en cantidades de aproximadamente 0,2-0,5 equivalentes de ácido fosfórico por equivalente de poliglicidil éter, es decir, 0,2-0,45 grupos P-OH por grupo oxirano. La reacción del ácido fosforoso con el poliglicidil éter de ciclohexano dimetanol se realiza normalmente en un disolvente orgánico. El disolvente orgánico es preferentemente un compuesto hidroxilo funcional, normalmente un compuesto monofuncional que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 65 a 250 °C. Entre los compuestos hidroxilo funcionales que pueden usarse están alcoholes alifáticos, alcoholes cicloalifáticos y alquil éter alcoholes. Los compuestos hidroxilo funcionales particularmente preferentes son n-butanol y 2-butoxietanol. El disolvente orgánico para la reacción está normalmente presente en cantidades de aproximadamente 25 a 50 por ciento en peso basado en el peso total de ácido fosforoso, éter poliglicidílico de ciclohexanodimetanol y disolvente orgánico.

Los reactivos y el disolvente orgánico se mezclan normalmente a una temperatura entre 50 °C a 95 °C y una vez se ponen en contacto los reactivos, la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura preferentemente entre 90 °C a 200 °C. La reacción se deja que continúe normalmente durante un período de aproximadamente 45 minutos a 6 horas y el poliéster se desfunciolalizará sustancialmente de oxirano, es decir, el peso equivalente de epoxi será al menos 50.000.

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

Pueden incluirse ingredientes opcionales en la composición de revestimiento. Normalmente, la composición de recubrimiento contendrá un diluyente, tal como agua, o un disolvente orgánico o una mezcla o agua y disolvente orgánico para disolver o dispersar el aglutinante resinoso y el producto de reacción de un ácido fosforoso y el poliglicidil éter de ciclohexano dimetanol. El disolvente orgánico se selecciona para que tenga suficiente volatilidad para evaporarse esencialmente por completo de la composición de revestimiento durante el proceso de curado, tal como durante el calentamiento de 175-205 °C durante aproximadamente 5 a 15 minutos. Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son hidrocarburos alifáticos tales como disolventes derivados del petróleo y nafta VM & P de alto punto de inflamación; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y nafta disolvente 100, 150, 200 y similares; alcoholes, por ejemplo, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol y similares; cetonas tales como acetona, ciclohexanona, metil isobutilcetona y similares; ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo y similares; glicoles tales como butil glicol, éteres de glicol tales como metoxipropanol y monometiléter de etilenglicol y monobutiléter de etilenglicol y similares. También se pueden usar mezclas de diversos disolventes orgánicos. Para las composiciones acuosas, el vehículo resinoso normalmente tiene grupos ácido, tales como polímeros acrílicos con funcionalidad de ácido, que están al menos parcialmente neutralizados con una amina para contribuir en la dispersión o disolución del vehículo resinoso en el medio acuoso. Cuando están presentes, el diluyente se usa en las composiciones de recubrimiento en cantidades de aproximadamente 20 a 80, tales como 30 a 70 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de recubrimiento.

Pueden incluirse resinas adyuvantes tales como poliéter-polioles y poliuretano-polioles en las composiciones de revestimiento para maximizar ciertas propiedades del revestimiento resultante. Cuando están presentes, la resina de adyuvante se usa en cantidades de hasta 50, normalmente 2-50 por ciento en peso, basado en el peso de los sólidos de resina de la composición de revestimiento.

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

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

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

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

En determinadas realizaciones, las composiciones usadas en la práctica de la invención, están prácticamente exentas, pueden estar prácticamente exentas y pueden estar completamente exentas de bisfenol A y sus derivados o residuos, incluyendo bisfenol A ("BPA") y éter diglicidílico de bisfenol A ("BADGE"). A veces, dichas composiciones se denominan "sin intención de BPA" ya que el BPA, que incluye derivados o residuos del mismo, no se añade intencionadamente, pero puede estar presente en cantidades traza debido a la inevitable contaminación del entorno. Las composiciones también pueden estar sustancialmente exentas pueden estar esencialmente exentas y pueden estar completamente exentas de Bisfenol F y sus derivados o residuos, incluyendo bisfenol F y éter diglicidílico de bisfenol F ("BPFG"). La expresión "sustancialmente libre" como se usa en este contexto significa que las composiciones contienen menos de 1000 partes por millón (ppm), "esencialmente libre" significa menos de 100 ppm y "completamente libre" significa menos de 20 partes por billón (ppb) de cualquiera de los compuestos derivados o residuos de los mismos mencionados anteriormente.

Como se mencionó anteriormente, las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden aplicarse a recipientes de todo tipo y están particularmente bien adaptadas para su uso en latas de alimentos y bebidas (por ejemplo, latas de dos piezas, botes de tres piezas, etc.). Además de los recipientes para alimentos y bebidas, las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar a recipientes para aplicaciones en aerosol tales como desodorante y laca para el cabello.

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

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

Un recubrimiento de serpentín se describe como el recubrimiento, normalmente mediante la aplicación de un recubrimiento con rodillo, de una bobina continua compuesta de un metal (por ejemplo, acero o aluminio). Una vez recubiertas, el serpentín de recubrimiento se somete a un ciclo corto de curado térmico, ultravioleta y/o electromagnético, para el endurecimiento (por ejemplo, secado y curado) del revestimiento. Los revestimientos de bobinas proporcionan sustratos metálicos revestidos (por ejemplo, acero y/o aluminio) que pueden fabricarse en

artículos formados, tales como latas estiradas de alimentos de dos piezas, latas de alimentos de tres piezas, extremos de latas de alimentos, latas estiradas y planchadas, extremos de latas de bebidas y similares.

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

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

Un recubrimiento de costura lateral se describe como la aplicación por pulverización de un recubrimiento líquido sobre el área soldada de las latas de alimentos de tres piezas formadas. Cuando se preparan latas de alimentos de tres piezas, se forma una pieza rectangular de sustrato recubierto en un cilindro. La formación del cilindro se hace permanente debido a la soldadura de cada lado del rectángulo mediante soldadura térmica. Una vez soldadas, cada lata requiere normalmente una capa de recubrimiento líquido, que protege la "soldadura" expuesta de la corrosión posterior o de otros efectos al alimento contenido. Los recubrimientos líquidos que funcionan en este papel se denominan "bandas de costura lateral". Las bandas de costura lateral típicas se aplican por pulverización y se curan rápidamente a través del calor residual de la operación de soldadura además de un pequeño horno térmico, ultravioleta y/o electromagnético.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ayudar a entender la presente invención y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

Ejemplo A

Producto de reacción de ácido fosfórico y ciclohexano dimetanol diglicidil éter

Se añaden al matraz 110,14 g de ácido ortofosfórico al 85 por ciento y 89,30 g de butanol. La mezcla se calienta a 230 °F (110 °C) bajo una capa inerte de nitrógeno. Cuando se alcanza la temperatura, la capa de nitrógeno se retira y se alimenta una premezcla de 463,30 g de 1,4-ciclohexano dimetanol glicidil éter (0,286 equivalentes de ácido fosfórico por equivalente de epoxi) y se alimentan 151,27 g de butanol durante un período de 2 horas y 10 minutos. La temperatura del lote se mantiene por debajo de 245 °F (118 °C) durante la adición. Después de completar las 2 horas y 10 minutos de alimentación, se añaden 13,7 g de butanol al matraz y la temperatura se reduce a 219 °F (104 °C) y se mantiene durante 2 horas adicionales. Se agregan 17,30 g adicionales de butanol al matraz y el producto de reacción resultante tevo un contenido de sólidos de resina de 65,91 por ciento en peso.

Ejemplo B (comparativo)

Producto de reacción de ácido fosfórico y bisfenol A diglicidil éter

El producto de reacción se preparó como se describió generalmente en el Ejemplo A usando 0,286 equivalentes de ácido fosfórico por equivalente de epoxi.

Ejemplo 1

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

Ingrediente	Partes en Peso	Peso no volátil
Componente de resina acrílica[1]	524,8	158,1

(continuación)

Ingrediente	Partes en Peso	Peso no volátil
Poliol de sacarosa[2]	87,413	87,413
Cymel 303[3]	107,591	107,591
Éter diglicidílico de 1,4-ciclohexanodimetanol del Ejemplo A	2,769	1,825
Fenil fosfato ácido (catalizador)	1,110	0,833
Agua Desionizada	134,300	0,000
[1] Resina acrílica que contiene grupo ácido carboxílico parcialmente neutralizada con amina y dispersada en agua. [2] VORANOL 360 de Dow Chemical Co. [3] Reticulador de melamina metilada de Cytec Industries.		

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

Ejemplo 2 (Comparativo)

Se preparó un barniz transparente como se describió generalmente en el Ejemplo 1 pero sustituyendo bisfenol A diglicidil éter del Ejemplo B por el 1,4-ciclohexano dimetanol diglicidil éter del Ejemplo A.

Ejemplo 3 (Comparativo)

Se preparó un barniz transparente como se describió generalmente en el Ejemplo 1 pero omitiendo el 1,4-ciclohexano dimetanol diglicidil éter del Ejemplo A.

Los barnices transparentes de los Ejemplos 1-3 se aplicaron a latas de bebidas de aluminio sin revestimiento limpias aplanadas usando una barra de tracción de alambre enrollado de 0,006. Las latas revestidas se hornearon durante 180 segundos en un horno eléctrico de tiro forzado a 400 °F (204 °C) seguido de inmersión durante 30 minutos en agua desionizada hirviendo. Luego, las latas revestidas se secaron con una toalla y se marcaron cuadrículas para formar 100 cuadrados de 3 x 3 mm. Se aplicó cinta adhesiva Scotch 610 sobre el área marcada y se frotó para adherirse al recubrimiento. La cinta adhesiva se retiró de un tirón rápido. Se examinó el área marcada del panel para determinar la pérdida de cuadrados de recuento de revestimiento y estimar el porcentaje del área de pérdida de adhesión. Los resultados son los siguientes:

Ejemplo 1 - Sin pérdida, 100 % de adhesión
Ejemplo 2 - Sin pérdida, 100 % de adhesión
Ejemplo 3 - 40 % de pérdida, 60 % de adhesión

Las latas revestidas como se describió anteriormente también se sumergieron durante 10 minutos a 180 °F (82 °C) en una solución de detergente Joy al 1 %. Las latas revestidas se secaron y se ensayaron para determinar la adherencia como se describió anteriormente. Los resultados son los siguientes:

Ejemplo 1 - Sin pérdida, 100 % de adhesión
Ejemplo 2 - Sin pérdida, 100 % de adhesión
Ejemplo 3 - 90 % de pérdida, 10 % de adhesión

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición de revestimiento que comprende:

(a) un aglutinante resinoso,
(b) hasta el 10 por ciento en peso basado en el peso de sólidos de resina en la composición de revestimiento de un producto de reacción que comprende:

(i) un ácido fosforoso, y
(ii) poliglicidil éter de ciclohexano dimetanol para revestir recipientes de alimentos o bebidas.

2. El uso de la reivindicación 1 en el que el aglutinante resinoso comprende un polímero acrílico y/o un polímero de poliéster.

3. El uso de la reivindicación 1 en el que la composición de revestimiento comprende además un agente de reticulación que comprende preferentemente un aminoplast y/o un fenolplast.

4. El uso de la reivindicación 1 en el que el ácido fosforoso comprende un ácido fosfórico.

5. El uso de la reivindicación 1 en el que el ácido fosforoso se usa en cantidades de 0,2 a 0,5 equivalentes por equivalente de epoxi, es decir, 0,2 a 0,5 P-OH para cada grupo oxirano.

6. El uso de la reivindicación 1 en el que (b) está presente en cantidades del 0,5 al 5 por ciento en peso.

7. El uso de la reivindicación 1 en el que la composición de revestimiento comprende:

(a) un aglutinante resinoso que comprende:

(i) un polímero acrílico que tiene grupos funcionales reactivos,
(ii) un reticulador de aminoplast que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales de (i),

(b) del 0,5 al 5 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina en la composición de revestimiento de un producto de reacción que comprende:

(i) ácido fosfórico, y
(ii) ciclohexano dimetanol diglicidil éter.

8. El uso de la reivindicación 7 en el que el polímero acrílico está presente en cantidades del 40 al 90 por ciento en peso; el agente de reticulación está presente en cantidades del 5 al 50 por ciento en peso; basándose los porcentajes en peso en el peso total de los sólidos de resina en la composición.

9. El uso de la reivindicación 7 en el que el ácido fosfórico se usa en cantidades de 0,2 a 0,5 equivalentes por equivalente de oxirano.

10. Un artículo revestido que comprende:

(a) un recipiente, y
(b) un revestimiento, depositado sobre al menos una parte del mismo, de la composición como se define en la reivindicación 1.

11. El artículo revestido de la reivindicación 10 en el que el recipiente es una lata para alimentos o bebidas.

12. El artículo revestido de la reivindicación 10 en el que el revestimiento se deposita sobre el exterior del recipiente.

13. El artículo revestido de la reivindicación 12 en el que el revestimiento es una composición termoestable curada.

14. El uso de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento contiene menos de 1.000 partes por millón de bisfenol A y derivados del mismo.

15. El uso de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento está libre de bisfenol A y derivados del mismo.