



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102011901917375
Data Deposito	17/02/2011
Data Pubblicazione	17/08/2012

Classifiche IPC

Titolo

COMPOSIZIONE DI RIVESTIMENTO PER SUBSTRATI METALLICI E RELATIVI SUBSTRATI METALLICI RIVESTITI

- 1 -

Composizione di rivestimento per substrati metallici e
relativi substrati metallici rivestiti

La presente invenzione concerne una composizione
5 di rivestimento per substrati metallici e i relativi
substrati metallici rivestiti.

In particolare, la presente invenzione concerne
una composizione di rivestimento sostanzialmente priva
di resine epossidiche, bisfenolo A, melammina e PVC,
10 specialmente adatta per rivestire le superfici
metalliche dei contenitori destinati a contenere
prodotti alimentari. La presente invenzione concerne,
inoltre, tali contenitori e tali chiusure metalliche
rivestite.

15 Nell'industria del confezionamento dei prodotti
alimentari le superfici metalliche dei contenitori,
quali le superfici interne delle lattine o le superfici
interne delle capsule metalliche e dei tappi metallici
utilizzati come chiusure, sono normalmente ricoperte da
20 un film di rivestimento protettivo.

Il film protettivo ha lo scopo di evitare che il
metallo entri in contatto diretto con l'alimento
presente nel contenitore. La superficie del metallo,
infatti, se non è protetta adeguatamente può ossidarsi
25 e/o corrodarsi, con il risultato che sostanze
provenienti dal metallo possono contaminare l'alimento,
alterandone la qualità. Nei casi peggiori, se la
corrosione del metallo è tale da provocare delle
aperture nel contenitore, non è più garantito
30 l'isolamento del prodotto dall'ambiente esterno e
l'alimento può essere aggredito rapidamente da
microrganismi.

Il fenomeno della corrosione delle superfici metalliche assume particolare rilevanza nel caso dei contenitori di prodotti alimentari aventi caratteristiche acide e elevato contenuto salino, quali
5 gli alimenti conservati in olio o aceto, conserve di pomodoro e bibite gassate. Inoltre, la corrosione interessa in ugual misura sia i contenitori metallici sia i contenitori in vetro dotati di chiusure (capsule o tappi) in materiale metallico.

10 Nello stato della tecnica i rivestimenti applicati sulle superfici metalliche dei contenitori alimentari e sulle superfici delle relative chiusure sono costituiti da sottili film di lacche termoindurenti. I film di rivestimento, oltre a proteggere la superficie
15 metallica dall'azione aggressiva degli alimenti, devono possedere un'elevata adesione alla superficie del contenitore e adeguate proprietà meccaniche, in particolare flessibilità e resistenza all'abrasione.

La composizione chimica del rivestimento, inoltre,
20 deve soddisfare i requisiti di idoneità al contatto alimentare diretto imposti da sempre più stringenti normative nazionali e internazionali di settore. In particolare, è oggi richiesto dal mercato che le composizioni di rivestimento utilizzate per rivestire i
25 contenitori alimentari non contengano composti quali resine epossidiche, bisfenolo A (BPA), melammina e PVC.

Le superfici metalliche dei contenitori per prodotti alimentari e delle relative chiusure sono generalmente rivestite con composizioni di rivestimento
30 a base di (co)polimeri epossidici, (co)polimeri fenolici, (co)polimeri poliestere, (co)polimeri acrilici, (co)polimeri amminici, (co)polimeri PVC e/o

loro miscela.

In particolare, per il rivestimento delle superfici interne delle chiusure metalliche, si impiegano generalmente lacche a base epossidica e/o
5 composizioni vernicianti organosol contenenti PVC.

Le composizioni di rivestimento sono generalmente formulate in forma di dispersione dei suddetti (co)polimeri in solventi organici e sono reticolabili mediante riscaldamento a una temperatura superiore a
10 160°C. Le composizioni di rivestimento sono applicate in uno o più strati.

Nel caso delle superfici interne delle chiusure metalliche, quali le capsule a vite note con il nome commerciale "twist off®", i tappi "pilfer", i tappi
15 "R.O.P.P." (Roll-on Pilfer-proof), i tappi a corona ed in genere tutte le chiusure pelabili, il film di rivestimento, oltre ad avere le proprietà sopra citate, deve anche garantire l'adesione di materiali polimerici termosaldabili, quali ad esempio le guarnizioni in
20 polietilene utilizzate per ottenere la chiusura ermetica del contenitore da parte della capsula o del tappo. Le guarnizioni polimeriche generalmente impiegate nello stato della tecnica contengono anche composti a base di PVC, che favoriscono l'adesione del
25 materiale polimerico alla superficie metallica rivestita.

Nell'ottica di evitare o almeno limitare l'impiego di materiali indesiderati, quali BPA e PVC, nella produzione dei contenitori per prodotti alimentari,
30 sono state sviluppate sia guarnizioni polimeriche termosaldabili prive di PVC sia composizioni vernicianti prive di BPA e melamina.

Le superfici metalliche rivestite con composizioni di rivestimento prive di BPA, tuttavia, non garantiscono un'adeguata termosaldabilità delle guarnizioni prive di PVC. All'atto pratico, quindi, 5 l'impiego delle guarnizioni prive di PVC risulta possibile solo con chiusure metalliche rivestite con composizioni contenenti BPA. Per contro, l'impiego delle composizioni prive di BPA per il rivestimento delle chiusure risulta compatibile soltanto con 10 guarnizioni in materiale polimerico contenenti PVC.

Scopo della presente invenzione è quello di superare gli inconvenienti evidenziati nello stato della tecnica.

In particolare uno scopo della presente invenzione 15 è individuare una composizione di rivestimento per rivestire le superfici metalliche dei contenitori per prodotti alimentari che sia sostanzialmente priva di resine epossidiche, BPA, melammina e PVC e garantisca l'adesione di materiali polimerici termosaldabili, in 20 particolare quelli privi di PVC.

È un primo oggetto della presente invenzione una composizione di rivestimento per substrati metallici sostanzialmente priva di resine epossidiche, bisfenolo A, melammina e PVC comprendente

- 25 (a) un (co)polimero poliestere e/o acrilico,
 (b) un agente reticolante,
 (c) un promotore di adesione scelto fra polietilene ossidato, polipropilene modificato con anidride maleica o loro miscele.

30 La suddetta composizione di rivestimento è idonea al contatto con prodotti alimentari ed è in grado di fare aderire a detti substrati metallici materiali

polimerici termosaldabili, in particolare materiali polimerici sostanzialmente privi di PVC.

È un secondo oggetto della presente invenzione un substrato metallico avente almeno una porzione di
5 superficie rivestita con la suddetta composizione di rivestimento. In particolare è oggetto della presente invenzione un substrato metallico rivestito con la suddetta composizione di rivestimento costituito da una chiusura metallica per un contenitore per prodotti
10 alimentari, quale una capsula a vite o un tappo.

La composizione di rivestimento della presente invenzione, di seguito indicata anche con l'espressione "composizione verniciante", è una composizione termoindurente, ossia una composizione reticolabile
15 mediante calore.

La composizione di rivestimento oggetto della presente invenzione è sostanzialmente priva di resine epossidiche, BPA, melammina e PVC. Con l'espressione "sostanzialmente priva" si intende che le suddette
20 sostanze non sono intenzionalmente utilizzate, e che, nel caso fossero accidentalmente presenti, per esempio sotto forma di contaminazione, la composizione finale del rivestimento contiene meno di 1 ppm di ciascuno dei succitati composti. Quando le suddette sostanze sono
25 presenti nella composizione verniciante dell'invenzione nella concentrazione massima sopra citata, l'eventuale loro trasferimento a un prodotto alimentare rimane al di sotto di 1 ppb per il BPA, 1 ppb per le resine epossidiche, 30 ppb per la melammina ed 100 ppb per il
30 Cloruro di Vinile monomero.

Con la composizione della presente invenzione è possibile realizzare rivestimenti polimerici che

soddisfano le direttive americane della Food and Drug Administration (FDA 21 CFR § 175.300) e quelle europee (Regolamento N. 10/2011 della Commissione Europea del 14 gennaio 2011).

5 La composizione di rivestimento oggetto della presente invenzione comprende un (co)polimero poliestere o acrilico. Il termine "(co)polimero" indica un omopolimero macromolecolare derivato da una singola
10 unità reattiva (monomero) oppure un copolimero macromolecolare derivato da unità reattive multiple oppure una loro miscela. Nel seguito della descrizione, il termine "resina" e "(co)polimero" sono usati in modo interscambiabile.

 Il (co)polimero della composizione di rivestimento
15 è preferibilmente un (co)polimero poliestere. Il (co)polimero poliestere presenta preferibilmente gruppi funzionali terminali. Utilizzando i metodi di sintesi convenzionali noti nell'arte è possibile far reagire chimicamente i gruppi terminali tipici di un
20 (co)polimero poliestere (per esempio, gruppi ossidrilici o carbossilici) oppure sostituirli per ottenere gruppi funzionali terminali di tipo amminico, ammidico oppure (co)polimeri urea-formaldeide. Preferibilmente, i gruppi funzionali terminali di un
25 (co)polimero sono identici. Preferibilmente i gruppi funzionali sono gruppi terminali ossidrilici oppure carbossilici; ancor più preferibilmente sono gruppi terminali ossidrilici.

 Il (co)polimero poliestere può essere preparato
30 tramite condensazione (esterificazione) secondo processi noti nell'arte. Il (co)polimero poliestere è ottenuto generalmente da una miscela di almeno un

alcool polifunzionale (poliolo) (tipicamente un alcool di-ossidrilico oppure tri-ossidrilico) esterificato con un una quantità di equivalenti opportuna di una miscela di almeno un acido dicarbossilico o della relativa
5 anidride (tipicamente un acido dicarbossilico aromatico o la relativa anidride)

Il (co)polimero poliestere è generalmente preparato a partire da un acido (o anidride) policarbossilica alifatica o aromatica e un diolo,
10 triolo o poliolo, alifatico o aromatico.

Il diolo, l'acido policarbossilico e/o l'anidride sono combinati in opportune proporzioni e fatti reagire in accordo a convenzionali procedimenti di esterificazione (condensazione) per ottenere un
15 (co)polimero poliestere avente gruppi funzionali terminali di tipo ossidrilico o carbossilico.

I gruppi ossidrilici possono venir posizionati alle estremità terminali del poliestere impiegando nella reazione un eccesso di diolo, triolo o poliolo. I
20 trioli o polioli sono usati per ottenere un poliestere ramificato, invece di un poliestere lineare.

Esempi di acidi policarbossilici o anidridi policarbossiliche includono: anidride maleica, acido maleico, acido fumarico, anidride succinica, acido
25 succinico, acido adipico, acido ftalico, anidride ftalica, acido isoftalico 5-terz-butile, anidride tetraidroftalica, anidride esaidroftalica, anidride endo-metilene tetraidroftalica, acido azelaico, acido sebacico, anidride tetracloroftalica, acido clorendico,
30 acido isoftalico, anidride trimellitica, acido tereftalico, un acido naftalene dicarbossilico, acido cicloesandicarbossilico, acido glutarico, anidridi e

acidi dell'acido glutarico, e miscele dei suddetti composti.

Per preparare il poliestere può inoltre essere utilizzato un derivato esterificabile di un acido policarbossilico, come un dimetilestere oppure
5 un'anidride di un acido policarbossilico.

Generalmente si utilizzano acidi dicarbossilici e i loro derivati esterificabili. Esempi di questi composti sono acido ftalico, acido isoftalico, acido
10 tereftalico, acido 1,4-cicloesanedicarbossilico, acido succinico, acido sebacico, acido metiltetraidroftalico, acido metilesaidroftalico, acido tetraidroftalico, acido dodecandioico, acido adipico, acido azelaico, acido naftalendicarbossilico, acido piromellitico e/o
15 acidi grassi dimeri, le anidridi acide dei precedenti composti e/o alchil-esteri inferiori, per esempio esteri metilici. Si possono anche utilizzare acidi tricarbossilici (ad esempio acido trimellitico).

Preferibilmente, gli acidi policarbossilici e i
20 loro derivati esterificabili contengono funzionalità aromatica. Esempi di acidi aromatici dicarbossilici preferiti sono acido ftalico, acido tereftalico, acido isoftalico e acido grasso dimero; un acido aromatico tricarbossilico preferito è l'acido trimellitico.
25 Particolarmente preferiti sono l'acido tereftalico e quello isoftalico. Laddove esistenti si possono utilizzare anche le anidride di questi acidi.

Preferibilmente meno del 10% in peso del contenuto di acido dicarbossilico è costituito da altri acidi
30 carbossilici polifunzionali alifatici. Esempi di acidi carbossilici polifunzionali alifatici sono: acido malonico, acido succinico, acido glutarico, acido

adipico, acido azelaico, acido suberico, acido sebacico, acido maleico e acidi grassi dimeri. Il poliestere può comprendere anche idrossiacidi, ad esempio, acido 12-idrossi stearico, acido lattico e
5 acido 2-idrossi-butanoico.

Esempi di dioli, trioli e polioli comprendono glicole etilenico, glicole propilenico, 1,3-propandiolo, glicerina, glicole dietilenico, glicole dipropilenico, glicole trietilenico, trimetilolpropano,
10 trimetiloletano, glicole tripropilenico, glicole neopentilico, pentaeritritolo, 1,4-butandiolo, trimetilolpropano, glicole esilenico, cicloesandimetanolo, un glicole polietilenico o polipropilenico con un peso molecolare medio ponderale
15 (Mw) di circa 500 Da o meno, isopropilidene bis (p-fenilen-ossipropan-2-olo), e loro miscele.

La miscela di polioli può includere almeno un alcol triossidriliaco (per esempio, un triolo), ma è composta prevalentemente da uno o più alcool
20 diossidriliaci (es. glicole o diolo). Alcool triossidriliaci includono, ad esempio, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritolo, dipentaeritritolo, glicerolo e loro miscele. Trioli preferiti sono trimetiloletano e trimetilolpropano. Alcool di-
25 ossidriliaci adatti allo scopo della presente invenzione includono, ad esempio, glicole etilenico, glicole propilenico, 1,2- e/o 1,3-propandiolo, glicole dietilenico, glicole dipropilenico, glicole trietilenico, glicole tetraetilenico, 1,4-butandiolo,
30 1,3- butiletilpropandiolo, 2-metil-1,3-propandiolo, 1,5-pentandiolo, cicloesandimetanolo, glicerolo, 1,6-esandiolo, glicole neopentilico, pentaeritritolo,

trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,4-benzildi-
metanolo ed -etanolo, 2,4-dimetil-2-etilesan-1,3-diolo,
e loro miscele. I dioli sono i composti preferiti.
Esempi di dioli particolarmente preferiti sono glicole
5 etilenico, glicole propilenico, glicole dietilenico,
glicole neopentilico e loro miscele.

Come detto, il poliestere (co)polimero è
preferibilmente carbossi-terminato o idrossi-terminato,
in funzione della stechiometria della miscela di
10 reazione di esterificazione. Per ottenere un poliestere
idrossi-terminato, l'eccesso di equivalenti di poliolo
rispetto all'acido dicarbossilico deve essere mantenuto
preferibilmente in un rapporto molare da circa 0,02 a
circa 0,784, più preferibilmente da circa 0,04 a circa
15 0,554. Per ottenere un poliestere carbossi-terminato,
di solito, si preferisce utilizzare un processo in due
fasi. Si prepara dapprima un idrossi-poliestere e,
successivamente, si fanno reagire i gruppi ossidrilici
terminali di questo con un eccesso molare di acido
20 dicarbossilico. L'eccesso di equivalenti di acido
dicarbossilico rispetto al poliolo deve essere
mantenuto in generale in un rapporto molare da circa
0,02 a circa 0,784, preferibilmente da circa 0,04 a
circa 0,554. Modeste quantità (ad esempio 1-5 per cento
25 in peso) di un monomero tri-funzionale (ad esempio
anidride trimellitica) possono essere aggiunte per
aumentare il numero medio di funzionalità carbossiliche
del (co)polimero poliestere.

La composizione di rivestimento può essere anche
30 formulata utilizzando più (co)polimeri poliestere
differenti, selezionati in base ai requisiti richiesti
per il rivestimento finale.

- 11 -

Il (co)polimero poliestere o acrilico è preferibilmente un (co)polimero saturo con un numero d'acido inferiore a 10 mg KOH/g ed un numero di ossidrile inferiore a 50 mg KOH/g.

5 Il peso molecolare del (co)polimero poliestere o acrilico è preferibilmente compreso tra 4000 D e 20000 D. La sua temperatura di transizione vetrosa è preferibilmente superiore a 10°C, preferibilmente superiore a 50°C, e inferiore a 100°C, preferibilmente
10 inferiore a 90°C .

Il (co)polimero poliestere o acrilico è presente nella composizione di rivestimento in quantità pari ad almeno il 10% in peso rispetto al peso complessivo della frazione solida (residuo secco) della
15 composizione di rivestimento. Preferibilmente, il suo contenuto varia dal 20 al 90% in peso.

I (co)polimeri poliestere e acrilico utilizzabili per preparare la composizione di rivestimento secondo la presente invenzione sono noti nello stato della
20 tecnica e disponibili commercialmente.

Esempio di (co)polimeri poliestere e acrilici commercialmente disponibili sono URALAC SH970, URALAC SH973, URALAC SN800, URALAC SN852, URALAC SN905, URACRON CR203, DYNAPOL L912, DYNAPOL L952, DYNAPOL
25 L205, DYNAPOL L651, DYNAPOL L850, DYNAPOL LH775, DYNAPOL LH818, DYNAPOL LH822, DYNAPOL LH908, BENESTER 1335, BENESTER 1435, BENESTER 1575, BENESTER 3995, BENESTER 5404, SKYBON ES420, SKYBON ES402, SKYBON ES660, SKYBON ES100.

30 La composizione di rivestimento oggetto della presente invenzione contiene anche almeno un agente reticolante. Come agente reticolante si può utilizzare

qualunque composto in grado di reagire con i (co)polimeri poliestere e/o acrilico sopra descritti.

L'agente reticolante (di seguito indicato anche "reticolante") può essere una singola molecola o
5 monomero, un dimero, un oligomero, un (co)polimero o una miscela di questi.

Preferibilmente, il reticolante è un reticolante amminico, preferibilmente benzoguanaminico, un reticolanti isocianico, un reticolante fenolico, un
10 reticolante anidride o una miscela dei suddetti reticolanti.

I reticolanti utilizzabili per preparare la composizione di rivestimento oggetto della presente invenzione sono noti nello stato della tecnica e
15 disponibili commercialmente.

Esempi di reticolanti fenolici commercialmente disponibili sono: VARCUM 2890, VARCUM 1410, PHENODUR PR307, PHENODUR PR612, PHENODUR PR285, PHENODUR PR722, BAKELITE 0733LG, BAKELITE PF6572LB, URAVAR SFC112,
20 POLIFEN 1055, POLIFEN 134

Esempi di reticolanti benzoguanaminici commercialmente disponibili sono: DSM Uramex BF 892, Multiresine Itamin BG 142, Cytec Cymel 1123

Esempi di reticolanti isocianato commercialmente
25 disponibili sono: Evonik Vestanat B1358, Evonik Vestanat EP B 1186, BAYER Desmodur BL3175, BAYER DESMODUR VP LS 2078, DESMODUR BL3175, DESMODUR BL4265.

Esempi di resine anidridi commercialmente disponibili sono: Huntsman Aradur 3380, SIR Sirion VP
30 1080.

La composizione di rivestimento oggetto della presente invenzione contiene inoltre un promotore di

adesione scelto fra polietilene (PE) ossidato, polipropilene (PP) modificato con anidride maleica o loro miscele.

Il PE ossidato e il PP modificato con anidride maleica sono presenti nella composizione di rivestimento in quantità variabile nell'intervallo 1-40% in peso rispetto al peso complessivo della frazione solida della composizione di rivestimento, preferibilmente nell'intervallo 1-10% in peso.

Tipicamente, il PE ossidato e/o il PP modificato con anidride maleica sono aggiunti alla composizione di rivestimento previa dispersione in un solvente organico o in una resina, compatibili con il rivestimento in oggetto. Il rapporto tra il promotore di adesione ed il veicolo organico (solvente) può variare tra il 5% ed il 95% in peso.

I succitati promotori di adesione sono composti noti nello stato della tecnica e disponibili commercialmente. Esempi di dispersioni di PE ossidato e PP modificato con anidride maleica commercialmente disponibili sono: Lubrizol Lubaprint VP 694, Adwax DSP 1425, Adwax DSP 166, Acumist A12, Aquapoly 250, Morprime 78LJ8APC.

Benché non si intenda in questa sede fare riferimento ad alcuna particolare teoria, si ritiene che l'aggiunta dei suddetti composti favorisca l'adesione dei materiali polimerici termosaldabili, in particolare quelli privi di PVC, in quanto contengono una parte polare in grado di reagire con il reticolante della vernice, e una parte polimerica (polietilenica o polipropilenica) affine al materiale della guarnizione con il quale interagisce durante il processo di

termosaldatura.

In funzione del tipo di rivestimento finale che si desidera ottenere, la composizione di rivestimento oggetto della presente invenzione può contenere anche
5 gli additivi tipicamente impiegati nella produzione di vernici e compatibili con gli altri ingredienti della composizione, quali catalizzatori, pigmenti, solventi, acqua, tensioattivi, disperdenti, stabilizzanti, antischiuma e, in generale, tutti gli additivi che
10 vengono normalmente utilizzati nel settore delle vernici, purché compatibili con gli scopi di base del rivestimento in oggetto.

In particolare, quale ingrediente opzionale, la composizione di rivestimento può contenere un composto
15 catalizzatore per ridurre la temperatura di reticolazione. Tipicamente il catalizzatore è impiegato in quantità variabile da 100 ppm in peso a 1% in peso rispetto al peso complessivo della frazione solida della composizione di rivestimento. Esempi di
20 catalizzatori utilizzabili sono i catalizzatori a base di stagno, quali il dibutilstagno dilaurato (DBTL), i catalizzatori a base di stagno della serie commerciale Fascat, l'acido fosforico ed i suoi derivati, o acidi solfonici e loro derivati.

25 La composizione di rivestimento oggetto della presente invenzione può essere preparata secondo le tecniche e con le apparecchiature comunemente impiegate nel settore della produzione di vernici.

Tipicamente, la composizione di rivestimento è
30 preparata miscelando (co)polimero, agente reticolante, promotore di adesione e gli altri ingredienti opzionali, in un ordine tale da rispettare i limiti di

compatibilità reciproca degli ingredienti stessi.

La composizione di rivestimento oggetto della presente invenzione può essere impiegata per rivestire substrati metallici di qualunque natura. Essa è
5 particolarmente adatta per il rivestimento dei substrati metallici utilizzati nella fabbricazione di contenitori metallici per prodotti alimentari o delle relative chiusure metalliche. Esempi di tali materiali sono l'alluminio, la banda stagnata e la banda cromata
10 (tin-free steel). Altri substrati su cui è possibile applicare la composizione di rivestimento sono i substrati metallici pre-verniciati.

In una forma di realizzazione particolarmente preferita, la composizione di rivestimento della
15 presente invenzione è impiegata per rivestire le chiusure metalliche di contenitori per prodotti alimentari, quali le capsule a vite generalmente note con i nomi commerciali di "Twist-off®", "Home Canning" e "Press-on Twist-off", nonché i tappi "pilfer", i
20 tappi "R.O.P.P." (Roll-on Pilfer-proof) e i tappi a corona.

Queste tipologie di chiusure sono generalmente impiegate per sigillare contenitori in vetro (ad esempio, bottiglie) di diverse forme e dimensioni.

25 Tipicamente, il rivestimento è applicato almeno sulla superficie interna delle suddette chiusure, ossia sulla superficie che può entrare in contatto con i prodotti alimentari presenti nel contenitore. Tuttavia, il rivestimento può essere applicato anche sull'intera
30 superficie.

La composizione di rivestimento secondo la presente invenzione risulta particolarmente utile per

rivestire anche la superficie dei contenitori metallici aventi chiusure in materiale polimerico, quali ad esempio i contenitori metallici dotati di chiusure pelabili come ad esempio quelle "easy peel®". Queste
5 chiusure sono costituite da membrane polimeriche che vengono termosaldate lungo il bordo dell'apertura del contenitore metallico. Anche in questo caso, per aversi adeguata adesione al contenitore, le membrane polimeriche dello stato della tecnica devono contenere
10 PVC oppure il rivestimento del contenitore deve contenere resine epossidiche con conseguente presenza di BPA.

Quando il contenitore (o almeno il bordo su cui si salda la membrana) è rivestito con la composizione di
15 rivestimento (priva di BPA) della presente invenzione, è possibile ottenere una adesione adeguata anche nel caso di membrane polimeriche non contenenti PVC.

La composizione di rivestimento oggetto della presente invenzione può essere applicata con qualunque
20 tecnica idonea all'applicazione di composizioni vernicianti liquide fra quelle note all'esperto del ramo. In particolare, la composizione di rivestimento può essere applicata a spruzzo, a rullo e a pennello. La composizione di rivestimento è inoltre adatta anche
25 per applicazioni di tipo "coil coating".

La composizione di rivestimento può essere applicata sul substrato metallico da rivestire come unico strato oppure in più strati sovrapposti.

Al termine dell'applicazione, la composizione di
30 rivestimento è sottoposta a riscaldamento a una temperatura variabile da 120°C a 270°C, così da ottenere la reticolazione delle resine con formazione

del film di rivestimento. Tipicamente, la durata del riscaldamento varia da 10 secondi a 20 minuti.

Il film di rivestimento ottenibile al termine della fase di reticolazione per riscaldamento è
5 caratterizzato da una buona adesione al substrato metallico su cui è applicato e da un'adequata resistenza meccanica, in particolare flessibilità e resistenza all'abrasione. Ciò rende possibile sottoporre i substrati metallici rivestiti alle
10 successive lavorazioni meccaniche necessarie per produrre i contenitori e/o le relative chiusure.

Il film di rivestimento ottenibile con la composizione di rivestimento secondo la presente invenzione, non utilizzando resine epossidiche, non
15 contiene sostanzialmente BPA che potrebbe essere trasferito dalla superficie del rivestimento al prodotto alimentare a contatto con esso. In virtù della sua composizione chimica, il film di rivestimento è inoltre sostanzialmente privo di altre sostanze
20 indesiderate, quali melammina e PVC.

I film di rivestimento ottenibili con la composizione di rivestimento secondo la presente invenzione rendono le superfici metalliche rivestite particolarmente adatte a supportare elementi di tenuta
25 in materiale polimerico termosaldabili, quali le guarnizioni (o elementi di tenuta) in polietilene tipicamente applicate alla superficie interna delle chiusure metalliche dei contenitori.

In particolare, il suddetto film di rivestimento,
30 pur non contenendo BPA, rende possibile la termosaldatura sulla superficie interna di capsule e tappi metallici in materiale polimerico anche privi di

PVC.

Il seguente esempio di realizzazione è fornito a mero scopo illustrativo della presente invenzione e non deve essere inteso in senso limitativo dell'ambito di protezione definito dalle accluse rivendicazioni.

ESEMPIO

È stata preparata una composizione verniciante secondo la presente invenzione avente la seguente composizione (percentuali in peso del prodotto commerciale rispetto al peso complessivo della composizione verniciante:

- Resina poliestere (Dynapol L651 - scaglie) 24%
- Solvente Xilolo 29%
- Solvente Metossipropilacetato (PMA) 20%
- 15 - Benzoguanamina 12%
- (URAMEX BF 892 - soluzione al 70% in peso di benzoguanamina)
- Promotore di adesione 15%
- (Lubaprint VP 694 - dispersione al 17% in peso di polipropilene modificato con anidride maleica).
- 20

Gli ingredienti sono stati aggiunti in un mescolatore nell'ordine sopra riportato e mantenuti sotto continua agitazione sino all'ottenimento di una miscela omogenea.

La vernice ottenuta presentava una viscosità di circa 120 secondi (coppa Ford 4 a 25°C) ed un residuo secco pari a circa il 35% (a seguito di essiccamento a 190°C per 30 minuti).

La vernice è stata applicata a rullo su un supporto metallico di Banda Stagnata ad uno spessore di circa 9 micron e reticolata a circa 190°C e per un tempo di circa 12 minuti.

Al termine del processo applicativo la vernice si presentava uniformemente stesa sul supporto e reticolata.

5 Il supporto rivestito con la suddetta vernice è dotato di un rivestimento avente caratteristiche meccaniche e chimiche idonee al contatto diretto con prodotti alimentari in accordo alle direttive americane (FDA 21 CFR § 175.300) ed europee (Regolamento N. 10/2011 della Commissione del 14 gennaio 2011).

10 Sulla superficie del supporto metallico rivestito è stato possibile termosaldare elementi in polipropilene privi di PVC.

Il supporto rivestito con il materiale polimerico termosaldato presenta una spiccata resistenza alla
15 delaminazione del rivestimento, anche quando trattato termicamente alle temperature tipicamente impiegate nei processi di sterilizzazione dei contenitori alimentari.

La composizione di rivestimento della presente invenzione, essendo priva di resine epossidiche, BPA,
20 melammina, PVC e garantendo una buona adesione dei materiali polimerici termosaldati anche privi di PVC, è quindi particolarmente adatta per rivestire le superfici metalliche delle chiusure dei contenitori alimentari.

25

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

- 1) Composizione di rivestimento per substrati metallici sostanzialmente priva di resine epossidiche, bis-fenolo A, melammina e PVC comprendente
- 5 (a) un (co)polimero poliestere e/o acrilico,
 (b) un agente reticolante,
 (c) un promotore di adesione scelto fra polietilene ossidato, polipropilene modificato con anidride maleica o loro miscele,
- 10 detta composizione essendo in grado di aumentare l'adesione a detti substrati metallici di materiali polimerici termosaldabili, in particolare di materiali polimerici termosaldabili sostanzialmente privi di PVC.
- 2) Composizione di rivestimento secondo la
- 15 rivendicazione precedente, caratterizzata dal fatto che detto promotore di adesione è presente in una quantità variabile nell'intervallo 1-40% in peso rispetto al peso complessivo della frazione solida della composizione di rivestimento, preferibilmente
- 20 nell'intervallo 1-10% in peso.
- 3) Composizione di rivestimento secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che detto (co)polimero ha un numero d'acido inferiore a 10 mg KOH/g ed un numero di ossidrile
- 25 inferiore a 50 mg KOH/g.
- 4) Composizione di rivestimento secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che detto (co)polimero ha un peso molecolare compreso tra 4000 D e 20000 D.
- 30 5) Composizione di rivestimento secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che detto (co)polimero ha una temperatura di

transizione vetrosa superiore a 10°C.

6) Composizione di rivestimento secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto di comprendere una miscela di più resine poliestere.

7) Composizione di rivestimento secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto di comprendere detto (co)polimero poliestere o acrilico in quantità pari ad almeno il 10% in peso della frazione solida della composizione di rivestimento, preferibilmente nell'intervallo 20-90% in peso.

8) Composizione di rivestimento secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che detto agente reticolante è scelto nel gruppo costituito da reticolanti amminici, preferibilmente benzoguanaminici, reticolanti isocianato, reticolanti fenolici, reticolanti anidridi.

9) Substrato metallico avente almeno una porzione di superficie rivestita con una composizione di rivestimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni.

10) Substrato metallico secondo la rivendicazione 9 costituito da una chiusura per un contenitore, in particolare di prodotti alimentari.

11) Chiusura per un contenitore di prodotti alimentari secondo la rivendicazione 10 comprendente un elemento di tenuta termosaldato a detta porzione di superficie rivestita, detto elemento essendo in un materiale polimerico, preferibilmente un materiale polimerico privo di PVC.

12) Chiusura per un contenitore di prodotti

alimentari secondo la rivendicazione 10 o 11, caratterizzata dal fatto di essere in forma di capsula a vite, ad esempio di tipo twist-off, home canning, press-on twist-off, o in forma di tappo pilfer, tappo
5 R.O.P.P. e tappo a corona.

13) Contenitore, in particolare per prodotti alimentari, comprendente una chiusura metallica rivestita secondo una o più delle rivendicazioni da 10
a 12.

10 14) Contenitore, in particolare per prodotti alimentari, avente almeno una superficie metallica rivestita con una composizione di rivestimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 8 e comprendente una chiusura costituita da una membrana polimerica
15 termosaldabile, ad esempio di tipo easy peel.

15) Uso della composizione di rivestimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 8 per rivestire la superficie di un substrato metallico destinata al contatto con prodotti alimentari.

20

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.