

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 935 403**

51 Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01)

C09D 5/38 (2006.01)

C09D 133/02 (2006.01)

C09D 161/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2016 PCT/US2016/060476**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2017 WO17079526**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2016 E 16797699 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2023 EP 3371231**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento de contenedores con resistencia a las manchas de azufre**

30 Prioridad:

06.11.2015 US 201514934605

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

06.03.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MOST, CHRISTOPHER L. y
MCVAY, ROBERT**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 935 403 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 de contenedores con resistencia a las manchas de azufre

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento de contenedores, más particularmente a composiciones de recubrimiento para contenedores de acero para productos alimenticios que tienen contenidos de azufre relativamente altos.

10

Antecedentes de la invención

Ciertos productos alimenticios, tales como el maíz y los guisantes tienen un contenido de azufre relativamente alto en comparación con otros productos alimenticios. Estos productos alimenticios, cuando se empaquetan en latas de acero, que incluyen latas de acero estañadas y libres de estaño, tienen una tendencia a manchar la superficie interior de la lata debido a la reacción del azufre con el hierro, que da como resultado manchas oscuras de sulfuro de hierro. Estas manchas, aunque inofensivas, dan una apariencia indeseable cuando se abre la lata. Los documentos US 4,666,982 A y US 2014/162005 A1 se dirigen a tratar este problema.

15

20

Se conoce que las manchas se pueden reducir al incorporar pigmento de óxido de zinc en la composición de recubrimiento que se aplica a la superficie interior de la lata. Típicamente, el óxido de zinc se muele con el vehículo resinoso de la composición de recubrimiento para formar una dispersión. Sin embargo, cuando el óxido de zinc se muele con un polímero que contiene un grupo de ácido carboxílico, tal como un polímero (met)acrílico para composiciones de base acuosa, la dispersión resultante tiene poca estabilidad debido a que gelifica durante el almacenamiento y, a menudo, puede gelificar cuando se incorpora en la composición de recubrimiento.

25

Sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición de recubrimiento que tiene resistencia a las manchas de azufre junto con estabilidad. Específicamente, la invención proporciona una composición de recubrimiento para su aplicación en la superficie interior de una lata de acero para retardar las manchas de sulfuro, que comprende una mezcla de:

30

- (a) uno o más polímeros que contienen grupos de ácido carboxílico,
- (b) una dispersión de óxido de zinc en una resina de polisilicona.

35

En otra modalidad, la invención proporciona un contenedor de acero para productos alimenticios capaz de causar manchas de azufre durante la esterilización y el almacenamiento, el contenedor tiene una composición de recubrimiento aplicada a la superficie interior del contenedor; la composición de recubrimiento comprende una mezcla de:

40

- (a) uno o más polímeros que contienen grupos de ácido carboxílico,
- (b) una dispersión de óxido de zinc en una resina de polisilicona que contiene grupos funcionales reactivos con el óxido de zinc.

45

En aún otra modalidad, la invención proporciona un proceso para preparar una composición de recubrimiento que comprende:

- (a) mezclar entre sí
 - (i) un polímero que contiene grupos de ácido carboxílico que se neutraliza al menos parcialmente,
 - (ii) una dispersión de óxido de zinc en una resina de polisilicona que contiene grupos funcionales reactivos con el óxido de zinc,
- (b) dispersar la mezcla de (i) y (ii) en medio acuoso, opcionalmente con un agente neutralizante adicional para los grupos de ácido carboxílico.

55

Descripción detallada

Como se usa en la presente descripción, a menos que se especifique expresamente de cualquier otra manera, todos los números, tales como aquellos que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes pueden leerse como si estuvieran precedidos por la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece expresamente. Además, se debe señalar 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.

60

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

65

Los términos "acrílico" y "acrilato" se usan de forma intercambiable (a menos que hacerlo altere el significado pretendido) e incluyen ácidos acrílicos, anhídridos y derivados de los mismos, tales como sus ésteres de alquilo C₁-C₅, ácidos acrílicos sustituidos con alquilos inferiores, por ejemplo, ácidos acrílicos sustituidos con C₁-C₂, tales como ácido metacrílico, ácido etacrílico, etc., y sus ésteres de alquilo C₁-C₅, a menos que se indique claramente de cualquier otra manera. Los términos "(met)acrílico" o "(met)acrilato" pretenden cubrir tanto las formas acrílica/acrilato como metacrílica/metacrilato del material indicado, por ejemplo, un monómero de (met)acrilato. Los términos "polímero acrílico" o "polímero (met)acrílico" se refieren a polímeros que se preparan a partir de uno o más monómeros acrílicos.

Como se usa en la presente descripción, los pesos moleculares se determinan mediante cromatografía de filtración en gel mediante el uso de un estándar de poliestireno. A menos que se indique de cualquier otra manera, los pesos moleculares se expresan en promedio en número (M_n).

El término "empaque" significa cualquier cosa que se use para contener otro artículo, particularmente para el envío desde un punto de fabricación a un consumidor, y para su posterior almacenamiento por parte de un consumidor. Por lo tanto, un empaque se entenderá como algo que se sella para mantener su contenido libre de deterioro hasta que un consumidor lo abra. El fabricante a menudo identificará el período de tiempo durante el cual el alimento o la bebida estará libre de deterioro, el cual típicamente tiene un intervalo de varios meses a años. Por lo tanto, el presente "empaque" se distingue de un contenedor de almacenamiento o utensilio para hornear en el cual un consumidor puede hacer y/o almacenar alimentos; tal contenedor solo mantendría la frescura o integridad del alimento por un período relativamente corto. Un empaque de acuerdo con la presente invención puede estar hecho de metal o no metal, por ejemplo, plástico o laminado, y tener cualquier forma. Un ejemplo de empaque adecuado es un tubo laminado. Otro ejemplo de un empaque adecuado es una lata de metal. El término "lata de metal" incluye cualquier tipo de lata de metal, contenedor o cualquier tipo de receptáculo o porción del mismo que sella el fabricante de alimentos/bebidas para minimizar o eliminar el deterioro del contenido hasta que el consumidor abra tal empaque. Un ejemplo de una lata de metal es una lata de alimento; el término "lata(s) de alimento" se usa en la presente descripción para referirse a latas, contenedores o cualquier tipo de receptáculo o porción del mismo que se usa para contener cualquier tipo de alimento y/o bebida. El término "lata(s) de metal" incluye específicamente latas de alimentos y también incluye específicamente "extremos de latas", que incluyen los "extremos abre fácil", los cuales típicamente están estampados en el conjunto de extremos de latas y se usan junto con el empaque de alimentos y bebidas. El término "latas de metal" también incluye específicamente tapas y/o cierres de metal tales como tapas de botellas, tapas superiores de rosca y tapas de cualquier tamaño y tapas de lengüeta. Las latas de metal también pueden usarse para contener otros artículos, que incluyen, pero no se limitan a, productos para el cuidado personal, repelentes de insectos, pintura en aerosol, y cualquier otro compuesto adecuado para su empaque en una lata de aerosol. Las latas pueden incluir "latas de dos piezas" y "latas de tres piezas", así como también latas de una pieza estiradas y planchadas; tales latas de una pieza a menudo encuentran aplicación en los productos de aerosol. Los empaques recubiertos de acuerdo con la presente invención también pueden incluir botellas de plástico, tubos de plástico, empaques laminados y flexibles, tales como aquellos hechos de PE, PP y PET. Tales empaques podrían contener, por ejemplo, alimentos, pasta dental, productos para el cuidado personal.

El término "superficie de contacto con alimentos" se refiere a la superficie de un empaque tal como una superficie interior de un contenedor de alimentos o bebidas que está en contacto con, o se pretende que haga contacto con, un producto de alimentos o bebidas. A manera de ejemplo, una superficie interior de un sustrato metálico de un contenedor de alimentos o bebidas, o una porción del mismo, tal como un extremo de lata o un cuerpo de lata, es una superficie de contacto con alimentos, incluso si la superficie interior de metal está recubierta con una composición de recubrimiento.

El término "sobre", cuando se usa en el contexto de un recubrimiento aplicado sobre una superficie o un sustrato, incluye tanto los recubrimientos aplicados directamente como indirectamente a la superficie o al sustrato. Por lo tanto, por ejemplo, un recubrimiento aplicado a una capa de imprimación que recubre un sustrato constituye un recubrimiento aplicado sobre el sustrato.

Como se indica, un componente esencial de las composiciones es un polímero funcional de ácido carboxílico que contiene grupos funcionales reactivos (i). Los ejemplos de tales grupos funcionales son hidroxilo que reaccionan con el producto de reacción compuesto fenólico-formaldehído y grupos N-alcoximetilo que también reaccionan con el producto de reacción compuesto fenólico y entre sí. El polímero funcional ácido puede ser un poliéster o un polímero (met)acrílico.

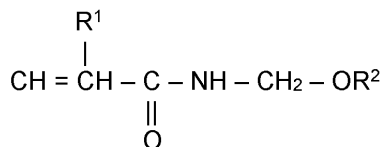
Entre los monómeros que se usan en la preparación del polímero (met)acrílico están los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico y ácido maleico.

El ácido carboxílico etilénicamente insaturado se usa en cantidades de 20 a 35 por ciento o de 22 a 33 por ciento en peso con base en el peso total del monómero que se usa en la preparación del polímero (met)acrílico.

El monómero con el grupo funcional reactivo se puede seleccionar de los ésteres hidroxialquílicos del ácido

(met)acrílico, que típicamente contienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo y de los grupos N-alcoximetilo derivados de la (met)acrilamida que contienen de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo N-alcoxilo.

Los ejemplos incluyen (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo y monómeros de la estructura:



donde R¹ es hidrógeno o metilo y R² es alquilo inferior que contiene de 1 a 4 carbonos. Los ejemplos específicos de tales monómeros son N-etoximetil(met)acrilamida y N-butoximetil(met)acrilamida.

Los monómeros que contienen los grupos funcionales reactivos están típicamente presentes en cantidades de 0,2 a 30 o de 5 a 40 por ciento en peso con base en el peso total de los monómeros que se usan en la preparación del polímero (met)acrílico.

Usualmente se usan otros monómeros en la preparación del polímero (met)acrílico. Los ejemplos incluyen monómeros aromáticos tales como estireno y viniltolueno que están presentes en cantidades de hasta 10, o 35 por ciento en peso con base en el peso total de monómeros que se usan en la preparación del polímero (met)acrílico; ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico que contienen de 1 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo que están presentes en cantidades de hasta 15, o 45 por ciento en peso con base en el peso total de los monómeros que se usan en la preparación del polímero (met)acrílico.

El polímero (met)acrílico se forma mediante polimerización por radicales libres en la presencia de un iniciador de radicales libres. Los ejemplos de iniciadores son compuestos azoicos, tales como por ejemplo alfa, alfa'-azobis(isobutironitrilo). Otros iniciadores útiles son perbenzoato de butilo terciario, pivalato de butilo terciario, percarbonato de isopropilo, peróxido de benzoilo e hidroperóxido de cumeno.

El polímero (met)acrílico típicamente tiene un peso molecular promedio en número de 3000 a 20 000, como se determina por cromatografía de filtración en gel mediante el uso de un estándar de poliestireno.

El polímero funcional de ácido carboxílico que contiene los grupos funcionales (i) usualmente está presente en la composición en cantidades de 15 a 35 o de 20 a 30 por ciento en peso con base en el peso de sólidos de resina en la composición de recubrimiento. Las cantidades menores de 15 por ciento en peso no proporcionan dispersiones estables, mientras que las cantidades mayores de 35 por ciento en peso dan como resultado ampollas en la película al hornearse.

Típicamente, los agentes de curado están presentes en la composición, los cuales reaccionan con los grupos funcionales del polímero que contiene grupos de ácido carboxílico y que pueden ser autorreactivos. Los agentes de curado adecuados son fenolplastos o resinas de fenol-formaldehído y aminoplasto o resinas de triazina-formaldehído. Las resinas de fenol-formaldehído son preferentemente del tipo resol. Los ejemplos de fenoles adecuados son el propio fenol, butilfenol, xilenol y cresol. A menudo se usan resinas de cresol-formaldehído, típicamente eterificadas con butanol. Para la química en la preparación de resinas fenólicas, se hace referencia a "The Chemistry and Application of Phenolic Resins or Phenoplasts", Vol. V, Parte I, editado por el Dr. Oldring; John Wiley & Sons/Cita Technology Limited, Londres, 1997. Los ejemplos de resinas fenólicas disponibles comercialmente son PHENODUR® PR285 y BR612 y aquellas resinas que se venden bajo la marca comercial BAKELITE®, típicamente BAKELITE 6581LB.

Los ejemplos de resinas aminoplásticas son aquellas las cuales se forman al hacer reaccionar una triazina, tal como melamina o benzoguanamina, con formaldehído. Preferentemente, estos condensados se eterifican, típicamente, con metanol, etanol, butanol que incluye mezclas de los mismos. Para la química, la preparación y el uso de resinas aminoplásticas, ver "The Chemistry and Applications of Amino Crosslinking Agents or Aminoplast", Vol. V, Parte II, página 21 y siguientes, editado por el Dr. Oldring; John Wiley & Sons/Cita Technology Limited, Londres, 1998. Estas resinas están disponibles comercialmente bajo la marca comercial MAPRENAL® tal como MAPRENAL MF980 y bajo la marca comercial CYMEL® tal como CYMEL 303 y CYMEL 1128, disponibles de Allenex AB.

El agente de curado típicamente está presente en la composición en una cantidad de 40 a 70 o de 45 a 60 por ciento en peso con base en el peso de los sólidos de resina en la composición.

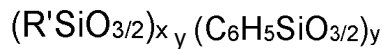
Como se mencionó anteriormente, el óxido de zinc se dispersa en una resina de polisilicona. Típicamente, el óxido de zinc se dispersa en una disolución de una resina de polisilicona, típicamente un alcohol, tal como n-butanol, mediante un proceso de molienda hasta un tamaño de partícula de menos de 15 micras o de 10 a 15 micras en un

calibre Hegman mediante las técnicas usuales tales como molienda de bolas o por dispersión de Cowles.

Las resinas de silicona que se usan en la práctica de la invención típicamente son resinas de silicona funcionales, es decir, contienen grupos funcionales tales como grupos hidroxilo que reaccionan con el óxido de zinc. Estos grupos también reaccionan con grupos funcionales que se asocian con el agente de curado o reticulación del aglutinante resinoso, tal como aminoplasto o fenolplasto. Además, las resinas de silicona pueden ser resinas de silicona feniladas que contienen un enlace C₆H₅-S≡. El grupo fenilo es beneficioso debido a que compatibiliza la resina de silicona con los otros ingredientes resinosos en la composición de recubrimiento debido a que todos los ingredientes resinosos pueden disolverse o dispersarse uniformemente en un diluyente, es decir, la resina de silicona no formará una fase separada de los otros ingredientes resinosos en la composición de recubrimiento.

La resina de silicona fenilada que se usa en la composición de acuerdo con la invención es ventajosamente una resina de alquilfenilsilsesquioxano.

Esta resina comprende ventajosamente unidades de las siguientes fórmulas:



R' se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono o de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que comprende de 5 a 20 átomos de carbono o de 6 a 12 átomos de carbono, y un grupo hidroxilo, y

x y y varían independientemente de 0,05 a 0,95, de manera que x es de 0,1 a 0,3 y y es de 0,7 a 0,9, y x+y = 1.

x y y representan la fracción molar de las unidades de siloxano (R'SiO_{3/2})_x y (C₆H₅SiO_{3/2})_y con respecto al número total de moles de unidades siloxano en la resina de silicona fenilada.

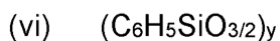
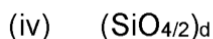
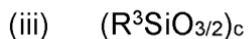
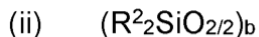
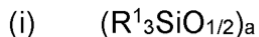
Usualmente, R' es un grupo alquilo y un grupo hidroxilo mixtos, de manera que la resina de silicona tiene un contenido de hidroxilo de 3 a 20 o de 5 a 10 por ciento en peso con base en el peso sólido de la resina de silicona.

La resina de silicona fenilada comprende ventajosamente al menos 20 por ciento en moles, preferentemente al menos 30 por ciento en moles, mejor aún a 40 por ciento en moles, incluso mejor aún al menos a 50 por ciento en moles y mejor aún al menos a 60 por ciento en moles de unidades de siloxano (R'SiO_{3/2})_x y (C₆H₅SiO_{3/2})_y, con respecto al número total de unidades de siloxano presentes en la resina de silicona fenilada.

De acuerdo con una modalidad, el contenido de unidades de siloxano (R'SiO_{3/2})_x y (C₆H₅SiO_{3/2})_y puede variar hasta 100 por ciento en moles, con respecto al número total de unidades de siloxano presentes en la resina de silicona fenilada.

Los ejemplos de grupos alquilo son metilo, etilo y propilo; los ejemplos de grupos cicloalquilo son ciclohexilo.

Las resinas de alquilfenilsilsesquioxano pueden contener unidades siloxi adicionales, tales como unidades (i) (R¹₃SiO_{1/2})_a, (ii) (R²₂SiO_{2/2})_b, (iii) (R³SiO_{3/2})_c, o (iv) (SiO_{4/2})_d. La cantidad de cada unidad presente en la resina de alquilfenilsilsesquioxano se puede expresar como una fracción molar del número total de moles de todas las unidades siloxi presentes en la resina de alquilfenilsilsesquioxano. Por lo tanto, las resinas de alquilfenilsilsesquioxano de la presente invención comprenden las unidades:



en donde

R' se define arriba,

R^1 , R^2 y R^3 son independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono tales como metilo, etilo y propilo; un grupo arilo tal como fenilo y toliilo, un grupo hidroxilo, un grupo carbinol o un grupo amino, a, b, c y d tienen un valor de cero a 0,4, x y y tienen un valor de 0,05 a 0,95, o x tiene un valor de 0,1 a 0,3 y y tiene un valor de 0,7 a 0,9, con la salvedad de que el valor de $x+y$ sea igual a o mayor que 0,60, y el valor de $a+b+c+d+x+y = 1$.

La dispersión de óxido de zinc usualmente contiene aproximadamente de 25 a 40 o de 28 a 34 por ciento en peso de óxido de zinc con base en el peso total del óxido de zinc y la resina de polisilicona. La dispersión se incorpora en la composición en cantidades suficientes para proporcionar de 0,5 a 10 o de 1 a 5 por ciento en peso de óxido de zinc con base en el peso total de la composición de recubrimiento, y de 2 a 25 o de 5 a 20 por ciento en peso de resina de polisilicona con base en el peso de sólidos de resina.

Se pueden incluir resinas adyuvantes, tales como poliol poliésteres, poliol poliéteres y poliol poliuretanos en las composiciones de recubrimiento para maximizar ciertas propiedades del recubrimiento resultante. Cuando está presente, la resina adyuvante se usa en cantidades de hasta 50, típicamente de 2 a 50 por ciento en peso con base en el peso de los sólidos de resina de la composición de recubrimiento.

Otro ingrediente opcional que está típicamente presente en la composición de recubrimiento es un catalizador para aumentar la velocidad de curado o reticulación de las composiciones de recubrimiento. Generalmente puede usarse un catalizador ácido y típicamente está presente en cantidades de 0,05 a 5 por ciento en peso. Los ejemplos de catalizadores adecuados son ácido dodecibencenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido paratoluenosulfónico, ácido dinonilnaftalenosulfónico y ácido fenilfosfónico.

Otro ingrediente opcional útil es un lubricante, por ejemplo, una cera, la cual facilita la fabricación de cierres de metal al impartir lubricidad a las láminas del sustrato metálico recubierto. Los lubricantes preferidos incluyen, por ejemplo, cera de carnauba y lubricantes de tipo polietileno. Si se usa, el lubricante está presente preferentemente en las composiciones de recubrimiento en al menos 0,1 por ciento en peso con base en el peso de los sólidos de resina en la composición de recubrimiento.

Otro ingrediente opcional útil es un pigmento tal como el 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 con base en el peso total de sólidos en la composición de recubrimiento.

Los surfactantes se pueden adicionar opcionalmente a la composición de recubrimiento para ayudar en el flujo y la humectación del sustrato. Los ejemplos de surfactantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, poliéter y sales de nonilfenol. Si se usa, el surfactante está presente en cantidades de al menos 0,01 por ciento y no mayor de 10 por ciento con base en el peso de los sólidos de resina en la composición de recubrimiento.

En ciertas modalidades, las composiciones que se usan en la práctica de la invención están sustancialmente libres, pueden estar esencialmente libres y pueden estar completamente libres de bisfenol A y derivados o residuos del mismo, que incluyen bisfenol A ("BPA") y éter diglicidílico de bisfenol A ("BADGE"). Tales composiciones a veces se refieren como "BPA no intencional" debido a que el BPA, que incluye los derivados o residuos del mismo, no se adiciona intencionalmente, pero puede estar presente en cantidades traza debido a contaminación inevitable del medio ambiente. Las composiciones pueden estar también sustancialmente libres y pueden estar esencialmente libres y pueden estar completamente libres de bisfenol F y derivados o residuos del mismo, que incluye bisfenol F y éter diglicidílico de bisfenol F ("BPFG"). El término "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, los derivados o los residuos de los mismos mencionados anteriormente.

Las composiciones de la presente invención pueden prepararse de acuerdo con métodos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, el polímero funcional de ácido carboxílico se neutraliza con una amina entre 20 y 80 por ciento de la neutralización teórica total. El polímero acrílico neutralizado luego se dispersa en agua seguido de la adición de la dispersión de óxido de zinc y, opcionalmente, un agente neutralizante adicional. Luego, la mezcla se puede diluir con más agua para lograr una viscosidad manejable. Luego se adicionan reticulantes y aditivos seguidos de dilución con agua adicional para lograr los sólidos y la viscosidad deseados.

Como se mencionó anteriormente, las composiciones de recubrimiento de la presente invención se pueden aplicar a contenedores de todo tipo y se adaptan particularmente bien para su uso en latas de alimentos y bebidas (por ejemplo, latas de dos piezas, latas de tres piezas, etc.) que se fabrican de acero, que incluye acero libre de estaño y acero estañado. Estos contenedores se usan para almacenar productos alimenticios que contienen azufre, tales como guisantes, maíz y alimento para mascotas.

Las composiciones se pueden aplicar al contenedor de alimentos o bebidas mediante cualquier medio conocido en la técnica, tal como recubrimiento mediante rodillos, pulverización y electrorrecubrimiento. Se apreciará que, para las latas de alimentos de dos piezas, el recubrimiento típicamente se pulverizará después de hacer la lata. Para las latas

de alimentos de tres piezas, una lámina plana se recubrirá mediante rodillos típicamente con una o más de las presentes composiciones primero y luego se formará la lata. Como se indicó anteriormente, el por ciento de sólidos de la composición se puede ajustar con base en los medios de aplicación. El recubrimiento se puede aplicar a un peso de película seca de 3,1 g/m² a 12,4 g/m² (de 2 mg/pulgada² a 8 mg/pulgada²) o de 7 g/m² a 9,3 g/m² (de 4,5 mg/pulgada² a 6 mg/pulgada²).

Después de la aplicación, el recubrimiento luego se cura. El curado se efectúa mediante métodos estándar en la técnica. Para el recubrimiento mediante bobinas, este es típicamente un tiempo de permanencia corto (es decir, de 9 segundos a 2 minutos) a temperatura alta (es decir, 252 °C (485 °F)) de temperatura máxima del metal); las láminas de metal recubiertas típicamente se curan por más tiempo (es decir, 10 minutos) pero a temperaturas más bajas (es decir, 204 °C (400 °F)) de temperatura máxima del metal. Para recubrimientos que se aplican mediante pulverización en latas de dos piezas, el curado puede ser de 5 a 8 minutos, con un horneado de 90 segundos a una temperatura máxima del metal de 213 °C (415 °F) a 218 °C (425 °F).

Las composiciones de la presente invención se comportan como se desea tanto en las áreas de reducción de manchas de azufre como de resistencia a la corrosión.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ayudar en la comprensión de la presente invención y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique de cualquier otra manera.

Los Ejemplos muestran la preparación de tres (3) composiciones de recubrimiento. Las composiciones eran de base acuosa y se formularon con polímero (met)acrílico que contiene ácido carboxílico solubilizado en amina y agente de curado de fenolplasto. Dos de las composiciones contenían una dispersión de óxido de zinc en una resina de polisilicona y una composición no contenía la dispersión de óxido de zinc. Las composiciones se aplicaron mediante pulverización a la superficie interior de una lata de acero; las latas rellenas de un alimento para mascotas que produce manchas en la superficie. Las latas rellenas se sellaron y se sometieron a autoclave durante 90 minutos a 121 °C (250 °F). Luego se evaluaron las manchas de azufre en las latas.

Ejemplo A

Se preparó un polímero (met)acrílico mediante polimerización por radicales libres en 2-butoxietanol a partir de la siguiente mezcla de monómeros: 20 por ciento en peso de ácido metacrílico, 25 por ciento en peso de estireno, 50 por ciento en peso de acrilato de butilo y 5 por ciento en peso de N-butoximetilacrilamida; los porcentajes en peso con base en el peso total de monómeros. El polímero resultante tenía un Mn de 3495 y un contenido teórico de sólidos de 52 por ciento en peso en 2-butoxietanol.

Ejemplo B

Se preparó una dispersión acuosa de un polímero (met)acrílico al preparar primero un polímero (met)acrílico mediante polimerización por radicales libres en n-butanol a partir de la siguiente mezcla de monómeros: 30 por ciento en peso de ácido metacrílico, 25 por ciento en peso de estireno, 43 por ciento en peso de acrilato de butilo y 2 por ciento en peso de N-butoximetilacrilamida; los porcentajes en peso con base en el peso total de monómeros. El polímero resultante tenía un Mn de 10 600 y un contenido teórico de sólidos de 52 por ciento en peso en butanol. El polímero se neutralizó parcialmente (30 por ciento de la neutralización teórica total) con dimetiletanolamina y se dispersó en agua con un contenido de sólidos teórico de 43,5 por ciento en peso.

Ejemplo C

Se preparó una dispersión de óxido de zinc mediante molienda de óxido de zinc en disolución de resina de polisilicona (RSN-0255 de Dow Corning) disuelto en n-butanol. La dispersión tenía la siguiente relación en peso: 32 % de ZnO/42 % de polisilicona/26 % de n-butanol.

Ejemplo 1 (Comparativo)

Se preparó una composición de recubrimiento a partir de la siguiente mezcla de ingredientes:

Materia Prima	Cantidad (g)	% en peso
Resina (met)acrílica del Ejemplo A	300,00	7,89
Resina (met)acrílica del Ejemplo B	425,00	11,18

ES 2 935 403 T3

	Dimetiletanolamina	41,00	1,08
	Resina fenólica A ¹	800,00	21,05
5	Resina fenólica B ²	0,00	0,00
	Resina de poliamida ³	150,00	3,95
	Polibutadieno epoxidado ⁴	15,00	0,39
	Dispersión de resina de ZnO-Silicona del Ejemplo C	0,00	0,00
10	Ácido caprílico	25,00	0,66
	n-Butanol	100,00	2,63
	Agua desionizada	1944,00	51,16

¹ La Resina fenólica A es una resina de cresol-formaldehído disponible de Allnex Resins como PR-516.

² La Resina fenólica B es una resina de t-butilfenol-formaldehído disponible de Durez Corp. como 29-401.

³ La Resina de poliamida es de Bitrez Polymers and Chemicals como Aramine 30-115X70.

⁴ El polibutadieno epoxidado es de Cray Valley como Poly BD 605e.

Ejemplo 2

Se preparó una composición de recubrimiento a partir de la siguiente mezcla de ingredientes:

	Materia Prima	Cantidad (g)	% en peso
	Resina (met)acrílica del Ejemplo A	300,00	7,89
30	Resina (met)acrílica del Ejemplo B	700,00	18,42
	Dimetiletanolamina	58,70	1,54
	Resina fenólica A	100,00	2,63
	Resina fenólica B	715,00	18,82
35	Resina de poliamida del Ejemplo 1	150,00	3,95
	Polibutadieno epoxidado del Ejemplo 1	15,00	0,39
	Dispersión de resina de ZnO-Silicona del Ejemplo C	110,00	2,89
	Ácido caprílico	25,00	0,66
40	n-Butanol	100,00	2,63
	Agua desionizada	1526,30	40,17

Ejemplo 3

Se preparó una composición de recubrimiento a partir de la siguiente mezcla de ingredientes:

	Materia Prima	Cantidad (g)	% en peso
50	Resina (met)acrílica del Ejemplo A	425,00	11,18
	Resina (met)acrílica del Ejemplo B	910,00	23,95
	Dimetiletanolamina	78,00	2,05
	Resina fenólica A	425,00	11,18
55	Resina fenólica B	155,00	4,08
	Resina de poliamida del Ejemplo 1	150,00	3,95
	Polibutadieno epoxidado del Ejemplo 1	15,00	0,39
	Dispersión de resina de ZnO-Silicona del Ejemplo C	110,00	2,89
60	Ácido caprílico	25,00	0,66
	n-Butanol	100,00	2,63
	Agua desionizada	1407,00	37,03

ES 2 935 403 T3

Preparación del recubrimiento:

5 Los recubrimientos se prepararon al combinar Acrílico A y Acrílico B con dimetiletanolamina (DMEA) bajo cizallamiento alto (mezclador Cowles) en un recipiente de mezcla de acero inoxidable. La(s) resina(s) fenólica(s) se adicionó(aron) antes de preparar una dispersión estable mediante la adición de agua. La dispersión de ZnO-silicona y el ingrediente restante se adicionaron en el orden indicado. Se adiciona agua adicional según sea necesario para ajustar la viscosidad a 24 segundos (24") (Ford-4).

Aplicación del recubrimiento:

10 Los recubrimientos se aplicaron al interior de las latas de acero mediante una pistola pulverizadora sin aire de alta presión (a 55,2 bar (800 psi) y 95 milisegundos) para lograr un peso de película de 280 mg a 300 mg.

Prueba del empaque:

15 Para cada recubrimiento, se probó el empaque en tres (3) latas en Pedigree Puppy Lamb with Rice, un alimento para mascotas conocido como agresivo con respecto a las manchas debido al alto contenido de azufre. El alimento para mascotas se compró en el mercado, se vació en una olla grande de acero y se calentó a 71-82 °C (160-180 °F). El alimento para mascotas calientes se transfirió a las latas recubiertas al dejar 4/16 pulgadas de espacio superior. Los extremos se unen a las latas y se colocan boca abajo en un autoclave de vapor. Las latas se someten al autoclave durante 90 minutos a 121 °C (250 °F) y 1,1 bar (16 psi). Las nueve (9) latas se retiran del autoclave y se enfrían a temperatura ambiente mientras aún están boca abajo. Después de enfriar, las latas se voltean boca arriba y se almacenan en una habitación caliente a 49 °C (120 °F). Las latas se retiran después de cuatro semanas, se abren, se limpian y se evalúan las manchas. Las latas limpias se abrieron al cortar cuatro cortes verticales igualmente espaciados a lo largo de la pared lateral; luego se aplanan las cuatro secciones de pared lateral. Se miden las áreas que contienen manchas de sulfuro. Los resultados se reportan como porcentaje del área superficial total que no se mancha, como se muestra en la siguiente Tabla.

20

25

Tabla (% de Superficie no manchada)

Ejemplos de recubrimiento	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Promedio
1	85	87	75	82
2	90	93	91	91
3	91	93	90	91

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento para aplicar a la superficie interior de una lata de acero para retardar las manchas de sulfuro, que comprende una mezcla de:
 - (a) uno o más polímeros que contienen grupos de ácido carboxílico,
 - (b) una dispersión de óxido de zinc en una resina de polisilicona.
2. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el polímero que contiene grupos de ácido carboxílico se neutraliza al menos parcialmente y (a) y (b) se dispersan en un medio acuoso.
3. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en la cual el polímero que contiene grupos de ácido carboxílico es un polímero (met)acrílico.
4. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual los grupos funcionales de la resina de polisilicona son grupos hidroxilo.
5. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en la cual la dispersión de (b) contiene de 25 a 40 por ciento de óxido de zinc con base en el peso total del óxido de zinc y la resina de polisilicona.
6. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, la cual contiene un agente de curado que reacciona con los grupos funcionales del polímero que contiene grupos de ácido carboxílico.
7. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en la cual
 - los grupos funcionales son N-butoximetil(met)acrilamida; o
 - el agente de curado es un fenolplasto.
8. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual
 - (a) el polímero que contiene grupos de ácido carboxílico está presente en cantidades de 15 a 35 por ciento en peso,
 - (b) la resina de polisilicona está presente en cantidades de 5 a 20 por ciento en peso;
 los porcentajes en peso son con base en el peso total de sólidos de resina.
9. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el óxido de zinc está presente en cantidades de 1 a 5 por ciento en peso con base en el peso total de la composición de recubrimiento.
10. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en la cual el agente de curado está presente en cantidades de 40 a 70 por ciento en peso con base en el peso de sólidos de resina.
11. Un contenedor de acero para productos alimenticios capaz de causar manchas de azufre durante la esterilización y el almacenamiento, el contenedor tiene una composición de recubrimiento aplicada a la superficie interior del contenedor; la composición de recubrimiento comprende una mezcla de:
 - (a) uno o más polímeros que contienen grupos de ácido carboxílico,
 - (b) una dispersión de óxido de zinc en una resina de polisilicona que contiene grupos funcionales reactivos con el óxido de zinc.
12. El contenedor de acero de acuerdo con la reivindicación 11 en la cual la composición de recubrimiento se calienta para formar un recubrimiento curado.
13. El contenedor de acero de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el recubrimiento curado está presente en la superficie interior del contenedor de 6,975 a 9,3 g/m² (de 4,5 a 6,0 miligramos por pulgada cuadrada) de superficie.
14. Un proceso para preparar una composición de recubrimiento que comprende:
 - (a) mezclar entre sí
 - (i) un polímero que contiene grupos de ácido carboxílico que se neutraliza al menos parcialmente,
 - (ii) una dispersión de óxido de zinc en una resina de polisilicona que contiene grupos funcionales reactivos con el óxido de zinc,
 - (iii) opcionalmente un agente de curado,
 - (b) dispersar la mezcla de (i) y (ii) en medio acuoso, opcionalmente con un agente neutralizante adicional para los grupos de ácido carboxílico.
15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14 en la cual las cantidades del polímero que contiene grupos de ácido carboxílico, la resina de polisilicona, el óxido de zinc y el agente de curado se definen como en cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10.