



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 293 079**

51 Int. Cl.:
C09D 167/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03791622 .8**

86 Fecha de presentación : **31.07.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1534793**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2005**

54 Título: **Composiciones y procedimientos para revestir latas para alimentos.**

30 Prioridad: **30.08.2002 US 231652**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

73 Titular/es: **PPG Industries Ohio, Inc.**
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US

72 Inventor/es: **Kiefer-Liptak, Laura;**
Dudik, John, M.;
Ambrose, Ronald, R.;
Olson, Kevin, C. y
Sundararaman, Padmanabhan

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 293 079 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 y procedimientos para revestir latas para alimentos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones y procedimientos para revestir metales. Más específicamente, la presente invención se refiere a composiciones y procedimientos para revestir latas para alimentos, en los que las composiciones de revestimiento comprenden poliéster y polímeros acrílicos.

10 **Antecedentes de la invención**

Está bien establecida la aplicación de diversas soluciones de tratamiento y pretratamiento a metales para retardar o inhibir la corrosión. Esto es particularmente cierto en el área de latas metálicas para alimentos y bebidas. Los revestimientos se aplican al interior de dichos recipientes para evitar que los contenidos entren en contacto con el metal del recipiente. El contacto entre el metal y el alimento o bebida puede conducir a la corrosión del recipiente metálico, que después puede contaminar el alimento o bebida. Esto es particularmente cierto cuando los contenidos de la lata son de naturaleza ácida, tal como productos basados en tomate y refrescos. Los revestimientos aplicados al interior de las latas para alimentos y bebidas también ayudan a evitar la corrosión en el espacio de cabeza de las latas, que es el área entre la línea de llenado del producto alimenticio y la tapa de la lata; la corrosión en el espacio de cabeza es particularmente problemática con productos alimenticios que tienen un elevado contenido salino.

Se han usado diversos revestimientos basados en epoxi y revestimientos basados en poli(cloruro de vinilo) en el pasado para revestir el interior de latas metálicas para evitar la corrosión. Sin embargo, el reciclado de materiales que contienen poli(cloruro de vinilo) o polímeros de vinilo que contienen haluro relacionados puede generar subproductos tóxicos; además, estos polímeros se formulan típicamente con plastificantes con funcionalidad epoxi. Además, los revestimientos basados en epoxi se preparan a partir de monómeros tales como bisfenol A y diglicidiléter de bisfenol A ("BADGE"), sobre los que se ha informado que tienen efectos negativos para la salud. Aunque se han hecho intentos de retirar el epoxi que no ha reaccionado residual con, por ejemplo, polímeros con funcionalidad ácida, esto no aborda adecuadamente el problema; aún permanecerá algo de BADGE libre o sus subproductos. Las autoridades gubernamentales, particularmente en Europa, están llegando a ser más restrictivas sobre la cantidad de BADGE libre o sus subproductos que son aceptables. Por tanto, existe la necesidad de recubrimientos de latas para alimentos y bebidas que están casi libres de BADGE, epoxi y productos de vinilo.

35 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones y procedimientos para revestir el interior de las latas para alimentos. La expresión "latas para alimentos" se usa en este documento para hacer referencia a envases, recipientes o cualquier tipo de receptáculo metálico usado para albergar cualquier tipo de alimento o bebida. Los procedimientos generalmente implican revestir las latas con una composición que comprende un poliéster y un poliol acrílico.

Como se apreciará en la técnica, los revestimientos de poliéster son buenos para la flexibilidad, pero están sometidos a hidrólisis en entornos ácidos. En contraste, los compuestos acrílicos son buenos para proporcionar resistencia, pero no son flexibles. El uso de poliéster o copolímeros acrílicos solos, por lo tanto, tiene inconvenientes. Su uso conjunto, sin embargo, a veces es problemático porque el poliéster y los compuestos acrílicos a menudo son incompatibles. Su uso conjunto en la presente invención, por lo tanto, requiere que se hagan compatibles de algún modo; en este documento se describen procedimientos para hacer esto y son el objetivo adicional de la invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a composiciones para revestir latas para alimentos que comprenden un copolímero acrílico; un poliéster; y un reticulante. El poliéster y el copolímero acrílico deben hacerse compatibles para formar las presentes composiciones. Esto puede realizarse por cualquiera de diversos procedimientos conocidos en la técnica o descritos en este documento incluyendo, aunque sin limitación, emplear técnicas de mezclado conocidas en la técnica, preparar redes de interpenetración, o formar un copolímero injertado. En una realización, las composiciones están "libres de epoxi". "Libre de epoxi" significa que tanto el poliéster como la parte acrílica de la composición están libres de anillos oxirano o restos de anillos oxirano; bisfenol A; BADGE o aductos de BADGE. La composición de revestimiento también está libre de poli(cloruro de vinilo) o polímeros de vinilo que contienen haluro relacionados.

El componente poliéster usado en los presentes procedimientos puede prepararse por medios convencionales tales como poliesterificación de un ácido o anhídrido policarboxílico con un poliol usando técnicas conocidas para los especialistas en la técnica. Habitualmente, los ácidos policarboxílicos y polioles son ácidos y dioles dibásicos alifáticos o aromáticos, aunque la invención no se limita a ello. También es posible la transesterificación de ésteres de ácidos policarboxílicos usando técnicas convencionales.

Típicamente, el peso molecular promedio en peso ("Mw") del poliéster variará de 4.000 a 20.000, tal como de 5.000 a 13.000, o de 7.000 a 11.000. El poliéster típicamente tendrá un valor hidroxilo de 0 a 200 mg de KOH/g de

ES 2 293 079 T3

resina, tal como de 30 a 70, o aproximadamente 40, y un valor de acidez de menos de aproximadamente 10, tal como menos de 5.

Puede usarse cualquier poliol que se sepa que es adecuado para preparar los poliésteres para formar el componente de poliéster de las presentes composiciones. Los ejemplos incluyen, aunque sin limitación, alquilenglicoles, tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, hexilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol y neopentilglicol; Bisfenol A hidrogenado; ciclohexanodiol; 1,3-propanodiol; glicol; 1,4-butanodiol; 1,3-butanodiol; butiletilpropanodiol; trimetilpentanodiol; ciclohexanodimetanol; caprolactonadiol, por ejemplo, el producto de reacción de épsilon-caprolactona y etilenglicol; bisfenoles hidroxialquilados; polieterglicoles, por ejemplo, poli(oxitetrametileno)glicol y similares. También pueden usarse polioles de funcionalidad superior en cantidad limitada, con la condición de que no tengan efectos adversos sobre la flexibilidad. Los ejemplos incluyen trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, tris-hidroxiethylisocianurato y similares.

Asimismo, puede usarse cualquier mono o poliácido conocido para su uso en la preparación de poliésteres para preparar el componente polimérico de poliéster de la presente invención, y pueden incluir, por ejemplo, ácidos o anhídridos carboxílicos monoméricos que tengan de 2 a 18 átomos de carbono por molécula. Los ejemplos incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido 5-*terc*-butilisoftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido tetracloro-ftálico, ácido cloréndico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido metilhexahidroftálico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido succínico, ácido glutárico, diácido decanoico, diácido dodecanoico y otros ácidos dicarboxílicos de diversos tipos. El poliéster puede incluir cantidades minoritarias de ácidos monobásicos tales como ácido benzoico, ácido esteárico, ácido acético y ácido oleico. Además, pueden emplearse ácidos carboxílicos superiores, tales como ácido trimelítico y ácido tricarbálico. Cuando se hace referencia a los ácidos anteriores, se entiende que pueden usarse los anhídridos que existen de los mismos en lugar del ácido. Además, pueden usarse ésteres de alquilo inferior de diácidos tales como glutarato de dimetilo y tereftalato de dimetilo.

En una realización, los presentes componentes de poliéster están insaturados. Aunque puede usarse cualquier poliéster insaturado de acuerdo con la presente invención, se forma un poliéster particularmente adecuado a partir de butanodiol, etilenglicol, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido isoftálico y anhídrido maleico. Esta realización es particularmente adecuada cuando se prepara un copolímero injertado entre el poliéster y copolímero acrílico; el anhídrido maleico, que no se incorpora típicamente en los poliésteres, promueve el injerto con el copolímero acrílico. También puede usarse ácido maleico, ácido fumárico y/o ácido itacónico y/o los anhídridos de estos ácidos en lugar de o además de anhídrido maleico para producir poliésteres que también tienen componentes particularmente adecuados para promover el injerto. En ciertos casos, el poliéster de esta realización también es particularmente deseable, ya que todos los componentes del poliéster están aprobados por la Administración de Alimentos y Fármacos ([Food and Drug Administration] "FDA") de los Estados Unidos para el contacto directo con alimentos; estos componentes también están enumerados en el Inventario Europeo de Sustancias Comerciales Existentes ([European Inventory of Existing Commercial Substances] "EINECS").

En una realización, el poliéster es preparara con un exceso de poliol en comparación con el ácido para producir un poliéster que tenga funcionalidad hidroxil. El poliéster también puede prepararse para que carezca o tenga funcionalidad ácida.

Pueden combinarse diversos monómeros acrílicos para preparar el copolímero acrílico usado en la presente invención. Los ejemplos incluyen metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, butil(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, ácido (met)acrílico, compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y viniltolueno, nitrilos tales como (met)acrilonitrilo, y ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo. También podría usarse cualquier otro monómero acrílico conocido para los especialistas en la técnica. El término "(met)acrilato" y términos similares se usan de forma convencional y en este documento hacen referencia tanto a metacrilato como a acrilato. Un copolímero acrílico particularmente adecuado se forma con estireno, butilacrilato, etilhexilacrilato y ácido metacrílico, solo o en combinación adicional con hidroxietilmetacrilato y metilmetacrilato. De nuevo, en ciertos casos este copolímero acrílico comprende componentes aprobados por la FDA para su uso con latas para alimentos, y enumerados en el EINECS. Típicamente, el Mw del copolímero acrílico variará de aproximadamente 10.000 a 250.000, tal como de 20.000 a 150.000, o de 25.000 a 100.000.

Como se ha analizado anteriormente, el copolímero acrílico y poliéster usados en la presente composición pueden tratarse de cualquier modo para que se vuelvan los dos compatibles. Por "compatible" se entiende que el poliéster y el copolímero acrílico pueden combinarse juntos en un revestimiento sin separación de fase, formando de este modo un producto homogéneo. Los copolímeros compatibilizados pueden simplemente mezclarse juntos. En esta realización mezclada, el copolímero de acrilato usado de acuerdo con la presente invención no tiene grupos glicídilo colgantes cuando el poliéster está terminado en ácido, y el copolímero de acrilato no tiene grupos hidroxil colgantes cuando el poliéster está terminado en hidroxil. La compatibilización se consigue, por ejemplo, usando un copolímero acrílico que tenga un Mw similar al Mw del poliéster (es decir, en aproximadamente 1.000). También pueden añadirse diversos grupos funcionales al compuesto acrílico y/o poliéster para compatibilizar los dos. Por ejemplo, el copolímero acrílico puede tener funcionalidad *N*-(*N*-butoximetil)acrilamida ("NBMA"). Cuando el compuesto acrílico se ha funcionarizado con NBMA, tiene preferiblemente un Mw de aproximadamente 20.000 o menos. Otros grupos funcionales de compatibilización incluyen grupos con funcionalidad ácida, grupos hidroxil, grupos amida y similares. Los disolventes

ES 2 293 079 T3

apropiados mencionados en la técnica como “disolventes de acoplamiento” también pueden ayudar en la compatibilización. Un ejemplo es monobutiléter de etilenglicol, disponible en el mercado como Butyl Cellosolve de Dow Chemical.

5 El copolímero de acrilato y el poliéster también se pueden compatibilizar, por ejemplo, formando redes poliméricas de interpenetración. La preparación de dichas redes se describe, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N° 6.228.919, incorporada por referencia en este documento.

10 Otro procedimiento por el que el poliéster y el copolímero de acrilato pueden compatibilizarse es a través de la formación de un copolímero injertado. Puede formarse un copolímero injertado usando técnicas convencionales en la técnica. En un procedimiento, el poliéster se prepara de acuerdo con procedimientos convencionales usando los materiales descritos anteriormente. Los monómeros acrílicos se añaden después al poliéster. El compuesto acrílico después puede polimerizarse usando un iniciador de radical libre convencional. De este modo, el copolímero de acrilato se injerta en el poliéster ya preparado.

15 Como alternativa, el poliéster puede injertarse en un copolímero acrílico ya preparado. En esta realización, puede polimerizarse un grupo anhídrido maleico en el copolímero acrílico y, posteriormente, puede dejarse que grupos hidroxilo del poliéster reaccionen con el compuesto acrílico para crear un copolímero injertado; el resultado será un copolímero acrílico que tiene restos poliéster injertados en el mismo.

20 En los procedimientos de injerto de acuerdo con la presente invención, se selecciona un resto a incorporar en el poliéster y un monómero a incluir con los monómeros acrilato que reaccionarán entre sí. Un ejemplo particularmente adecuado usa anhídrido maleico en la formación de un poliéster y estireno como uno de los monómeros acrílicos. En esta realización, el estireno reaccionará con el anhídrido maleico; el copolímero acrílico crecerá desde el estireno a través de la formación de radicales libres. El resultado será un poliéster que tiene copolímeros acrílicos injertados en el mismo. Se apreciará que no todo el compuesto acrílico y el poliéster se injertará; por tanto, habrá algo de poliéster “neto” y algo de copolímero de acrilato “neto” en la solución. Se injertará suficiente copolímero de acrilato y poliéster, sin embargo, para compatibilizar los dos polímeros normalmente incompatibles.

30 Se apreciará que el anhídrido maleico y el estireno se ofrecen como ejemplos de dos componentes que promoverán el injerto entre los polímeros normalmente incompatibles, pero que la invención no se limita a ello. Pueden incorporarse otros compuestos tales como ácido/anhídrido fumárico o ácido/anhídrido itacónico en un poliéster para el injerto con un compuesto acrílico que contiene estireno. También pueden usarse otros restos que promoverán el injerto entre el poliéster y el compuesto acrílico. Puede usarse cualquier grupo de compuestos para este propósito. Todos estos compuestos se mencionan en este documento como “componentes que promueven el injerto”. La cantidad de componente que promueve el injerto usada en cada una de las partes de poliéster y/o acrilato puede afectar al producto final. Si se usa demasiado de estos componentes, el producto puede gelificar o inutilizarse de otro modo. Los componentes que promueven el injerto, por lo tanto, deben usarse en una cantidad eficaz para promover el injerto pero que no cause gelificación. Debe producirse suficiente injerto para permitir que los polímeros de poliéster y acrilato sean compatibles. En el ejemplo de anhídrido maleico/estireno, habitualmente puede usarse del 2 al 6 por ciento en peso de anhídrido maleico con el 8 al 30 por ciento en peso de estireno, basándose el porcentaje ponderal en el peso del poliéster y el peso del compuesto acrílico, respectivamente.

45 El Mw del copolímero injertado típicamente será de aproximadamente 3.000 a 250.000, tal como de aproximadamente 5.000 a 125.000, o de aproximadamente 30.000 a 50.000.

50 La proporción ponderal de poliéster a compuesto acrílico en las presentes composiciones puede variar ampliamente. Por ejemplo, la proporción de poliéster a compuesto acrílico puede variar de 95:5 a 20:80. Se ha determinado que variar la cantidad de poliéster en la composición afectará a la cantidad de flexibilidad. Una proporción particularmente adecuada de poliéster a compuesto acrílico para su uso en el revestimiento de latas para alimentos es 70:30, que da un producto relativamente flexible que aún tiene resistencia adecuada a ácido.

55 El copolímero de acrilato y el poliéster en las formas mezclada o injertada descritas anteriormente se usan adicionalmente junto con un reticulante. Un reticulante adecuado puede determinarse en base a las necesidades y deseos del usuario, y puede incluir, por ejemplo, reticulantes de melamina, y reticulantes fenólicos. Los reticulantes de melamina están ampliamente disponibles en el mercado, tal como de Cytec Industries, Inc. como CYMEL 303, 1130, 325, 327 y 370. Los reticulantes fenólicos incluyen, por ejemplo, novolacas, resoles, y bisfenol A. Para su uso en latas para alimentos se prefieren resoles fenólicos que no derivan de bisfenol A.

60 Las composiciones de la presente invención también comprenden un disolvente. Los disolventes adecuados incluyen ésteres, éteres de glicol, glicoles, cetonas, hidrocarburos aromáticos y alifáticos, alcoholes y similares. Son particularmente adecuados xilenos, monometilacetatos de propilenglicol, y ésteres dibásicos tales como dimetilésteres de ácido adípico, glutárico y succínico. Típicamente, las composiciones se preparan para que estén entre aproximadamente el 30 y el 50 por ciento en peso de sólidos.

65 Las composiciones de la presente invención también pueden contener cualquier otro aditivo convencional tal como pigmentos, colorantes, ceras, lubricantes, desespumantes, agentes humectantes, plastificantes, fortificantes y cataliza-

ES 2 293 079 T3

dores. Puede usarse cualquier catalizador de ácido mineral o sulfónico. Para aplicaciones a latas para alimentos se prefieren particularmente ácido fosfórico y ácido dodecibenzenosulfónico.

5 La presente invención se refiere adicionalmente a un procedimiento para revestir latas para alimentos que comprende aplicar cualquiera de las composiciones descritas anteriormente a la lata para alimentos. Más específicamente, estas composiciones comprenden un polímero, un copolímero acrílico, un reticulante, uno o más disolventes y opcionalmente uno o más aditivos convencionales. El poliéster y copolímero acrílico pueden hacerse compatibles por cualquier medio descrito anteriormente tal como usando técnicas de mezcla conocidas en la técnica, redes de interpenetración, o las nuevas copolimerizaciones de injerto descritas en este documento. La composición de revestimiento puede aplicarse a la lata para alimentos por cualquier medio conocido en la técnica tal como revestimiento con rodillo, pulverización, y electrorrevestimiento. Se apreciará que para latas para alimentos de dos piezas, el revestimiento típicamente se pulverizará después de que se haya fabricado la lata. Para latas para alimentos de tres piezas, por otro lado, típicamente se primero revestirá con rodillo una bobina o lámina con una o más de las presentes composiciones y después puede formarse la lata.

15 Después de la aplicación, se cura el revestimiento. El curado se realiza por procedimientos convencionales en la técnica. Para revestir bobinas, éste es típicamente un corto tiempo de secado (es decir, de 9 segundos a 2 minutos) a elevada temperatura (es decir, temperatura de fusión del metal de 251,67°C [485°F]); para láminas metálicas revestidas el curado es típicamente más largo (es decir, 10 minutos) pero a temperaturas más bajas (es decir, temperatura de fusión del metal de 204,44°C [400°F]).

20 Puede tratarse cualquier material usado para la formación de latas para alimentos de acuerdo con los presentes procedimientos. Los sustratos particularmente adecuados incluyen acero metalizado con estaño, acero sin estaño, y acero metalizado en negro.

25 Los revestimientos de la presente invención pueden aplicarse directamente al acero, sin añadir primero ningún pretratamiento o auxiliar adhesivo al metal. Además, no se necesita aplicar revestimientos a la parte superior de los revestimientos usados en los presentes procedimientos.

30 Las composiciones de la presente invención funcionan como se desea en las áreas tanto de flexibilidad como de resistencia a ácido. De forma significativa, estos resultados pueden conseguirse con una composición sin epoxi. Por tanto, la presente invención proporciona composiciones y procedimientos particularmente deseables para revestir latas para alimentos, que eviten problemas de funcionamiento y salud que surgen con otros revestimientos y procedimientos presentados en la técnica.

35 Además, la presente invención proporciona procedimientos para compatibilizar un poliéster y un compuesto acrílico. Estos procedimientos se han analizado anteriormente e incluyen, por ejemplo, el uso de una acrilamida en la formación del copolímero acrílico, y la copolimerización de injerto de un compuesto acrílico sobre un poliéster o un poliéster sobre un compuesto acrílico.

40 Como se usa en este documento, salvo que se especifique expresamente de otro modo, todos los números tales como los 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 pretende que cualquier intervalo numérico indicado en este documento incluya todos los sub-intervalos subsumidos en el mismo. Como se usa en este documento, el término “polímero” se refiere a oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros, y el prefijo “poli” se refiere a dos o más.

Ejemplos

50 Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención, y no deben interpretarse como limitantes de la invención de ningún modo.

55

60

65

ES 2 293 079 T3

Ejemplo 1

El Polímero de Poliéster "A" se preparó del siguiente modo:

TABLA 1

Ingredientes	Carga N° 1	Partes en Peso
2-Metil-1,3-Propanodiol		2,4
Etilenglicol		1,0
1,6-Hexanodiol		3,6
Ácido Tereftálico		7,1
Óxido de Dibutilestaño		0,035
	Carga N° 2	
Ácido Isoftálico		3,0
Anhídrido Maleico		0,54
Ionol		0,018

	Carga N° 3	
Xileno		0,81
	Carga N° 4	
Xileno		5,8

Se añadió la Carga N° 1 a un matraz de 5 litros, de 4 bocas equipado con una hoja de agitación de acero inoxidable accionada por motor, una columna compactada conectada a un condensador refrigerado con agua y una manta calefactora con un termómetro conectado a través de un dispositivo de control por retroalimentación de la temperatura. La mezcla de reacción se calentó a 195°C durante seis horas, tiempo durante el cual se retiraron por destilación 1,3 partes de agua. La mezcla se enfrió brevemente a 180°C; se añadió la Carga N° 2 y la mezcla se calentó de nuevo a 195°C durante cuatro horas. Después de este mantenimiento, se enfrió la reacción. Se añadió la Carga N° 3, se reemplazó la columna compactada con un Dean-Stark, y la mezcla se calentó a reflujo (190°C). El calentamiento continuó durante siete horas durante las que se retiró el agua adicional formando un azeótropo. Cuando el Valor de Acidez de la solución fue menos de 1,5, la mezcla se enfrió a 150°C y la resina se redujo con la Carga N° 4.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 293 079 T3

Ejemplo 2

El Polímero de Poliéster "B" se preparó del siguiente modo:

TABLA 2

Ingredientes	Carga N° 1	Partes en Peso
1,3-Butilenglicol		10,0
Etilenglicol		1,9
	Carga N° 2	
Ácido 1,4-Ciclohexanodicarboxílico		14,5
Ácido Isoftálico		6,0
Anhídrido Maleico		1,0
Óxido de Dibutilestaño		0,067
Metil Hidroquinona		0,0029
	Carga N° 3	
Xileno		1,5
	Carga N° 4	
Xileno		10,8

Se añadió la Carga N° 1 a un matraz de 5 litros, de 4 bocas equipado con una hoja de agitación de acero inoxidable accionada por motor, una columna compactada conectada a un condensador refrigerado con agua y una manta calefactora con un termómetro conectado a través de un dispositivo de control por retroalimentación de la temperatura. La mezcla de reacción se calentó a 125°C. Se añadió la Carga N° 2 a la mezcla y después se calentó a 155°C. Comenzó la destilación del agua y continuó durante 3,5 horas. La temperatura se aumentó a 175°C durante 90 minutos y después a 195°C durante cuatro horas. La temperatura de reacción se aumentó a 200°C durante 3,5 horas cuando la destilación del agua comenzó a ralentizarse significativamente. La mezcla de reacción se enfrió a 180°C, se reemplazó la columna compactada con un Dean-Stark y comenzó un rociado con nitrógeno. Se añadió la Carga N° 3 y la reacción se calentó a 195°C durante siete horas, momento en el cual el valor de acidez era menor de 2,0. La resina se enfrió a 80°C y después se redujo con la Carga N° 4.

Ejemplo 3

El Copolímero de Poliéster Acrílico "A" se preparó del siguiente modo:

ES 2 293 079 T3

TABLA 3

Ingredientes	Carga N° 1	Partes en Peso
Tolueno		12,9
SOLVESSO 150 ¹		11,0
	Carga N° 2	
Xileno		6,0
VAZO 67 ²		2,0
	Carga N° 3	
Butilacrilato		12,0
2-Hidroxietilmetacrilato		11,2
Ácido Metacrílico		1,0
Estireno		6,0
2-Etilhexilacrilato		4,0
Metilmetacrilato		5,8
Poliéster A del Ejemplo 1		135,3
	Carga N° 4	
VAZO 67		0,1
Xileno		0,4
	Carga N° 5	
SOLVESSO 150		17,9

¹ Mezcla de hidrocarburo aromático que hierve a 150°C usada como disolvente, de Exxon Chemical America.

² Azobis 2,2'-(2-metilbutironitrilo), de E.I. duPont de Nemours & Co., Inc.

Se añadió la Carga N° 1 a un matraz de 3 litros, de 4 bocas equipado con una hoja de agitación de acero inoxidable accionada por motor, un condensador refrigerado con agua y una manta calefactora con un termómetro conectado a través de un dispositivo de control por retroalimentación de la temperatura. Los contenidos del matraz se calentaron a reflujo (128°C). Comenzó la adición de la Carga N° 2 (en 190 minutos) seguido de la adición de la Carga N° 3 (en 180 minutos) cinco minutos después. Durante los suministros, se elevó gradualmente la temperatura de reflujo a 138°C. Después de que se completaran las adiciones, la reacción se mantuvo a 138°C durante una hora. Se añadió la Carga N° 4 en 10 minutos y la mezcla se mantuvo a 138°C durante una hora adicional. La resina se redujo con la Carga N° 5.

ES 2 293 079 T3

Ejemplo 4

El Copolímero de Poliéster Acrílico "B" se preparó del siguiente modo:

TABLA 4

Ingredientes	Carga N° 1	Partes en Peso
SOLVESSO 150		8,0
	<u>Carga N° 2</u>	
SOLVESSO 150		6,3
Peróxido de Di- <i>t</i> -Butilo		1,0
	<u>Carga N° 3</u>	
Butilacrilato		12,0
Ácido Metacrílico		1,0
Estireno		2,0
2-Etilhexilacrilato		5,0
Poliéster B		67,3 (46,8 sólido)
	<u>Carga N° 4</u>	
SOLVESSO 150		0,45
Peróxido de Di- <i>t</i> -Butilo		0,026
	<u>Carga N° 5</u>	
SOLVESSO 150		0,45
Peróxido de Di- <i>t</i> -Butilo		0,026
	<u>Carga N° 6</u>	
SOLVESSO 150		0,45
Peróxido de Di- <i>t</i> -Butilo		0,026
	<u>Carga N° 7</u>	
SOLVESSO 150		0,45
Peróxido de Di- <i>t</i> -Butilo		0,026
	<u>Carga N° 8</u>	
Xileno		8,7

Se añadió la Carga N° 1 a un matraz de 2 litros, de 4 bocas equipado con una hoja de agitación de acero inoxidable accionada por motor, un condensador refrigerado con agua y una manta calefactora con un termómetro conectado a través de un dispositivo de control por retroalimentación de la temperatura. Los contenidos del matraz se calentaron a reflujo (150°C). La adición de las Cargas N° 2 y N° 3 comenzó simultáneamente y continuó durante tres horas. Después de que se completaran las adiciones, la reacción se mantuvo a 150°C durante 30 minutos. Después se añadieron las Cargas N° 4, 5, 6 y 7 a la mezcla en aumentos de 30 minutos. Después de que se añadiera la Carga N° 7, la mezcla se mantuvo durante 30 minutos adicionales, se enfrió a 130°C y se añadió la Carga N° 8.

ES 2 293 079 T3

Ejemplo 5

El Copolímero de Poliéster Acrílico "C" se preparó del siguiente modo:

TABLA 5

Ingredientes	Carga N° 1	Partes en Peso
SOLVESSO 150		10,1
Tolueno		10,1
	<u>Carga N° 2</u>	
Xileno		3,1
VAZO 67		2,0
	<u>Carga N° 3</u>	
Butilacrilato		12,0
Ácido Metacrílico		1,0
Estireno		6,0
2-Etilhexilacrilato		4,0
2-Hidroxietilacrilato		11,2
Metilmetacrilato		5,8
Poliéster B		14,4 (10,0 sólido)
	<u>Carga N° 4</u>	
Xileno		0,31
VAZO 67		0,10
	<u>Carga N° 5</u>	
Xileno		6,7

Se añadió la Carga N° 1 a un matraz de 2 litros, de 4 bocas equipado con una hoja de agitación de acero inoxidable accionada por motor, un condensador refrigerado con agua y una manta calefactora con un termómetro conectado a través de un dispositivo de control por retroalimentación de la temperatura. Los contenidos del matraz se calentaron a 128°C. La adición de la Carga N° 2 (en 190 minutos) vino seguida de la Carga N° 3 (en 180 minutos) cinco minutos después. Después de que se completaran las adiciones, la reacción se mantuvo a 150°C durante 30 minutos. Durante las adiciones, se aumentó gradualmente la temperatura de reflujo a 138°C. Después de que se completaran las adiciones, la reacción se mantuvo a 138°C durante 90 minutos. Después se añadió la Carga N° 4 en 10 minutos seguido de un mantenimiento de una hora a 138°C. La resina después se redujo con la Carga N° 5 y después se enfrió.

Ejemplo 6

Se prepararon tres muestras diferentes cargando los copolímeros A, B, y C, preparados como se ha descrito en los Ejemplos 3, 4 y 5 respectivamente, en recipientes individuales y mezclando los siguientes ingredientes en el orden mostrado en condiciones ambientales hasta que estuvieron homogéneas.

ES 2 293 079 T3

TABLA 6

Ingrediente	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Copolímero A	65,9 gramos	0	0
Copolímero B	0	65,9 gramos	0
Copolímero C	0	0	65,9 gramos
Reticulante fenólico ³	2,8	2,8	2,8
Reticulante fenólico ⁴	8,3	8,3	8,3
Catalizador ⁵	1,1	1,1	1,1
Dispersión de cera ⁶	3,3	3,3	3,3
Disolvente ⁷	9,3	9,3	9,3
Disolvente ⁸	9,3	9,3	9,3
Total	100	100	100

³ Resina de fenol-cresol-formaldehído modificada GPRI 7590, de Georgia Pacific.

⁴ Resina de fenol-formaldehído de *para-t*-butilo HARZ 6572 LB, de Bakelite.

⁵ Solución ADDITOL XK-406 de una resina de cresol-formaldehído y ácido fosfórico, de Solutia.

⁶ Solución Luba-Print P1 de cera lanolina, de L.P. Bader & Co. GmbH.

⁷ Acetato DOWANOL PM, monometiléter de acetato de propilenglicol, de Dow Chemical.

⁸ SOLVESSO 150.

Los revestimientos se prepararon echando las Muestras 1-3 y un recubrimiento epoxi disponible en el mercado para latas para alimentos (Eurogold XF 12040, de PPG Industries, Inc.) sobre láminas de acero metalizado con estaño (E.T.P.) con una vara de alambre enrollado N° 12. Los revestimientos se cocieron durante 10,5 minutos a 204,44°C (400°F). Los pesos de los revestimientos en secado eran 0,62 mg/m² (4,0 mg/sq.in.).

Las láminas revestidas se evaluaron para la flexibilidad torsionando y presionando cuñas (5,08 por 11,43 cm [2,0 pulgadas por 4,5 pulgadas]), presionado 300 extremos de latas para alimentos, y embutiendo copas a profundidades de 18 mm y 26 mm con una o dos fases de embutido, respectivamente. Para torsionar cuñas y embutir copas, se determinó el porcentaje de revestimiento que permanecía sin roturas a lo largo del radio de torsión (para torsiones en cuña) y a lo largo de las longitudes de embutido (para copas). Para los 300 extremos presionados, se determinó la corriente medida (en mA) usando un clasificador de esmalte WACO (obtenido de Wilkens-Anderson Company) en modo de 4 segundos usando una solución de electrolito de 7,0 gramos de ferrocianurato potásico, 5,4 gramos de cloruro sódico, 0,5 gramos de sulfosuccinato sódico, y 1.000 gramos de agua. Las propiedades de resistencia de los extremos presionados revestidos y los copas embutidos se evaluaron procesándolos (esterilizándolos en autoclave) en tres compuestos de simulación de alimento y midiendo su capacidad de resistir la corriente (extremos presionados) y las roturas (copas embutidos) después de una hora en un esterilizador en condiciones de 130°C/0,21 MPa (266°F/30 psi). Los tres productos de simulación eran agua corriente, una solución al 1% en peso de cloruro sódico en agua corriente, y una solución al 1% en peso de ácido láctico en agua corriente. Todos estos resultados se presentan en la Tabla 7.

ES 2 293 079 T3

TABLA 7

	Epoxi Comercial	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Ensayos de Flexibilidad.				
1. Torsión en Cuña (% sin roturas)	86%	93%	92%	73%
2. Clasificador de esmalte de 300 extremos (mA)	2 mA	2 mA	7 mA	20 mA
3. Copa embutida de 18 mm (% sin roturas)	100%	100%	100%	100%
4. Copa embutida de 26 mm (% sin roturas)	100%	100%	100%	100%
Ensayos de Resistencia. (60 min. a 130°C)				
1. Cambio en el clasificador de esmalte en de 300 extremos ensayados en:				
a. agua	1 mA	1 mA	6 mA	>200 mA
b. sal al 1% (ac.)	2 mA	2 mA	7 mA	>200 mA
c. ácido láctico al 1% (ac.)	2 mA	2 mA	20 mA	>200 mA
2. Copa embutida de 18 mm (% sin roturas) ensayado en:				
a. agua	100%	100%	100%	100%
b. sal al 1% (ac.)	100%	100%	100%	100%
c. ácido láctico al 1% (ac.)	100%	100%	100%	100%
3. Copa embutida de 26 mm (% sin roturas) ensayado en:				
a. agua	31%	100%	100%	19%
b. sal al 1% (ac.)	38%	58%	100%	23%
c. ácido láctico al 1% (ac.)	46%	38%	100%	19%

Como puede observarse a partir de la Tabla 7, la Muestra 1 tenía mejores resultados que un recubrimiento actual de lata para alimentos que contiene epoxi. La Muestra 2 también tuvo muy buenos resultados, especialmente resistencia a ácido. Tanto la Muestra 1 como la 2 tenían proporciones de poliéster a compuesto acrílico de aproximadamente 70:30. La Muestra 3, que tenía una proporción de poliéster a compuesto acrílico de 20:80 demuestra que puede perderse algo de flexibilidad con niveles inferiores de poliéster.

Aunque se han descrito anteriormente realizaciones particulares de esta invención a objeto de ilustración, será evidente para los especialistas en la técnica que pueden hacerse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin alejarse de la invención definida en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición adecuada para revestir latas para alimentos que comprende:

5 (a) un poliéster;

(b) un copolímero acrílico;

10 (c) un reticulante; y

(d) un disolvente,

15 en la que el poliéster y el copolímero acrílico se han mezclado juntos o se han injertado juntos usando un iniciador de radical libre convencional,

pero cuando el poliéster y el copolímero acrílico se han mezclado juntos, el copolímero acrílico no tiene grupos glucídico colgantes cuando el poliéster está terminado en ácido y el copolímero acrílico no tiene grupos hidroxilo colgantes cuando el poliéster está terminado en hidroxilo y el poliéster tiene un valor de acidez de menos de 10.

20 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el copolímero acrílico comprende funcionalidad acrilamida.

3. La composición de la reivindicación 2, en la que la funcionalidad acrilamida deriva de *N*-(*N*-butoximetil)acrilamida.

25 4. La composición de la reivindicación 1, en la que el peso molecular promedio en peso del copolímero acrílico está dentro de 1.000 del peso molecular promedio en peso del poliéster.

30 5. La composición de la reivindicación 1, en la que el disolvente es un xileno, un monometilacetato de propilenglicol, o un éster dibásico.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliéster y el copolímero acrílico están injertados juntos.

7. La composición de la reivindicación 6, en la que el copolímero acrílico está injertado en el poliéster.

35 8. La composición de la reivindicación 6, en la que el poliéster está injertado en el copolímero acrílico.

9. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliéster está insaturado.

40 10. La composición de la reivindicación 9, en la que el poliéster comprende ácido o anhídrido maleico y el copolímero acrílico comprende estireno.

11. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliéster tiene un valor hidroxilo de 0 a 200, preferiblemente de 30 a 70.

45 12. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliéster tiene un valor de acidez de menos de 10, preferiblemente menos de 5.

50 13. La composición de la reivindicación 6, en la que el copolímero injertado tiene un peso molecular promedio en peso de 3.000 a 250.000, preferiblemente de 30.000 a 50.000.

14. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, en la que el poliéster comprende el producto de reacción de butanodiol, etilenglicol, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido isoftálico y ácido y/o anhídrido maleico.

55 15. La composición de cualquiera de la reivindicación 7 y reivindicación 14, en cuanto a la reivindicación 14 depende de la reivindicación 7, en la que el copolímero acrílico comprende estireno, butilacrilato, etilhexilacrilato y ácido metacrílico.

60 16. La composición de cualquiera de la reivindicación 8 y reivindicación 14, en cuanto a la reivindicación 14 depende de la reivindicación 8, en la que el copolímero acrílico comprende ácido y/o anhídrido maleico.

17. La composición de la reivindicación 1, en la que la proporción ponderal de a:b es 95:5 a 20:80, preferiblemente 70:30.

65 18. La composición de la reivindicación 1, en la que el reticulante es melanina o deriva de la misma.

19. La composición de la reivindicación 1, en la que el reticulante es o se deriva de, un resol o novolaca que no contiene bisfenol A.

ES 2 293 079 T3

20. La composición de cualquiera de la reivindicación 1 y reivindicación 7, en la que la composición está sustancialmente libre de epoxi.

21. Un procedimiento para revestir una lata para alimentos que comprende aplicar a la lata una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-20.

22. Una lata para alimentos que tiene un revestimiento en una superficie de la misma, en la que dicho revestimiento comprende una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-20.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65