

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 019 032**

51 Int. Cl.:

B65D 81/24 (2006.01)
C07B 63/04 (2006.01)
A23L 3/3508 (2006.01)
A23L 3/3517 (2006.01)
C07C 68/08 (2006.01)
A23L 2/44 (2006.01)
B65D 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2018 PCT/EP2018/081591**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2019 WO19097005**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2018 E 18803425 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2025 EP 3713848**

54 Título: **Recipiente de aluminio que contiene diéster de ácido dicarbónico**

30 Prioridad:

20.11.2017 EP 17202540

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.05.2025

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.00%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**SCHÖBBEN, KARL-JOACHIM;
HOFMANN, CHRISTOPH;
TAUPP, MARCUS y
VOGL, ERASMUS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 3 019 032 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

Recipiente de aluminio que contiene diéster de ácido dicarbónico

- 5 La invención se refiere a recipientes de aluminio que contienen diéster de ácido dicarbónico y a un procedimiento para la producción de los diésteres de ácido dicarbónico envasados.

10 Los diésteres de ácido dicarbónico, en particular dicarbonato de dimetilo y dicarbonato de dietilo, se utilizan en la industria de las bebidas para la esterilización en frío de bebidas de zumos de fruta sin alcohol carbonatadas o no carbonatadas, zumos de fruta, vinos, vinos sin alcohol, sidras, té helados y otras bebidas. Esta tecnología de la estabilización de bebidas tiene una serie de ventajas. La ventaja sobresaliente se basa, a este respecto, en el hecho de que el sabor y el color no se ven influenciados, en contraste con el llenado caliente. También con respecto a materiales conservantes persistentes, tales como benzoato sódico o ácido benzoico o sorbato de potasio o el ácido sórbico, existe la ventaja en particular en la ausencia de cualquier deterioro del gusto. En comparación con un llenado aséptico en frío, especialmente los costes de inversión muy esencialmente menores en la técnica de instalaciones se conocen como ventaja en el caso de la utilización de diésteres de ácido dicarbónico.

15 Otras aplicaciones de diésteres de ácido dicarbónico, tales como por ejemplo la inactividad de enzimas o el uso en bacterias, se describen también.

20 La clase de sustancia de los diésteres de ácido dicarbónico tiene la propiedad especial de hidrolizarse en los alcoholes y el dióxido de carbono derivados en contacto con las bebidas correspondientes. Son ejemplos típicos de diésteres de ácido dicarbónico el dicarbonato de dimetilo, dicarbonato de dietilo, dicarbonato de di-iso-propilo, dicarbonato de di-n-propilo o dicarbonato de di-terc.-butilo.

25 En función de la temperatura de las bebidas durante la aplicación, la sustancia realmente activa ya no está presente en la bebida después de un tiempo relativamente corto. En las temperaturas habituales entre 5 y 20 °C este es el caso después de algunas horas. No obstante, la hidrólisis se inicia también ya mediante menores cantidades de agua.

30 La descomposición de los diésteres de ácido dicarbónico no se limita a la hidrólisis, sino que también tiene lugar una degradación mediante una decarboxilización espontánea. A este respecto, se origina dióxido de carbono y carbonato de dialquilo. Dado que la estabilidad de dicarbonato de dimetilo es en general baja y en principio existe una tendencia a la hidrólisis y decarboxilización, se han descrito métodos para la estabilización en la producción, el almacenamiento y el transporte de diésteres de ácido dicarbónico. A pesar de los métodos descritos, el almacenamiento y el transporte representan un problema no resuelto, ya que la descomposición incontrolada e intempestiva conduce a la destrucción prematura de los diésteres de ácido dicarbónico y a una acumulación de presión dentro de los contenedores. Esto puede conducir, a su vez, a riesgos en la manipulación de tales recipientes que se encuentran en la descomposición.

35 Habitualmente, los diésteres de ácido dicarbónico según el estado de la técnica se introducen en contenedores de vidrio y se transportan en recipientes de vidrio. La estabilidad de los diésteres de ácido dicarbónico en recipientes de vidrio es satisfactoria, aunque representa en el uso técnico a menudo una limitación. Los tiempos de conservación típicos ascienden, por ejemplo, para dicarbonato de dimetilo para el uso de alimentos a como máximo 12 meses. Una prolongación de los tiempos de almacenamiento sería deseable. Además, el uso de materiales líquidos en vidrio siempre es problemático, dado que el vidrio se rompe ligeramente y en el caso de rotura del vidrio no puede impedirse una salida del líquido. Por esta razón, se usan recipientes de vidrio revestidos con polímero parcialmente sobre el lado exterior, que no obstante son caros en la fabricación. Además, se transporta según el estado de la técnica el recipiente de vidrio en un embalaje exterior de poliestireno, lo que sin embargo es también tanto relativamente caro como engorroso.

40 A pesar de estas medidas, debe manipularse siempre con mucho cuidado para evitar la rotura del vidrio, lo que representa una gran desventaja.

45 Adicionalmente, el vidrio es problemático para el almacenamiento de productos químicos que pueden liberar gases, dado que mediante la sobrepresión en los recipientes de vidrio puede hacerse que estallen y las astillas de vidrio volantes pueden entonces representar un riesgo adicional para la seguridad de los empleados. La capa exterior polimérica de los contenedores de vidrio también puede ser atacada por el calor o la acción mecánica.

50 Como material de envasado adicional para materiales de todo tipo se conocen, además del vidrio, también recipientes de metal. Desafortunadamente, los dicarbonatos de dialquilo se descomponen de manera relativamente rápida en todos los recipientes de metal conocidos. Debido a su peso y resistencia a la corrosión bajos se conocen en el ámbito de la alimentación especialmente recipientes de aluminio. Para mejorar la resistencia con respecto a alimentos se describió una serie de recipientes de aluminio revestidos.

55 Por el documento US-B2-8142858 se conocen, por ejemplo, recipientes de metal de aluminio que están revestidos con resinas epóxicas o presentan un sistema multicapa de resinas de poliéster, cloruro de polivinilo y resinas de polimetacrilato. Estos contenedores revestidos de manera múltiple son adecuados para el transporte y la conservación

de alimentos y bebidas.

Por el documento US-B2-6008273 se sabe que las resinas epóxicas o resinas de fenol pueden ser usadas para la formación de capas resistentes al agua sobre botellas de metal, en particular también botellas de aluminio.

5 Por el documento US-B-8001961 se conocen botellas de aluminio que se pueden revestir con resinas epóxicas fenólicas y después usarse para el transporte y el almacenamiento de anestésicos gaseosos sensibles a la luz.

10 Por el documento DE-A-19912794 se conocen botellas de aluminio que están revestidas con mezclas de resinas de poliéster y resinas resol y están esencialmente libres de éteres diglicídicos del bisfenol A. Estas botellas se proporcionan para el llenado con alimentos y bebidas.

15 El documento US-A-3936269 describe el llenado de dicarbonato de dimetilo en botellas, recipientes y latas con el fin de conservar las bebidas y los productos alimenticios contenidos en los mismos.

Por el documento US-A-3186906 se conoce que objetos no perecederos, tal como recipientes de aluminio, también pueden esterilizarse con dicarbonato de dimetilo y reutilizarse.

20 El documento CN-U-204368790 describe un depósito de ácido de batería, en donde el ácido de batería está compuesto de LiPF_6 y otras sustancias, una de las cuales podría ser carbonato de dimetilo.

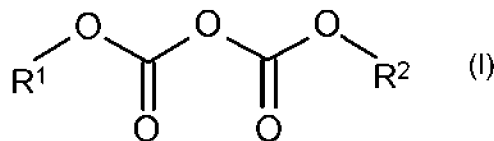
25 El documento DE-A-102007045958 describe un procedimiento para la producción de bebidas estabilizadas microbiológicamente en el que se añade a la bebida un dicarbonato de dialquilo en forma de una solución acuosa y/u orgánica. Se conocieron también procedimientos para el tratamiento de los diésteres de ácido dicarbónico, que deben mejorar las propiedades de transporte y de almacenamiento. Así, se propone, por ejemplo, en el documento US-A-3936269 un procedimiento en el que se transporta y almacena dicarbonato de dimetilo en estado congelado y se vuelve a descongelar para el uso. En el estado congelado, el dicarbonato de dimetilo es mucho más estable y almacenable, pero la manipulación es mucho más compleja desde el punto de vista técnico y, por tanto, está asociada a altos costes y no se aplica en la práctica.

30 En los sistemas de transporte y de almacenamiento existentes, la estabilidad de diésteres de ácido dicarbónico no se puede garantizar suficientemente.

35 Por tanto, existía el objetivo de encontrar nuevos recipientes de transporte para diésteres de ácido dicarbónico con los que puedan superarse las desventajas del estado de la técnica.

40 De manera sorprendente, ahora se ha descubierto que los diésteres de ácido dicarbónico se pueden almacenar y transportar esencialmente sin descomposición en recipientes de aluminio que están equipados con revestimientos poliméricos en su lado interior.

Por tanto, el objeto de la invención es un recipiente de aluminio que contiene producto de llenado, comprendiendo el producto de llenado al menos un compuesto de la fórmula (I)



45 en la que R^1 y R^2 independientemente entre sí se refieren a alquilo C_1 - C_5 de cadena lineal o ramificado, y el recipiente de aluminio está revestido con al menos un polímero, al menos sobre el lado interior, en donde este polímero es poliéster. De manera muy especialmente preferente, R^1 y R^2 independientemente entre sí se refieren a metilo o etilo.

50 Son aún más preferentes los compuestos de la fórmula (I) dicarbonato de dimetilo o dicarbonato de dietilo o mezclas de los mismos.

55 El producto de llenado representa en general compuestos de la fórmula (I) o mezclas de los compuestos de la fórmula (I). El producto de llenado puede contener, asimismo, otros aditivos, tales como por ejemplo sales inorgánicas u orgánicas de metales alcalinos o alcalinotérreos, agentes de secado, tales como por ejemplo cloruro de calcio o gel de silicio o removedor de oxígeno, tales como por ejemplo sulfitos o fosfatos. Preferentemente, el producto de llenado no contiene aditivos adicionales. La expresión producto de llenado comprende los compuestos que se van a transportar o/y que se van a almacenar. La expresión producto de llenado no comprende con preferencia los gases

de protección o aire, que están contenidos dado el caso adicionalmente en el recipiente de aluminio. Preferentemente están contenidos los compuestos de la fórmula (I) o las mezclas de los compuestos de la fórmula (I) en una cantidad del 90 al 100 % con respecto a la cantidad total del producto de llenado en el recipiente de aluminio. De manera especialmente preferente están contenidos los compuestos de la fórmula (I) o las mezclas de los compuestos de la fórmula (I) en una cantidad del 95 al 100 %, de manera muy especialmente preferente en una cantidad del 98 al 100 % con respecto a la cantidad total del producto de llenado, en el recipiente de aluminio. De manera aún más preferente están presentes los compuestos de la fórmula (I) en una cantidad del 99 al 100 % con respecto a la cantidad total del producto de llenado, en el recipiente de aluminio.

10 Como recipiente de aluminio en el sentido de la invención se entienden todos los recipientes que presentan al menos sobre el lado interior una capa de aluminio, que se puede revestir con el polímero. Con lado interior en el sentido de la invención se entiende el lado del recipiente de aluminio que está en contacto a través del revestimiento de polímero con el producto de llenado. El lado exterior del recipiente se puede componer también de otro metal, o una aleación o de plástico. El recipiente de aluminio se compone con preferencia por completo de aluminio y posee un revestimiento de polímero sobre el lado interior. Con preferencia, el aluminio, que está revestido con el polímero, tiene una pureza > 99 %.

El recipiente de aluminio está revestido con al menos un polímero, al menos sobre el lado interior, en donde este polímero es poliéster. El recipiente de aluminio puede estar revestido con otros polímeros.

20 En el caso de los polímeros en el sentido de la invención se trata preferentemente de poliésteres, fenoplastos, resinas acrílicas, aminoplastos o resinas epoxídicas, que se pueden usar también como mezclas.

25 Son adecuados distintos poliésteres disponibles comercialmente para el uso en la presente invención. Con preferencia, como poliésteres se usan poliéster VITE® (por ejemplo poliéster saturados VITE® PE-100 y PE-200 que se pueden obtener de Goodyear Tire and Rubber Co., Akron, Ohio), poliéster URALAC® (por ejemplo URALAC® ZW5000SH, URALAC® SN978, URALAC® SN908 que se pueden obtener de Royal DSM N.V.) y poliéster Dynapol® (por ejemplo Dynapol® LH and L, resinas de poliéster saturadas, que se pueden obtener de Evonik Industries AG, Marl). De manera especialmente preferente se usa URALAC® XP 8481 SN (Royal DSM N.V.) como poliéster.

30 Con preferencia, el poliéster presenta un peso molecular medio (MW) de 500 a aproximadamente 10.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 1000 a 7500 g/mol. La temperatura de transición vítrea (T_g) del poliéster es con preferencia mayor o igual que 50 °C, de manera especialmente preferente mayor o igual que 60 °C. Con preferencia, la temperatura de transición vítrea del poliéster es menor o igual que 100 °C.

35 El término poliéster comprende poliésteres que se pueden producir a partir de los mismos o distintos monómeros, es decir, diferentes monómeros mezclados. El poliéster se produce típicamente a partir de ácidos policarboxílicos o anhídridos o mezclas de los mismos y polioles. La producción del poliéster se efectúa según procedimientos conocidos de condensación o esterificación, tal como se describen por ejemplo en Zeno Wieks, Jr., Frank N. Jones y S. Peter Pappas, Organic Coatings: Wissenschaft y Technologie, vol. 1, pág. 122-132 (John Wiley and Sons: Nueva York, 1992).

45 Preferentemente se usan como ácidos policarboxílicos para la producción de los poliésteres ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido 5-terc.-butil-isoftálico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido cloréndico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, ácido tereftálico, ácido metiltetrahydroftálico, ácido metilhexahydroftálico, ácido tetrahydroftálico, ácido dodecanodioico, ácido azelaico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido piromelítico y ácidos grasos dímeros, ácido ciclohexanodicarboxílico, tal como en particular ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, ácido glutárico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido 2-hidroxi-propónico y 2-hidroxi-butírico y mezclas de los mismos. De manera especialmente preferente se usan ácidos dicarboxílicos, tales como en particular ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido metiltetrahydroftálico, ácido metilhexahydroftálico, ácido tetrahydroftálico, ácido dodecanodioico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido piromelítico y ácidos grasos dímeros.

55 Preferentemente se usan como anhídridos el anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahydroftálico, anhídrido de ácido hexahydroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahydroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico así como los anhídridos de ácido, de los ácidos policarboxílicos usados preferentemente y sus ésteres de alquilo inferiores, tales como en particular sus ésteres de metilo. Preferentemente se usan como ésteres de alquilo inferiores de los ácidos policarboxílicos los ésteres de dimetilo de ácido tereftálico, ésteres de dimetilo de ácido succínico y ésteres de dimetilo de ácido adípico.

60 Como polioles se pueden usar con preferencia etilenglicol, propilenglicol 1,2-y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butiletilpropanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, ciclohexanodimetanol, triciclohexanodimetanol, glicerol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, pentaeritritol, trimetiloletano, trimetilopropano, 1,4-bencildimetanol y -etanol, 2,4-dimetil-2-etilhexano-1,3-diol, un polietileno o polipropilenglicol con un peso molecular medio (Mw) menor o igual que 500 g/mol, isopropilideno-bis (p-fenileno-

oxipropanol-2) y mezclas de los mismos. Como polioles se usan de manera especialmente preferente dioles. Son dioles preferentes etilenglicol, propilenglicol dietilenglicol, neopentilglicol y mezclas de los mismos.

5 De manera especialmente preferente se usan trimetilolpropano, neopentilglicol, triclododecanedimetanol o 1,4-butanodiol o mezclas de los mismos como polioles.

10 Con preferencia, el poliéster usado presenta grupos hidroxilo o carboxilo como funcionalidades finales. De manera especialmente preferente, el poliéster usado presenta grupos hidroxilo como funcionalidades finales. Esto se consigue habitualmente mediante el uso de una cantidad excesiva de polioles durante la reacción de esterificación.

15 Como polímeros en el sentido de la invención se pueden usar también fenoplastos. El término fenoplastos comprende fenoplastos que se produjeron a partir de los mismos o distintos monómeros, es decir, diferentes monómeros mezclados. Como fenoplastos se usan los productos de condensación de aldehídos con fenoles. Con preferencia, como aldehídos se usan formaldehído y acetaldehído. Son preferentes como fenoles el xilenol, cresol, p-fenilfenol, p-*terc.*-butilfenol, p-*terc.*-amilfenol y ciclopentilfenol. Con preferencia, los fenoplastos que se pueden usar contienen al menos dos o más grupos hidroxilo reactivos como grupos funcionales para que se puedan reticular los fenoplastos con los poliésteres. Con preferencia, los fenoplastos están esencialmente libres de bisfenol A (BPA), bisfenol F (BPF), éter de bisfenol-A-diglicidilo (éter de 2,2'-bis(4-hidroxifenil)propano-bis(2,3-epoxipropilo) (BADGE) y éter de bisfenol-F-diglicidilo (BFDGE).

20 En el sentido de la invención, la expresión "esencialmente libre de" significa que el contenido de los compuestos mencionados es < 5 ppm.

25 De manera especialmente preferente, como fenoplastos se usan fenoplastos eterificados con butanol.

30 Con preferencia, como fenoplastos se usan fenoplastos disponibles en el mercado tal como en particular DUREZ® y VARCUM™ de DUREZ Corp. ((Dallas, Tex.) o Reichhold Chemical AG (Austria); (CO) POLYMEROX™ de Monsanto Chemical Co. (St. Louis, MO); Arofone™ y Arotap™ de Ashland Chemical Co. (Dublín, Ohio); y BAKELITE® de Bakelite A. G. (Iserlohn, Alemania) o Phenodur® PR 899, o Phenodur® PR515 o Phenodur® PR516 (Allnex GmbH) o mezclas de estos fenoplastos.

De manera especialmente preferente se usan como fenoplastos BAKELITE PF 6470 LB®, Bakelit 9989LB®, VARCUM 2227 B55®, Phenodur® PR 899, Phenodur® PR515 o Phenodur® PR516 o mezclas de estos fenoplastos.

35 Como polímeros adicionales en el sentido de la invención se pueden usar también resinas epoxídicas. Con preferencia se usan como resinas epoxídicas los productos de reacción de la reacción de fenoles con epóxidos. De manera especialmente preferente se usan las resinas epoxídicas de la reacción de bisfenol A, bisfenol F, fenol, butilfenol, xilenol- y cresol con epiclorhidrina. De manera aún más preferente se usan como resinas epoxídicas Epikote® 828 de la empresa Hexion GmbH, Alemania.

40 Como polímeros adicionales se pueden usar también poliacrilatos. Los poliacrilatos en el sentido de la invención se deben entender con preferencia polimetacrilatos o poliacrilatos del ácido acrílico. Con preferencia, estos poliacrilatos contienen grupos funcionales, tales como con preferencia carboxilo, hidroxilo o grupos oxirano. De manera aún más preferente, los poliacrilatos contienen al menos un grupo carboxilo o un grupo oxirano-funcional, dado el caso en combinación con uno o varios grupos hidroxilo.

45 En una forma de realización preferente de la invención se usan poliacrilatos con un peso molecular medio (MW) de 1.000 a 50.000 g/mol, preferentemente de 2.000 a 25.000 g/mol y de manera especialmente preferente de 5.000 a 10.000 g/mol. La temperatura de transición vítrea de los poliacrilatos se sitúa con preferencia en el intervalo de -24 °C a 105 °C y de manera más preferente en el intervalo de 50 °C a 90 °C.

50 Con preferencia, el poliacrilato es un copolímero de ácido metacrílico (MA) y ácido acrílico (AA) con metacrilato de etilo y metacrilato de butilo o un copolímero de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) con metacrilato de etilo o un copolímero de metacrilato de glicidílico (GMA) con metacrilato de etilo o un copolímero de metacrilato de glicidilo con metacrilato de hidroxipropilo y estireno.

El poliacrilato se produce según procedimientos de síntesis químicos conocidos, por ejemplo mediante polimerización de acrilmonómeros etilénicamente insaturados por medio de polimerización radical.

60 En otra forma de realización de la invención, los polímeros representan aminoplastos. Los aminoplastos incluyen los productos de condensación de aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído con compuestos, que contienen grupo amino o amido, tal como urea, melamina y benzoguanidina. Con preferencia se usan como aminoplastos aminoplastos con dos o más grupos amino como grupos funcionales.

65 Son aminoplastos adecuados con preferencia polímeros de benzoguanidina-formaldehído, polímeros de melamina-formaldehído, polímeros de melamina-formaldehído esterificados y polímeros de urea-formaldehído. Con preferencia

se usa como aminoplasto el polímero de melamina-formaldehído totalmente alquilado, que se puede obtener en el comercio de Cytec Industries (Cytec Industries GmbH, Neuss, Alemania) con el nombre comercial CYMEL® 303.

5 En una forma de realización adicional de la invención, los polímeros están reticulados. Se puede usar cualquier reticulante adecuado que contenga grupos hidroxilo, amino, vinilo o isocianato. En una forma de realización preferente de la invención, los polímeros, tal como en particular aminoplastos, fenoplastos o resinas epoxídicas, sirven como reticulantes.

10 En una forma de realización adicional de la invención se pueden reticular los polímeros asimismo mediante grupos isocianato. Con preferencia, como isocianatos se usan poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos, tales como con preferencia diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), bis[4-isocianatociclohexil]metano (TMXDI), diisocianato de tetrametileno-xilidina (H 12 MDI), isocianato de isopropenildimetilbencilo (TMI), dímeros o trímeros de los mismos y mezclas de los mismos. Son reticulantes de isocianato disponibles comercialmente adecuados con preferencia VESTANAT® B 1358 A, VESTANAT® EP B 1186 A, VESTANAT® EP B 1299 SV (Evonik Resource Efficiency GmbH, Marl, Alemania) y DESMODUR® BL 3175 (Bayer AG, Leverkusen, Alemania).

15 Los polímeros se pueden usar sin otros adyuvantes, en particular cuando los polímeros son líquidos a temperatura ambiente y bajo presión normal, o se mezclan con otros disolventes orgánicos, lubricantes, catalizadores, pigmentos y aditivos. En el marco de esta invención, se denominan composiciones poliméricas los polímeros en presencia o ausencia de otros disolventes orgánicos, lubricantes, catalizadores, pigmentos y aditivos. Son preferentes composiciones poliméricas que contienen polímeros en presencia de otros disolventes orgánicos, lubricantes, catalizadores, pigmentos y/o aditivos.

25 Como disolventes orgánicos, que son especialmente útiles como líquidos vehiculares para los polímeros, se usan con preferencia hidrocarburos alifáticos, tales como por ejemplo y con preferencia gasolina de solución, queroseno y nafta P; hidrocarburos aromáticos, tales como en particular benceno, tolueno, xileno o nafta disolvente 100, 150, 200 (Exxon Chemicals GmbH); alcoholes, tales como en particular etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol o iso-butanol; cetonas tales como en particular 2-butanona, ciclohexanona, metil-arilcetonas, etil-arilcetonas o metil-isoamil-cetonas; ésteres, tales como en particular acetato de etilo o acetato de butilo; glicoles, tales como en particular butilglicol, glicol éteres, tales como en particular metoxipropanol; glicol éteres, tales como en particular éter monoetilico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monobutilico de etilenglicol, éter monometilico de propilenglicol; glicol ésteres, tales como en particular acetato de butilglicol o acetato de metoxipropilo, o mezclas de los mismos. De manera especialmente preferente se usa nafta solvente 100, 150 o 200 o mezclas de las mismas. La nafta solvente se conoce también con el nombre comercial Solvesso™.

35 Se pueden usar catalizadores para aumentar la velocidad del endurecimiento o la reticulación.

40 Con preferencia, como catalizadores se usan compuestos de amonio cuaternarios, compuestos de fósforo, compuestos de estaño y de zinc, tales como con preferencia haluro de tetraalquilamonio, un yoduro o acetato de tetraalquilamonio o tetraarilfosfonio, octoato de estaño, octoato de zinc, trifenilfosfina o mezclas de los mismos.

45 De manera especialmente preferente, como catalizadores se usan soluciones de éster de ácido fosfórico, tales como con preferencia ADDITOL XK 406™ (Cytec Surface Specialties, Inc., West Paterson, NJ) o ácidos sulfónicos, tales como con preferencia CYCAT 600™ (Cytec Surface Specialties, Inc., West Paterson dodecilbenceno, NJ) o mercáptidos de estaño de mono y di-octilo, tales como con preferencia Tinstab OTS 17 MS™ (AKZO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, Ill.) o dilaurato de dibutilestaño, tal como con preferencia FASCAT™ (Atofina Chemicals, Inc., Filadelfia, PA) o mezclas de estos catalizadores.

50 En una forma de realización preferente se usa el catalizador en una cantidad del 0,05 % en peso al 5 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,1 al 1,5 % en peso con respecto al peso de la composición polimérica.

55 Las composiciones poliméricas pueden contener lubricantes. Con preferencia, como lubricantes se usan ceras alifáticas de cadena larga, tales como en particular ceras de carnauba (Luba-Print 887/dispersión de cera C, Munzing Chemie GmbH, Abstatt, Alemania) dispersiones de cera sintéticas, tales como con preferencia Lanco™ GLIDD 4518V (Lubrizol, Corp., Wickliffe, Ohio), Lanco™ Wax TF 1780 EF, Lanco™ Wax 1350 FF (Lubrizol, Corp., Wickliffe, Ohio), polietileno, polipropileno, lanolina, politetrafluoroetileno y mezclas de estos compuestos.

60 Se pueden añadir también pigmentos de la composición polimérica. Los pigmentos adecuados, como escamas de aluminio, dióxido de titanio y óxido de zinc se usan habitualmente para mejorar el aspecto de la capa de protección. Si se usan escamas de aluminio como pigmentos, estas se usan con preferencia en una cantidad del 2 % en peso al 15 % en peso y de manera especialmente preferente en una cantidad del 5 % en peso al 10 % en peso, con respecto al peso de la composición polimérica. Un pigmento como dióxido de titanio, se usa con preferencia en una cantidad del 35 % en peso al 50 % en peso y de manera aún más preferente en una cantidad del 40 % en peso al 45 % en peso, con respecto al peso de la composición polimérica. Si el óxido de zinc se usa como pigmento, está presente con preferencia en una cantidad del 0,5 al 30 % en peso, y de manera aún más preferente en una cantidad del 5 al 15 % en peso con respecto al peso de la composición polimérica.

ES 3 019 032 T3

De manera especialmente preferente, la cantidad de pigmentos en la composición polimérica es menor de 300 ppm. De manera muy especialmente preferente, la cantidad de pigmentos en la composición polimérica es menor de 50 ppm. De manera aún más preferente, la composición polimérica no contiene pigmentos.

5 De la respectiva aplicación depende que la composición polimérica pueda contener otros aditivos, tales como agua, tensioactivos, agentes dispersantes (con preferencia lecitina), antiespumantes (con preferencia polisiloxanos modificados), agentes espesantes (con preferencia metilcelulosa), o cargas, tales como con preferencia silicatos o hidróxidos de aluminio o de magnesio así como óxido de magnesio, óxido de calcio o negro de humo o mezclas de los mismos.

10 De manera especialmente preferente, la cantidad de cargas en la composición polimérica es menor que 300 ppm. De manera muy especialmente preferente, la cantidad de cargas en la composición polimérica es menor que 50 ppm. De manera aún más preferente, la composición polimérica no contiene cargas.

15 La composición polimérica se produce con preferencia mediante un mezclado sencillo del polímero y todos los constituyentes opcionales en cualquier orden deseado con una agitación suficiente. La mezcla resultante se mezcla con preferencia hasta que todos los constituyentes de la composición están mezclados esencialmente de manera homogénea. Con preferencia se produce la composición polimérica a temperaturas entre 10 °C y 50 °C.

20 La composición polimérica se aplica con preferencia en forma líquida como solución, suspensión o dispersión sobre la superficie de aluminio. Esto puede ocurrir por medio de cepillado, inmersión (*dipping*), rodaje o pulverización o por medio de procedimientos comparables. Preferentemente se aplica la suspensión mediante pulverización sobre la superficie de aluminio del recipiente.

25 Cuando se aplica como un revestimiento líquido, la composición polimérica presenta con preferencia un contenido de sólidos del 25 % en peso al 70 % en peso de material no volátil y de manera especialmente preferente del 30 % en peso al 50 % en peso de material no volátil.

30 En una forma de realización preferente, la composición polimérica contiene del 20 % en peso al 80 % en peso de poliéster y del 1 % en peso al 80 % en peso de disolventes orgánicos y menos del 1 % en peso de lubricantes y/o catalizadores.

35 En una forma de realización preferente adicional, la composición polimérica contiene del 20 % en peso al 75 % en peso de poliéster, del 10 % en peso al 79 % en peso de disolventes orgánicos y del 1 % en peso al 25 % en peso de otros polímeros, tales como en particular poliácridatos, resinas epoxídicas, fenoplastos o aminoplastos y menos del 1 % en peso de lubricantes y/o catalizadores.

40 En una forma de realización preferente adicional, la composición polimérica contiene del 20 % en peso al 75 % en peso de poliéster, del 10 % en peso al 79 % en peso de disolventes orgánicos y del 1 % en peso al 25 % en peso de fenoplastos y menos del 1 % en peso de lubricantes y/o catalizadores.

45 En una forma de realización preferente adicional, la composición polimérica contiene del 20 % en peso al 75 % en peso de poliéster, del 10 % en peso al 79 % en peso de disolventes orgánicos y del 0,9 % en peso al 25 % en peso de fenoplastos y del 0 al 2 % en peso de catalizadores y del 0,1 al 2 % en peso de lubricantes.

50 En una forma de realización preferente adicional, la composición polimérica contiene del 20 % en peso al 75 % en peso de poliéster, del 10 % en peso al 79 % en peso de disolventes orgánicos y del 0,9 % en peso al 25 % en peso de fenoplastos y del 0 al 2 % en peso de catalizadores y del 0,1 al 2 % en peso de lubricantes y menos de 5 ppm de cargas y/o pigmentos.

55 En una forma de realización preferente adicional, el poliéster se ha producido al menos a base de dianhídrido piromelítico, triciclododecanedimetanol y el reticulante isoforondiisocianato. Este poliéster y el reticulante está contenido en particular en los productos Goldlack 32S23MC y Goldlack BT651B de la empresa Valspar Corp. Minneapolis, MN, EE. UU. Los recipientes de aluminio que están revestidos con este barniz y en los que el producto de llenado está en contacto con el Goldlack 32S23MC o/y Goldlack BT651B, pueden limpiarse fácilmente con soluciones acuosas. El barniz se desprende en este proceso de limpieza de la superficie de aluminio.

60 El proceso de endurecimiento de la composición polimérica sobre la superficie se lleva a cabo con preferencia mediante calentamiento, con preferencia a una temperatura de 150 °C a 280 °C. La duración del calentamiento se sitúa con preferencia en de 1 min a 10 min.

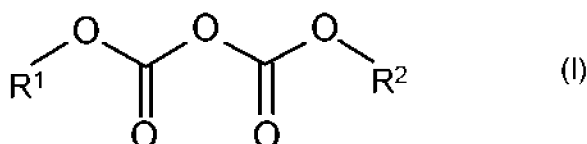
65 Las composiciones poliméricas se pueden aplicar según procedimientos conocidos para el experto en la materia, tales como por ejemplo mediante el denominado procedimiento de horneado de hojas por medio de revestimiento con rodillo, el procedimiento de recubrimiento con bobina o mediante revestimiento con cintas o también mediante procedimientos de pulverización a escala técnica sobre chapas de aluminio. La composición polimérica se endurece,

por tanto, mediante el efecto del calor, la radiación actínica, por ejemplo por medio de luz ultravioleta o infrarroja, mediante radiación electromagnética, por ejemplo el curado por haz de electrones o por medio de una combinación de estos procedimientos. Las chapas revestidas pueden conformarse, por tanto, hasta dar recipientes. No obstante, asimismo es posible y también preferente revestir los recipientes de aluminio acabados con la composición polimérica, con preferencia mediante pulverización. Con preferencia se endurece mediante calentamiento la composición polimérica sobre la superficie.

Los revestimientos de polímero formados sobre la superficie de aluminio tienen con preferencia un grosor de 1 a 50 μm . De manera especialmente preferente, los revestimientos de polímero tienen un grosor de 5 a 10 μm .

El marco de la invención abarca todas las definiciones de restos, parámetros y explicaciones anteriores expuestos a continuación o mencionados en intervalos preferentes entre sí, es decir, incluso entre los respectivos intervalos e intervalos preferentes en cualquier combinación.

La invención comprende asimismo un procedimiento para la producción del recipiente de aluminio que contiene producto de llenado de acuerdo con la invención descrito anteriormente, que contiene al menos un compuesto de la fórmula (I)



en la que R^1 y R^2 independientemente entre sí se refieren a alquilo C_1 - C_5 de cadena lineal o ramificado, en el que en una etapa a.) se reviste un recipiente de aluminio con una composición de polímero que contiene al menos un poliéster y esta capa se endurece en una etapa b.) y después en una etapa c.) se introduce el producto de llenado, dado el caso mediante gas de protección, en este recipiente de aluminio.

El producto de llenado se introduce con preferencia mediante una boquilla de llenado en el espacio interior del recipiente de aluminio. Preferentemente, este proceso de llenado se efectúa bajo gas de protección. Como gases de protección se consideran, por ejemplo, argón, helio o nitrógeno. Preferentemente, como gas de protección se usa nitrógeno. Tras el llenado se cierra la abertura con preferencia por una tapa de plástico, que se puede obtener por ejemplo de la empresa Bericap en Budenheim, Alemania. Las tapas de plástico pueden contener otros insertos, tales como por ejemplo arandelas de sellado a base de politetrafluoroetileno (PTFE). Un inserto de este tipo se puede obtener con la denominación "Plytrax 100" comercialmente de Norton Performance Plastic Corporation, Wayne, NJ, EE. UU. En este modelo, la capa de PTFE se fija en la tapa con ayuda de una espuma de polietileno en la tapa.

El almacenamiento y el transporte del producto de llenado se pueden efectuar en general a temperatura y presiones que resultan adecuadas para el experto en la materia. Preferentemente, el almacenamiento y el transporte se efectúan a temperaturas entre $-78\text{ }^\circ\text{C}$ y $+40\text{ }^\circ\text{C}$, de manera especialmente preferente a temperaturas entre $-38\text{ }^\circ\text{C}$ y $+38\text{ }^\circ\text{C}$ y de manera muy especialmente preferente a $-25\text{ }^\circ\text{C}$ y $+25\text{ }^\circ\text{C}$. Preferentemente, el almacenamiento y el transporte del producto de llenado se efectúan a presión atmosférica, es decir, no se predefine ninguna presión especial. El almacenamiento y el transporte del producto de llenado se pueden efectuar en presencia o ausencia de un gas de protección. Preferentemente, el almacenamiento y el transporte se efectúan con la presencia de un gas de protección. Con preferencia se emplea nitrógeno como gas de protección.

Mediante los recipientes de aluminio revestidos especiales, los compuestos de la fórmula (I) se pueden almacenar en una pureza de más del 97 % durante un periodo de tiempo de uno a tres años. De manera especialmente preferente, los compuestos de la fórmula (I) se pueden almacenar en una pureza de más del 98 % durante un periodo de tiempo de hasta 2 años. De manera muy especial, los compuestos de la fórmula (I) se pueden almacenar en una pureza de más del 99 % durante un periodo de tiempo de hasta 2 años.

El recipiente de aluminio que contiene producto de llenado se conecta con preferencia a sistemas de bomba de dosificación disponibles en el mercado. De este modo se posibilita dosificar el producto de llenado de manera sencilla en otros recipientes, que contienen con preferencia bebidas, o líneas de bebidas. Por tanto, la invención comprende, asimismo, el uso del recipiente de aluminio que contiene producto de llenado en sistemas de bombas de dosificación para el llenado y la dosificación en otros recipientes o líneas de bebidas.

Con el uso de acuerdo con la invención de los recipientes de aluminio se pueden transportar y almacenar los compuestos de la fórmula (I) sin descomposiciones esenciales. En los envases habituales hasta ahora, tales como por ejemplo contenedores de vidrio, que se emplean para el transporte, se debe constatar, en comparación a ello, una considerable degradación en el principio activo en poco tiempo. Dado que el peso de recipientes de aluminio es claramente menor en comparación con recipientes de vidrio, se pueden reducir los costes de transporte de los

compuestos de la fórmula (I) mediante el uso de acuerdo con la invención de los recipientes de aluminio. Además, los contenedores no se pueden deformar mediante el calor y protegen el contenido de manera segura contra el efecto de la luz. Los recipientes de aluminio usados de acuerdo con la invención también se pueden reciclar.

5 **Ejemplos**

Ejemplo 1

10 Producción del recipiente de aluminio revestido

Un barniz de resina de poliéster (Goldlack BT651B (empresa Valspar Corp.)) se aplicó mediante pulverización sobre la superficie de aluminio, en particular sobre la superficie dirigida hacia el producto de llenado. El recipiente se calentó después durante 10 min hasta 190 °C. Después se comprobó visualmente la uniformidad del revestimiento.

15 **Ejemplo 2**

Llenado del recipiente de aluminio con dicarbonato de dimetilo

20 Las botellas de aluminio revestidas del ejemplo 1 se llenan con dicarbonato de dimetilo y se cierran directamente por medio de una tapa de plástico de la empresa Bericap, Budenheim. Las tapas presentan una junta de politetrafluoroetileno (PTFE). La junta se puede obtener comercialmente con la denominación "Plytrax 100" y fue adquirida por Norton Performance Plastic Corporation, Wayne, NJ, EE. UU.

Ejemplo 3

25

Ensayos de estabilización de dicarbonato de dimetilo en distintos contenedores

30 Se introdujeron 3 kg de dicarbonato de dimetilo en distintos contenedores, enumerados en la tabla 1, que se pueden obtener comercialmente y producidos experimentalmente, después se cerraron y se colocaron para el almacenamiento en distintos armarios de temperatura. Las condiciones, es decir, la duración del almacenamiento y la temperatura de almacenamiento, a las que se almacenó el producto de llenado en los contenedores se pueden desprender de la tabla 1. La analítica se llevó a cabo por medio de cromatografía de gases; en este sentido, se determinó la cantidad presente de carbonato de dimetilo, que es un producto de descomposición de la descomposición térmica de dicarbonato de dimetilo. Si se encuentra una alta cantidad de carbonato de dimetilo, esta representa una baja estabilidad del dicarbonato de dimetilo.

35

Tabla 1

	Temperatura de almacenamiento [°C]	Contenido de carbonato de dimetilo [ppm]/después de X días de almacenamiento
Aluminio sin revestir (empresa Leicht y Appelt, Bad Gandersheim, Alemania)	20	6724 ppm / 35 días
Aluminio anodizado (empresa Leicht y Appelt, Bad Gandersheim, Alemania)	20	4462 ppm/ 35 días
Vidrio	20/40/20*	19591 ppm/168 días
Barniz de resina de poliéster revestido sobre aluminio con un contenido de pigmentos de menos de 300 ppm. (Goldlack BT651B (empresa Valspar Corp. AG, Grüningen, Suiza)	20/40/20*	120 ppm/ 365 días
Barniz de resina de poliéster revestido sobre aluminio con un contenido de pigmentos de menos de 300 ppm. (Goldlack 32S23MC (Valspar Corp. AG, Grüningen, Suiza)	20/40/20*	840 ppm/ 365 días

*5 semanas de almacenamiento a 20 °C, después 4 semanas a 40 °C, después almacenado adicionalmente a 20 °C

40 Como se puede desprender de la tabla 1, el dicarbonato de dimetilo, en un recipiente de aluminio revestido con barniz de poliéster, puede almacenarse durante claramente más tiempo, es decir, es más estable, que en recipientes de aluminio sin revestir o anodizados.

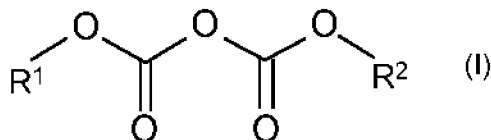
Resumen

45 La invención se refiere a recipientes de aluminio que contienen diéster de ácido dicarbónico y a un procedimiento para la producción de los diésteres de ácido dicarbónico envasados.

REIVINDICACIONES

1. Recipiente de aluminio que contiene producto de llenado, caracterizado por que el producto de llenado es al menos un compuesto de la fórmula (I)

5



en la que

10 R_1 y R_2 independientemente entre sí se refieren a alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$ de cadena lineal o ramificado, y el recipiente de aluminio está revestido con al menos un polímero, al menos sobre el lado interior, en donde este polímero es poliéster.

2. Recipiente de aluminio que contiene producto de llenado de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** los compuestos de la fórmula (I) son dicarbonato de dimetilo o dicarbonato de dietilo o mezclas de los mismos.

15

3. Recipiente de aluminio que contiene producto de llenado según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** los compuestos de la fórmula (I) están presentes en una cantidad del 90 % al 100 %, con preferencia en una cantidad del 95 % al 100 %, con respecto a la cantidad total del producto de llenado, como producto de llenado.

20

4. Recipiente de aluminio que contiene producto de llenado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la cantidad de cargas y/o pigmentos es menor o igual a 50 ppm en el revestimiento de polímero.

25

5. Recipiente de aluminio que contiene producto de llenado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el grosor de la capa polimérica asciende a de 5 a 10 μm .

6. Recipiente de aluminio que contiene producto de llenado según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el polímero es un poliéster con un peso molecular medio (MW) de 1000 a 7500 g/mol.

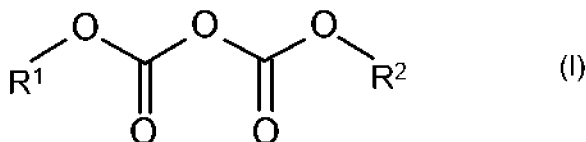
30

7. Recipiente de aluminio que contiene producto de llenado según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el polímero es un poliéster con una temperatura de transición vítrea menor o igual a 100 °C.

8. Recipiente de aluminio que contiene producto de llenado según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el polímero es un poliéster, que se produjo al menos a partir de dianhídrido piromelítico, triciclododecanodimetanol y el reticulante isoforondiisocianato.

35

9. Procedimiento para la fabricación de un recipiente de aluminio que contiene producto de llenado según la reivindicación 1 que contiene al menos un compuesto de la fórmula (I)



40

en la que

45 R_1 y R_2 independientemente entre sí se refieren a alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$ de cadena lineal o ramificado, **caracterizado por que** en una etapa a.) se reviste un recipiente de aluminio con una composición polimérica que contiene al menos un poliéster y esta capa se endurece en una etapa b.) y después en una etapa c.) se introduce el producto de llenado, dado el caso mediante gas de protección, en este recipiente de aluminio.

10. Procedimiento para la fabricación de un recipiente de aluminio que contiene producto de llenado de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** como composición polimérica en la etapa a.) se usa una mezcla que contiene del 20 % en peso al 75 % en peso de poliéster, del 10 % en peso al 79 % en peso de disolventes orgánicos y del 0,9 % en peso al 25 % en peso de fenoplastos y del 0,1 al 2 % en peso de lubricantes y menos de 5 ppm de cargas y/o pigmentos.

50

11. Procedimiento para la fabricación de un recipiente de aluminio que contiene producto de llenado de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** la composición polimérica en la etapa a.) se aplica mediante pulverización

55

sobre la superficie de aluminio del recipiente.

5 12. Procedimiento para la fabricación de un recipiente de aluminio que contiene producto de llenado de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado por que** la etapa b.) se lleva a cabo mediante calentamiento a una temperatura de 150 °C a 280 °C.

13. Uso del recipiente de aluminio que contiene producto de llenado de acuerdo con la reivindicación 1 en sistemas de bombas de dosificación para el trasvase y la dosificación del producto de llenado en otros recipientes o líneas de bebidas.