

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 968 344**

51 Int. Cl.:

C09D 5/03 (2006.01)

C09D 133/08 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2015 PCT/US2015/044968**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2016 WO16028584**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2015 E 15833644 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2023 EP 3183305**

54 Título: **Composición de recubrimiento en polvo**

30 Prioridad:

20.08.2014 US 201462039614 P

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

09.05.2024

73 Titular/es:

**SWIMC LLC (100.0%)
101 West Prospect Avenue
Cleveland, Ohio 44115, US**

72 Inventor/es:

**MARTINONI, RAFFAELE y
FRISCHKOPF, ROLF**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 968 344 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

Composición de recubrimiento en polvo

5 **Campo**

La presente invención proporciona un método para formar un recubrimiento sobre un sustrato, comprendiendo el método proporcionar una composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos un poliéster específico y un componente específico de resina altamente funcional; aplicar y fundir la composición de recubrimiento sobre al menos una parte del sustrato; y solidificar la composición de recubrimiento fundida para formar el recubrimiento.

Antecedentes

Los interiores metálicos de los envases de alimentos y bebidas suelen recubrirse con una fina película de polímero para proteger la superficie metálica interior del contenido de la lata. En las latas metálicas de tres piezas, la soldadura o costura lateral se reviste además con una composición en polvo que proporciona protección contra la corrosión a la costura lateral. Convencionalmente, se han utilizado para este fin composiciones derivadas del bisfenol (es decir, bisfenol A (BPA), bisfenol F (BPF), compuestos de éter glicidílico aromático y similares). Dichos recubrimientos por lo general deben presentar suficiente adhesión y flexibilidad cuando se utilizan, por ejemplo, para proteger la costura lateral o la costura de soldadura de una lata de tres piezas.

Sin embargo, existe una percepción de que los recubrimientos que incluyen BPA, BPF y similares son menos aceptables para su uso en la industria de alimentos y bebidas y, en consecuencia, existe una mayor demanda de recubrimientos exentos de bisfenol. Desafortunadamente, dichos recubrimientos exentos de BPA presentan desafíos significativos, especialmente cuando se aplican como recubrimiento de soldadura o costura lateral en latas de tres piezas. Los recubrimientos de polvo exentos de BPA aplicados a las costuras de soldadura o laterales de dichos sustratos no muestran típicamente suficiente adhesión o flexibilidad al sustrato para proporcionar la protección requerida, y esto es especialmente cierto para recubrimientos de costuras laterales aplicados sobre recubrimientos exentos de BPA, es decir, sustratos revestidos con composiciones exentas de BPA.

A partir de lo anterior, se apreciará que lo que se necesita en la técnica es una composición de recubrimiento exenta de bisfenol que presente suficiente adhesión y flexibilidad para usarse como recubrimiento de soldadura o costura lateral exento de BPA de una lata de alimento o bebida de tres piezas.

35 **Resumen**

La presente descripción proporciona un método para formar un recubrimiento sobre al menos una superficie de un sustrato. El método incluye proporcionar una composición de recubrimiento que tenga al menos un poliéster y una resina adicional, en donde un recubrimiento curado fabricado a partir de la composición demuestra una adhesión óptima al sustrato.

En particular, la presente invención proporciona un método para formar un recubrimiento sobre un sustrato, comprendiendo el método:

45 proporcionar una composición de recubrimiento en polvo que comprende:

al menos un poliéster que tiene un peso molecular promedio en peso que varía desde aproximadamente 20.000 a aproximadamente 50.000, y una temperatura de fusión de al menos 140 °C y menor de 160 °C determinada usando calorimetría de barrido diferencial; y

50 aproximadamente de 1 a 5 % de un componente de resina altamente funcional, en donde el componente de resina tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 10.000;

55 aplicar la composición de recubrimiento a al menos una parte del sustrato que forma una costura de soldadura de una lata de tres piezas para bebida;

fundir la composición de recubrimiento sobre la al menos una parte del sustrato; y solidificar la composición de recubrimiento fundido para formar el recubrimiento adherido a la al menos una parte del sustrato, en donde el recubrimiento demuestra una adhesión óptima a la al menos una parte del sustrato,

60 en donde el componente de resina altamente funcional es un polímero que comprende una unidad monomérica derivada de un éster glicidílico de un ácido α,β -insaturado o anhídrido del mismo.

65 En una realización, la composición de recubrimiento incluye aproximadamente de 50 % a 99 % en peso del al menos un poliéster que tiene un peso molecular promedio en peso que varía de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 50.000, y de 1 % al 5 % del componente de resina, en donde la composición de recubrimiento está en forma de un

5 polvo que tiene partículas con un tamaño de partícula de manera que al menos aproximadamente 99 % en peso de las partículas son capaces de pasar a través de un tamiz de 100 µm, con la composición configurada para formar un recubrimiento que tiene un espesor de recubrimiento promedio de menos de aproximadamente 70 µm, y en donde la composición de recubrimiento demuestra una adhesión óptima cuando se aplica y cura a un sustrato metálico. En la presente descripción se describen también artículos revestidos que incluyen un sustrato con la composición de recubrimiento descrita en la presente descripción aplicada y curada sobre la misma.

10 El sumario anterior de la presente invención no pretende describir cada realización descrita ni cada implementación de la presente invención. La siguiente descripción ilustra más particularmente realizaciones ilustrativas. En varios lugares a lo largo de la solicitud se proporciona orientación a través de listas de ejemplos, cuyos ejemplos se pueden usar en diversas combinaciones. En cada caso, la lista mencionada sirve solo como un grupo representativo y no debe interpretarse como una lista exclusiva.

15 En la descripción siguiente y en los dibujos adjuntos se exponen los detalles de una o más realizaciones de la invención. Otras características, objetos y ventajas de la invención resultarán evidentes a partir de la descripción y los dibujos, y de las reivindicaciones.

Definiciones seleccionadas

20 A menos que se especifique lo contrario, los siguientes términos, como se usan en la presente descripción, tienen los significados proporcionados a continuación.

25 El término “exento de bisfenol”, como se usa en la presente descripción en el contexto de un monómero, polímero u otro componente, se refiere a un componente que no incluye ningún “segmento de la cadena principal de bisfenol” (es decir, segmentos formados a partir de la reacción de un bisfenol y una halohidrina). Así, por ejemplo, un polímero que tenga segmentos de la cadena principal que sean el producto de reacción de un bisfenol (p. ej., bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, 4,4'-dihidroxi bisfenol, etc.) y una halohidrina (p. ej., epíclorhidrina) no se considerarían exentos de bisfenol. Sin embargo, un polímero de vinilo formado a partir de monómeros y/u oligómeros de vinilo que incluyen un resto epoxi (p. ej, metacrilato de glicidilo) se consideraría exento de bisfenol porque el polímero de vinilo estaría exento de segmentos de cadena principal de bisfenol. Sin embargo, como se usa en la presente descripción, el término “exento de bisfenol” se usa para componentes que pueden contener segmentos de la cadena principal de epoxi, es decir, los compuestos no están exentos de epoxi. En la presente descripción, se usan indistintamente los términos “exento de BPA” y “exento de bisfenol”.

35 El término “bisfenol” se refiere a un polifenol polihidroxiado que tiene dos grupos fenileno que incluyen cada uno un anillo de seis carbonos y un grupo hidroxilo unido a un átomo de carbono del anillo, en donde los anillos de los dos grupos fenileno no comparten ningún átomo en común.

40 El término “componente” se refiere a cualquier compuesto que incluye una característica o estructura concreta. Los ejemplos de componentes incluyen compuestos, monómeros, oligómeros, polímeros y grupos orgánicos contenidos en los mismos.

45 El término “doble enlace” no es limitante y se refiere a cualquier tipo de enlace doble entre cualquier átomo adecuado (p. ej., C, O, N, etc.).

El término “triple enlace” no es limitante y se refiere a cualquier tipo de enlace triple entre cualquier átomo adecuado.

50 La expresión “sustancialmente exento” de un compuesto móvil concreto significa que las composiciones descritas en la presente descripción contienen menos de 1000 partes por millón (ppm) del compuesto móvil mencionado. La expresión “esencialmente exento” de un compuesto móvil concreto significa que las composiciones descritas en la presente descripción contienen menos de 100 partes por millón (ppm) del compuesto móvil mencionado. La expresión “completamente exento” de un compuesto móvil concreto significa que las composiciones descritas en la presente descripción contienen menos de 5 partes por mil millones (ppb) del compuesto móvil mencionado.

55 El término “termoplástico” se refiere a un material que se funde y cambia la forma cuando se calienta suficientemente y endurece cuando se enfría suficientemente. Dichos materiales son típicamente capaces de experimentar fusión y endurecimiento repetidos sin presentar un cambio químico apreciable. Por el contrario, un material “termoestable” se refiere a un material que está reticulado y no está “fundido”.

60 Salvo que se indique lo contrario, una referencia a un compuesto de “(met)acrilato” (donde “met” está entre paréntesis) pretende incluir compuestos tanto de acrilato como metacrilato.

El término “ácido policarboxílico” incluye tanto ácidos policarboxílicos como anhídridos de los mismos.

65 El término “óptimo”, como se usa en la presente descripción, significa mejor o más favorable con referencia a una o más propiedades de un recubrimiento, con respecto a un recubrimiento convencional. Por lo tanto, “adhesión óptima”

significa que el recubrimiento tiene la adhesión más favorable al sustrato con respecto a un recubrimiento convencional u otro recubrimiento utilizado para la comparación, es decir, un nivel de adhesión que sería aceptable en la industria. Como se usa en la presente descripción, el término se refiere al nivel de adhesión demostrado por un recubrimiento de manera que el recubrimiento pueda resistir la tensión mecánica y la deformación durante la fabricación y uso sin perder la adhesión y proporcionar de este modo una protección completa al sustrato subyacente.

El término “sobre”, cuando se usa en el contexto de un recubrimiento aplicado sobre una superficie o sustrato, incluye recubrimientos aplicados tanto directa como indirectamente a la superficie o sustrato. Por lo tanto, por ejemplo, un recubrimiento aplicado a una capa de imprimación que reviste un sustrato constituye un recubrimiento aplicado sobre el sustrato.

A menos que se indique lo contrario, el término “polímero” incluye tanto homopolímeros como copolímeros (es decir, polímeros de dos o más monómeros diferentes).

El término “comprende” y variaciones del mismo no tienen un significado limitativo cuando estos términos aparecen en la descripción y en las reivindicaciones.

Los términos “preferido/a” y “preferiblemente” se refieren a realizaciones de la invención que pueden proporcionar ciertos beneficios, en determinadas circunstancias. Sin embargo, también pueden preferirse otras realizaciones, en las mismas u otras circunstancias. Además, la mención de una o más realizaciones preferidas no implica que otras realizaciones no sean útiles y no se pretende excluir otras realizaciones del alcance de la invención.

Como se usa en la presente descripción, “un”, “uno”, “el”, “al menos uno”, y “uno o más” se usan indistintamente. Por lo tanto, por ejemplo, una composición de recubrimiento que comprende “un” aditivo puede interpretarse que significa que la composición de recubrimiento incluye “uno o más” aditivos.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1A y 1B son fotografías de los resultados de las pruebas de adhesión para los recubrimientos inventivos en comparación con los recubrimientos comerciales y convencionales.

Descripción detallada

En la presente descripción se describe una composición de recubrimiento en polvo para formar recubrimientos sobre sustratos, tales como sustratos metálicos utilizados para formar latas de alimentos y bebidas de tres piezas. En la presente descripción se describen también recipientes que tienen recubrimientos de costura de soldadura o de costuras laterales formados a partir de las composiciones de recubrimiento en polvo descritas en la presente descripción, y métodos relacionados para formar y aplicar la composición. Como se describe a continuación, la composición de recubrimiento en polvo puede usarse para formar un recubrimiento de soldadura o costura lateral sobre un sustrato que demuestra una adhesión óptima al sustrato. Es decir, las composiciones descritas en la presente descripción proporcionan una adhesión suficiente dado que el recubrimiento puede experimentar tensión y deformación mecánicas durante la fabricación y uso sin perder adhesión y proporcionar de este modo protección completa a la costura lateral y sustrato subyacente.

La presente invención proporciona un método para formar un recubrimiento sobre un sustrato como se define en las reivindicaciones. La composición de recubrimiento se aplica a al menos una parte de un sustrato que forma una costura de soldadura de una lata de tres piezas para bebida. Una lata de tres piezas de este tipo está hecha de metal, preferiblemente de una placa de estaño, e incluye un cuerpo unido a una pieza de tapa y una pieza inferior. El cuerpo se fabrica a partir de una placa o lámina metálica y se conforma en una geometría cilíndrica con los extremos soldados entre sí en los lados para formar una costura lateral soldada o costura de soldadura. Los recipientes de este tipo son conocidos en la técnica y se describen en la solicitud PCT de los solicitantes en tramitación con la presente, publicada como WO2014065858 (publicada el 1 de mayo de 2014).

Para proteger la costura lateral o la costura de soldadura, se aplica típicamente una composición de recubrimiento en polvo, a continuación se funde y solidifica para formar un recubrimiento a lo largo de la costura de soldadura. Convencionalmente, las composiciones de recubrimiento en polvo aplicadas a lo largo de la costura de soldadura se han hecho a partir de componentes basados en bisfenol. Dichos componentes son típicamente polímeros que tienen segmentos de cadena principal que son los productos de reacción de un bisfenol (p. ej., bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, 4,4'-dihidroxi bisfenol, etc.) y una halohidrina (p. ej., epiclorhidrina). Estos compuestos se han preferido tradicionalmente porque los recubrimientos hechos de estos compuestos proporcionan un buen rendimiento, que incluye una adhesión óptima, a la superficie interior del recipiente de metal, particularmente durante el procesamiento y la fabricación. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la presencia de grupos hidroxilo en la cadena principal de los polímeros derivados de BPA contribuye a la excelente adhesión a diversos sustratos. Sin embargo, incluso con la inclusión de BPA, es posible un fallo adhesivo en la costura de soldadura para algunas composiciones en polvo, particularmente debido a la tensión mecánica y a la deformación que se produce durante los procesos de brida y costura utilizados para fabricar una lata de alimento o bebida de tres piezas.

Las composiciones que no contienen BPA se prefieren cada vez más en la industria, ya que existe una percepción de que algunos recubrimientos que contienen bisfenol A (BPA), bisfenol F (BPF) y compuestos de glicidil éter aromáticos, son menos aceptables para los recipientes de alimentos y bebidas. En consecuencia, existe una necesidad creciente de composiciones de recubrimiento que estén exentas de bisfenol. Sin embargo, los recubrimientos exentos de BPA presentan desafíos significativos cuando se usan para revestir sustratos, incluyendo la soldadura o costura lateral de latas de alimentos y bebidas de tres piezas. Estos recubrimientos exentos de BPA demuestran una mala adhesión al sustrato, lo que da como resultado una protección insuficiente para la costura lateral de la corrosión durante el uso. Esto es especialmente cierto cuando se usan composiciones en polvo exentas de BPA para recubrimientos de costuras laterales aplicados a sustratos revestidos con composiciones exentas de BPA.

Sorprendentemente, la composición de recubrimiento en polvo descrita en la presente descripción está sustancialmente o incluso esencialmente exenta de bisfenol, pero demuestra una adhesión óptima al sustrato, incluyendo una costura lateral o costura de soldadura de un recipiente, incluso cuando se aplica a sustratos revestidos con composiciones exentas de BPA. La adhesión es comparable o incluso superior a la adhesión demostrada por las composiciones de recubrimiento convencionales utilizadas para revestir costuras de soldadura, ya sea en recubrimientos exentos de BPA o recubrimientos que contienen BPA.

En consecuencia, la presente descripción proporciona métodos para formar un recubrimiento exento de bisfenol sobre un sustrato. El método incluye proporcionar una composición de recubrimiento en polvo que incluye al menos un poliéster. El al menos un poliéster descrito en la presente descripción tiene un peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 20.000, más preferiblemente al menos aproximadamente 25.000, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 30.000. El peso molecular promedio en peso del poliéster es inferior a aproximadamente 50.000 y preferiblemente inferior a aproximadamente 40.000. El poliéster puede tener también un peso molecular promedio en número de al menos aproximadamente 8.000, más preferiblemente al menos aproximadamente 10.000, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 12.000. El peso molecular promedio en número del poliéster puede también ser inferior a aproximadamente 20.000, más preferiblemente inferior a aproximadamente 16.000, y aún más preferiblemente inferior a aproximadamente 15.000.

El poliéster es también preferiblemente un poliéster semicristalino que tiene una temperatura de transición vítrea de al menos aproximadamente -20°C , más preferiblemente al menos aproximadamente 10°C y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 15° . La temperatura de transición vítrea del poliéster también puede ser inferior a aproximadamente 40°C , más preferiblemente inferior a aproximadamente 35°C , y aún más preferiblemente de aproximadamente 25°C o inferior. El al menos un poliéster tiene una temperatura de fusión de al menos 140°C .

La temperatura de fusión del poliéster es inferior a 160°C . Como se usa en la presente descripción, la "temperatura de transición vítrea" y la "temperatura de fusión" se pueden determinar usando calorimetría de barrido diferencial (DSC).

La al menos una resina de poliéster descrita en la presente descripción puede incluirse en una mezcla que incluye dos o más poliésteres. En una realización, los otros poliésteres presentes en la mezcla pueden tener cualquier peso molecular adecuado, cualquier viscosidad en fundido adecuada y cualquier Tg adecuada. Para una descripción detallada de un ejemplo de una mezcla usada en una composición de recubrimiento en polvo, véase la solicitud PCT de los solicitantes en tramitación con la presente, publicada como WO2014065858 (publicada el 1 de mayo de 2014). El poliéster descrito en la presente descripción puede prepararse, por ejemplo, condensando un ácido dicarboxílico con un diol (p. ej., un diol alifático). En algunas realizaciones, el ácido dicarboxílico puede incluir ácido tereftálico, ácido isoftálico, un ácido naftalenodicarboxílico o las mezclas de los mismos. Se entiende también que, para preparar los poliésteres, se puede usar un derivado esterificable de un ácido dicarboxílico, tal como un éster dimetílico o anhídrido de un ácido dicarboxílico.

En particular, los ácidos dicarboxílicos ilustrativos utilizados para preparar el poliéster pueden incluir ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos, tales como, aunque no de forma limitativa, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 5-terc-butil isoftálico, ácido adípico, ácido malónico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido hexahidrotereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido fumárico y las mezclas y derivados esterificables de los mismos. También pueden ser útiles los ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos sustituidos, tales como los ácidos dicarboxílicos sustituidos con halógeno o alquilo.

Los ejemplos no limitativos de dioles que pueden ser útiles para preparar el poliéster pueden incluir etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, hexilenglicol, butilenglicol, pentilenglicol, neopentilglicol, trimetilpropano diol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,10-decanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, un polietileno o polipropilenglicol que tiene un peso molecular de aproximadamente 500 o menos, y las mezclas de los mismos. Puede usarse una pequeña cantidad de triol o polioliol, tal como, 0 a 3 % en moles de diol, para proporcionar poliésteres parcialmente ramificados, a diferencia de los poliésteres lineales.

El diol y el ácido dicarboxílico, en las proporciones correctas, se pueden hacer reaccionar en procedimientos de esterificación convencionales para proporcionar uno o más poliésteres que tengan los pesos moleculares, temperaturas de transición vítrea, distribuciones de pesos moleculares ramificaciones (si las hay), cristalinidades y funcionalidad deseados para su uso en la presente composición de recubrimiento en polvo. Los polímeros y copolímeros útiles para el poliéster incluyen tereftalatos de polietileno (PET), tereftalatos de polietileno derivados tanto del ácido tereftálico como del ácido isoftálico (PET-I), tereftalatos de polibutileno (PBT), naftalatos de polietileno (PEN) y naftalatos de polibutileno (PBN), tereftalato de politrimetileno (PTT), naftanato de politrimetileno (PTN) y los copolímeros y mezclas de los mismos. Dichos poliésteres pueden incluir cualquier combinación de uno o más comonómeros adicionales.

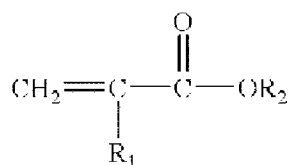
Además, los polímeros y copolímeros adecuados para el poliéster se comercializan con el nombre comercial GRILTEX, de EMS-Griltech, Suiza. Los ejemplos de poliésteres específicos incluyen GRILTEX D2343, comercializado como un copolímero de EMS-Griltech, Suiza, GRILTEX D2360, comercializado como un copolímero de EMS-Griltech, Suiza, y similares.

La composición de recubrimiento en polvo descrita en la presente descripción tiene preferiblemente una distribución de tamaño de partículas fina de modo que al menos aproximadamente 95 % en peso de las partículas son capaces de pasar a través de un tamiz de 100 micrómetros. Más preferiblemente, al menos aproximadamente 99 % en peso de las partículas son capaces de pasar a través de un tamiz de 100 micrómetros. Las distribuciones del tamaño de partículas a las que se hace referencia en la presente descripción se miden según la norma ASTM E1 1-09e1. Un ejemplo de un tamiz adecuado para determinar las distribuciones del tamaño de partículas se comercializa con el nombre comercial HAVER TEST SIEVE de Haver & Boecker OHG, Alemania.

En una realización, la composición de recubrimiento en polvo descrita en la presente descripción está de manera preferible sustancialmente exenta de bisfenol, es decir, sustancialmente exenta de bisfenol A (BPA) y compuestos de diglicidil éter bisfenol A (BADGE) (móvil o unido), y de manera más preferible esencialmente exenta de estos compuestos, y lo más preferible completamente exenta de estos compuestos. Además, en estas realizaciones, la composición de recubrimiento en polvo preferida está también sustancialmente exenta, de manera más preferible esencialmente exenta, y lo más preferible completamente exenta de: bisfenol S, bisfenol F, diglicidil éter bisfenol F, y compuestos de diglicidil éter bisfenol S.

Las resinas epoxídicas y fenoxídicas preferidas incluyen resinas epoxídicas y fenoxídicas exentas de BPA y exentas de BADGE basadas en los diepóxidos aromáticos (p. ej., diglicidil éteres) descritos en las solicitudes de Estados Unidos con números de serie 13/570.632, 13/570.743, y 61/681.394, siendo el diepóxido de 4,4'-metileno-bis(2,6-dimetilfenol) uno de dichos ejemplos de diepóxido aromático. Se puede usar una resina epoxídica en su forma comercialmente disponible, o se puede preparar haciendo avanzar un compuesto epoxídico de bajo peso molecular mediante métodos convencionales bien conocidos por los expertos en la técnica. Las resinas epoxídicas ilustrativas incluyen, aunque no de forma limitativa, las comercializadas con el nombre comercial EPON de Shell Chemical Co., Houston, Texas; las comercializadas con el nombre comercial ARLDITE de Huntsman Advanced Materials GmbH, Suiza; y aquellas disponibles comercialmente de Kukdo Chemical Co., Ltd., Corea del Sur. Los compuestos que contienen epoxi y/o los compuestos que contienen fenoxi también tienen preferiblemente una distribución del tamaño de partículas finas como se ha descrito anteriormente para la mezcla de uno o más poliésteres.

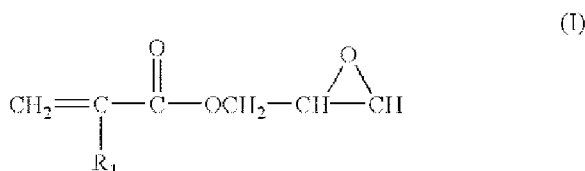
La composición de recubrimiento en polvo usada en la presente invención incluye al menos un componente de resina adicional. El componente de resina es un polímero altamente funcional de bajo peso molecular que incluye al menos una unidad monomérica derivada de un éster glicídico de un ácido α,β -insaturado o anhídrido del mismo. En una realización, el componente de resina es un copolímero que incluye una primera unidad monomérica derivada de un éster glicídico de un ácido α,β -insaturado o anhídrido del mismo y una segunda unidad monomérica derivada de un (met)acrilato de alquilo que tiene la siguiente estructura:



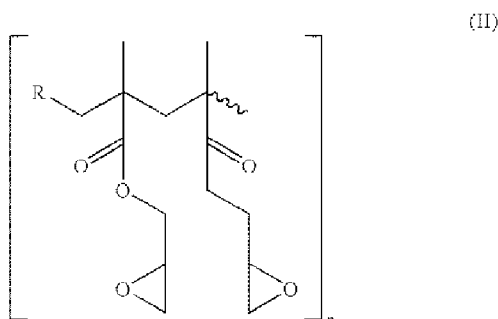
en donde R1 es hidrógeno o metilo y R2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 16 átomos de carbono (C1 a C16). En una realización, el componente incluye al menos aproximadamente 20 a 90 % en peso del polímero derivado de la unidad monomérica descrita en la presente descripción. El componente se incluye en la composición de recubrimiento en polvo en una cantidad de 1 % a 5 % en peso, basado en el peso total de la composición. Como se ha indicado anteriormente, el componente de resina de bajo peso molecular altamente funcional es un polímero que incluye una unidad monomérica derivada de un éster glicídico de un ácido α,β -insaturado o anhídrido del mismo. Los ejemplos de dichos ácidos carboxílicos incluyen, sin limitación, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -cianoacrílico, ácido β -metilacrílico (ácido crotónico), ácido α -fenilacrílico, ácido β -acriloxipropiónico, ácido sórbico, ácido α -clorosórbico, ácido angélico, ácido cinámico, ácido p-clorocinámico, ácido β -

estearilacrílico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido fumárico, tricarboxietileno, anhídrido maleico y las mezclas de los mismos. Ejemplos específicos de monómeros que contienen un grupo glicidilo son (met)acrilato de glicidilo (es decir, metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidilo), itaconato de monoglicidilo y diglicidilo, maleato de monoglicidilo y diglicidilo y formiato de monoglicidilo y diglicidilo.

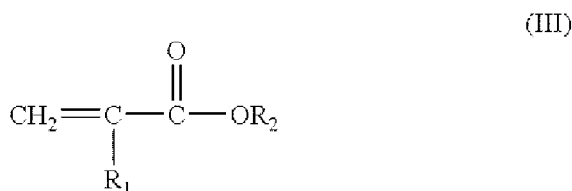
5 Un monómero funcionalizado con epoxi preferido es (met)acrilato de glicidilo, que tiene la siguiente estructura:



10 en donde R₁ es hidrógeno o metilo. El componente funcionalizado epoxídico resultante es un homopolímero compuesto por unidades monoméricas de (met)acrilato de glicidilo que pueden representarse con la siguiente estructura:



15 En otra realización, el componente funcionalizado con epoxi puede ser un copolímero con una fórmula general [A-B]_n, donde A es una unidad monomérica derivada del monómero funcionalizado con epoxi y B es una unidad monomérica derivada de un (met)acrilato de alquilo que tiene la estructura:



20 en donde R₁ es hidrógeno o metilo y R₂ es un grupo alquilo que contiene de uno a dieciséis átomos de carbono.

25 El grupo R₂ puede estar sustituido con uno o más, y típicamente uno a tres, restos tales como, por ejemplo, hidroxilo, halo, amino, fenilo y alcoxi. Los (met)acrilatos de alquilo usados en el copolímero, por lo tanto, abarcan (met)acrilatos de hidroxialquilo y (met)acrilatos de aminoalquilo. El (met)acrilato de alquilo puede ser un éster de ácido acrílico o metacrílico. Los ejemplos de ésteres de ácido (met)acrílico adecuados son ésteres de alquilo o ésteres de cicloalquilo C₁₋₂₄ de ácidos acrílicos o etacrílicos, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de t-butilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de decilo, acrilato de estearilo, acrilato de laurilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de decilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de ciclohexilo, etc.; ésteres de alcohalquilo C₂₋₁₈ de ácidos acrílicos o metacrílicos, tales como acrilato de metoxibutilo, metacrilato de metoxibutilo, acrilato de metoxietilo, metacrilato de metoxietilo, acrilato de etoxibutilo, metacrilato de etoxibutilo, etc.; y similares.

35 En un aspecto de la invención, R₁ es metilo y R₂ es un grupo alquilo que tiene de dos a ocho átomos de carbono. En otro aspecto, R₁ puede ser metilo y R₂ puede ser un grupo alquilo que tiene de dos a cuatro átomos de carbono. Los ejemplos del (met)acrilato de alquilo incluyen, aunque no de forma limitativa, (met)acrilatos de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, isoamilo, hexilo, 2-aminoetilo, 2-hidroxietilo, 2-etilhexilo, ciclohexilo, decilo, isodecilo, bencilo, 2-hidroxipropilo, laurilo, isobornilo, octilo y nonilo.

40 En una realización preferida, el componente de resina adicional incluido en la composición de recubrimiento en polvo descrita en la presente descripción es un polímero derivado de metacrilato de glicidilo (GMA), o un copolímero de

GMA con metacrilato de etilo (EMA) u otros monómeros de (met)acrilato, o las mezclas y combinaciones de los mismos. Los componentes de resina ilustrativos incluyen polímeros y/o copolímeros que contienen GMA que incluyen, aunque no de forma limitativa, los disponibles comercialmente de Estron Chemical (Calvert City, Kentucky).

5 El componente de resina adicional incluido en la composición de recubrimiento en polvo descrita en la presente descripción tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de aproximadamente 3.000 a 10.000, y preferiblemente de 4.000 a 8.000.

10 El componente de resina adicional puede fabricarse mediante una variedad de métodos conocidos por los expertos en la técnica, incluidos los métodos descritos en la patente US-6.916.874 (concedida el 12 de julio de 2005).

15 En algunas realizaciones, las composiciones de recubrimiento en polvo descritas en la presente descripción pueden incluir uno o más aditivos opcionales. Los ejemplos de aditivos adecuados para la composición de recubrimiento en polvo incluyen colorantes, cargas inorgánicas, tensioactivos, agentes de control de flujo, estabilizantes térmicos, agentes anticorrosión, antioxidantes, promotores de la adhesión, estabilizantes de la luz y las combinaciones de los mismos. Por ejemplo, la composición de recubrimiento en polvo puede incluir un colorante, tal como un pigmento o tinte. Los ejemplos de colorantes adecuados para su uso en la composición de recubrimiento en polvo incluyen dióxido de titanio, sulfato de bario, negro de carbono y óxido de hierro, y también pueden incluir colorantes y pigmentos orgánicos. El colorante puede constituir, p. ej., de aproximadamente 1 % a aproximadamente 50 % en peso de la composición de recubrimiento en polvo, más preferiblemente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 30 % en peso, y aún más preferiblemente de aproximadamente 15 % a aproximadamente 20 % en peso. El uso de una mayor concentración de colorante puede ser ventajoso para lograr una buena cobertura con recubrimientos más delgados (p. ej., recubrimiento 34).

25 Las cargas inorgánicas ilustrativas utilizadas en la composición de recubrimiento en polvo descrita en la presente descripción incluyen, aunque no de forma limitativa, arcilla, mica, silicato de aluminio, sílice pirolizada, óxido de magnesio, óxido de cinc, óxido de bario, sulfato de calcio, óxido de calcio, óxido de aluminio, óxido de aluminio y magnesio, óxido de aluminio y cinc, óxido de titanio y magnesio, óxido de titanio y hierro, óxido de titanio y calcio y las mezclas de los mismos. Si están presentes, las cargas inorgánicas pueden constituir, p. ej., de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 20 % en peso de la composición de recubrimiento en polvo, más preferiblemente de aproximadamente 1 % a aproximadamente 15 % en peso, y aún más preferiblemente de aproximadamente 2 % a aproximadamente 10 % en peso.

35 Un agente de control del flujo ilustrativo para su uso en la composición de recubrimiento en polvo es un poliácrlato disponible comercialmente con el nombre comercial PERENOL de Henkel Corporation, Rocky Hill, Connecticut. Además, los agentes de control del flujo de poliácrlato útiles están disponibles comercialmente bajo el nombre comercial de ACRYLON MFP de Protex Francia, y los disponibles comercialmente de BYK-Chemie GmbH, Alemania. También pueden usarse como agente de control del flujo otros numerosos compuestos y otras resinas acrílicas conocidas por los expertos en la técnica. Los agentes de control del flujo pueden constituir, p. ej., desde aproximadamente 0,1 % hasta aproximadamente 5 % en peso de la composición de recubrimiento en polvo, y más preferiblemente desde aproximadamente 0,2 % hasta aproximadamente 1 % en peso. El agente de control del flujo ayuda a lograr una película delgada uniforme para su aplicación sobre la superficie interior de un recipiente, y puede ayudar además a reducir los problemas de formación de grumos y polvo que de otro modo pueden producirse con las partículas de polvo finas.

45 Los ejemplos de tensioactivos adecuados para su uso en la composición de recubrimiento en polvo incluyen agentes humectantes, agentes emulsionantes, agentes de suspensión, agentes dispersantes y las combinaciones de los mismos. Los ejemplos de tensioactivos adecuados para su uso en la composición de recubrimiento incluyen tensioactivos no iónicos y aniónicos (p. ej., ceras). Los tensioactivos pueden constituir desde aproximadamente 0,1 % hasta aproximadamente 10 % en peso de la composición de recubrimiento en polvo, y más preferiblemente desde aproximadamente 0,2 % hasta aproximadamente 5 % en peso.

50 La composición de recubrimiento en polvo descrita en la presente descripción se puede preparar mediante métodos bien conocidos en la técnica, tales como calentar individualmente el uno o más poliésteres, y el al menos un aditivo de resina, junto con cargas, colorantes, agentes de control del flujo y similares, a una temperatura suficiente para fundir cada ingrediente, y premezclar los ingredientes fundidos, tal como en un extrusor de husillo único o doble husillo, para proporcionar una mezcla sustancialmente homogénea.

60 Sin pretender imponer una teoría, se cree que el componente de resina adicional podría someterse a reticulación a la temperatura a la que la composición se extruye típicamente. Por consiguiente, en una realización, para evitar la reticulación del aditivo de resina, el extrusor se mantiene a una temperatura de aproximadamente 125 °C a 250 °C, preferiblemente de aproximadamente 150 °C a 220 °C.

65 A continuación, la mezcla resultante de poliéster y componente de resina se puede mezclar en gránulos, cristalizar y moler (p. ej., molienda criogénica) para lograr los tamaños de partícula finos deseados. El peso molecular relativamente bajo del(de los) poliéster(es) aumenta la facilidad de molienda hasta los tamaños de partícula finos. Uno

o más de los aditivos opcionales pueden mezclarse a continuación con las partículas de poliéster, y la composición resultante puede tamizarse y envasarse para su uso posterior. Alternativamente, uno o más de los aditivos opcionales pueden incluirse en una mezcla fundida que incluye el uno o más poliésteres.

5 Durante el uso, la composición de recubrimiento en polvo puede aplicarse a un sustrato metálico, tal como, sin limitación, en una costura lateral o costura de soldadura de una lata de tres piezas. En la presente invención, la composición de recubrimiento en polvo se usa como recubrimiento de costura de soldadura. Sin embargo, la composición de recubrimiento en polvo se puede usar también para una variedad de diferentes aplicaciones de recubrimiento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición de recubrimiento en polvo puede aplicarse para
10 ayudar a formar el sello de la tapa y/o el sello inferior de un recipiente de tres piezas como se describe en la solicitud PCT de tramitación con la presente del solicitante, publicada como WO2014065858 (publicada el 1 de mayo de 2014).

Después puede aplicarse el polvo final a un artículo mediante diversos medios, incluyendo el uso de lechos fluidos y aplicadores de pulverización. Más habitualmente, se usa un procedimiento de pulverización electrostática, en donde
15 las partículas se cargan electrostáticamente y se pulverizan sobre un artículo que se ha conectado a tierra de modo que las partículas de polvo se atraen y se adhieren al artículo. Típicamente, se usa un proceso de carga en corona para la aplicación electrostática, aunque se puede usar carga tribológica o una combinación de carga en corona y tribológica. Después del recubrimiento, se calienta el artículo. Esta etapa de calentamiento hace que las partículas de polvo se fundan y fluyan juntas para recubrir el artículo. Opcionalmente, se puede usar calentamiento continuado o
20 adicional para curar el recubrimiento. Se pueden usar otras alternativas tales como el curado por UV del recubrimiento.

El recubrimiento se cura opcionalmente, y dicho curado puede producirse mediante calentamiento continuado, calentamiento posterior o calor residual en el sustrato. En otra realización de la invención, si se selecciona una base de recubrimiento en polvo curable por radiación, el polvo puede fundirse mediante un ciclo de calentamiento de
25 temperatura relativamente corta o baja, y luego puede exponerse a radiación para iniciar el proceso de curado. Un ejemplo de esta realización es un polvo curable por UV. Otros ejemplos de curado por radiación incluyen el uso de UV-vis, luz visible, IR cercano, IR y haz de electrones. Preferiblemente, la composición de recubrimiento descrita en la presente descripción se cura calentando hasta una etapa de fundido seguido de solidificación del recubrimiento mediante enfriamiento activo o pasivo, lo que lleva a la formación de un recubrimiento endurecido o curado.

La composición de recubrimiento en polvo es preferiblemente capaz de formar recubrimientos que tienen espesores de recubrimiento de aproximadamente 70 micrómetros o menos. Durante la fabricación de un artículo revestido y durante el uso, el recubrimiento protege el sustrato de metal subyacente, incluida la costura de la soldadura, de la corrosión u otras condiciones ambientales, conservando así la integridad del recipiente.
35

Ejemplos

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos. Debe entenderse que los ejemplos, materiales, cantidades y procedimientos concretos deben interpretarse ampliamente según el alcance de la invención como se establece en
40 la presente descripción. Salvo que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso y todos los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en peso. A menos que se especifique lo contrario, todos los productos químicos utilizados están disponibles comercialmente de, por ejemplo, Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri.

Métodos de prueba

45 Salvo que se indique lo contrario, se usaron los siguientes métodos de ensayo en los siguientes ejemplos.

Prueba de adhesión

50 Se realizan ensayos de adhesión para evaluar si el recubrimiento se adhiere al sustrato revestido. El ensayo de adhesión se realiza de la siguiente manera. Los recubrimientos en polvo se pulverizan y curan sobre paneles de ensayo metálicos. Para cada panel de prueba, se prepara una tira cortando a través del recubrimiento. Un extremo de la tira se afloja para formar una lengüeta. A continuación, se tira de la lengüeta para determinar si el recubrimiento se adhiere o despegue de la superficie del sustrato.
55

Ejemplo 1: Ensayo de adhesión de recubrimientos en polvo

Se prepararon composiciones de recubrimiento en polvo como se muestra en la Tabla 1. Cada composición se pulverizó sobre un panel metálico con un espesor de recubrimiento de aproximadamente 50 a 70 micrómetros y a continuación se curó calentando en un horno seguido de enfriamiento pasivo para proporcionar un sustrato revestido.
60 A continuación, se probó la adhesión del recubrimiento mediante los métodos descritos anteriormente. En las Figuras 1A y 1B se muestran los resultados de la prueba de adhesión. La Figura 1A muestra los resultados de la prueba de adhesión para diferentes composiciones aplicadas a un sustrato revestido disponible comercialmente, tal como BPA-Ni (BPA-Nonintent, es decir, una composición donde BPA no se añade o incluye intencionalmente). La Figura 1B muestra sustratos revestidos con BPA-Ni y composiciones convencionales que contienen BPA preparadas con el componente de resina adicional y sin este componente. Como se puede ver en las figuras y los resultados de adhesión
65

mostrados en la Tabla 1, los sustratos con recubrimientos de BPA-Ni e incluso las composiciones convencionales que contienen BPA muestran una mala adhesión al sustrato, pero las composiciones de recubrimiento que incluyen el componente de resina adicional muestran una adhesión superior al sustrato, ya sea para sustratos con recubrimientos convencionales que contienen BPA o recubrimientos de BPA-Ni.

5

Tabla 1. Composiciones de recubrimiento en polvo

Sustrato (con recubrimiento)	Poliéster	Componente de resina adicional	Adhesión
1 (BPA-Ni)	+	--	Mala
2 (BPA-Ni)	+	--	Mala
3 (BPA-Ni)	+	--	Mala
4 (BPA-Ni)	+	--	Mala
5 (BPA-Ni)	+	--	Mala
6 (BPA-Ni)	+	+	Buena
7 (Convencional)	+	-	Mala
8 (Convencional)	+	+	Buena

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar un recubrimiento sobre un sustrato, comprendiendo el método:

5 proporcionar una composición de recubrimiento en polvo que comprende:

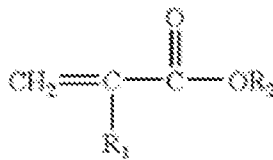
al menos un poliéster que tiene un peso molecular promedio en peso que varía desde aproximadamente 20.000 a aproximadamente 50.000, y una temperatura de fusión de al menos 140 °C y menos de 160 °C determinada usando calorimetría de barrido diferencial; y aproximadamente de 1 a 5 % de un componente de resina altamente funcional, en donde el componente de resina tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 10.000;

15 aplicar la composición de recubrimiento a al menos una parte del sustrato que forma una costura de soldadura de una lata de tres piezas para bebida; fundir la composición de recubrimiento sobre la al menos una parte del sustrato; y solidificar la composición de recubrimiento fundida para formar el recubrimiento adherido a la al menos una parte del sustrato, en donde el recubrimiento demuestra una adhesión óptima a la al menos una parte del sustrato, en donde el componente de resina altamente funcional es un polímero que comprende una unidad monomérica derivada de un éster glicidílico de un ácido α , β -insaturado o anhídrido del mismo.

25 2. El método de la reivindicación 1, en donde el componente de resina altamente funcional es un polímero que comprende una unidad monomérica derivada de un éster glicidílico de un ácido (met)acrílico.

3. El método de la reivindicación 1, en donde el componente de resina altamente funcional es un polímero derivado de metacrilato de glicidilo.

30 4. El método de la reivindicación 1, en donde el componente de resina es un copolímero que incluye una primera unidad monomérica derivada de un éster glicidílico de un ácido α , β -insaturado o anhídrido del mismo y una segunda unidad monomérica derivada de una unidad monomérica que tiene la estructura:



35 en donde R_1 es -H o -CH₃, y R_2 es un grupo alquilo C1-C16.

40 5. El método de la reivindicación 1, en donde el componente de resina tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de aproximadamente 4000 a 8000.

6. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa de proporcionar una composición de recubrimiento comprende, además:

45 mezclar conjuntamente la al menos una resina de poliéster y el componente de resina para formar una mezcla; y moler la mezcla para obtener una composición en polvo con un tamaño de partícula de manera que 99 % de las partículas en la composición en polvo puedan pasar a través de un tamiz de 100 μ m.

50 7. El método de la reivindicación 6, en donde la mezcla formada al mezclar la al menos una resina de poliéster y el componente de resina comprende además uno o más colorantes, una o más cargas y uno o más agentes de control del flujo.

8. El método de la reivindicación 6, en donde la etapa de mezclado comprende además usar un extrusor enfriado a una temperatura de aproximadamente 150 °C a 220 °C.

55 9. El método de la reivindicación 1, en donde aplicar la composición de recubrimiento en forma de polvo al sustrato o parte del mismo comprende aplicar la composición de recubrimiento a una costura lateral de un recipiente.

60 10. El método de la reivindicación 1, en donde proporcionar un sustrato comprende conformar el sustrato en una costura lateral de un recipiente.

11. El método de la reivindicación 1, en donde el recubrimiento formado está sustancialmente exento de poros.

Figura 1A

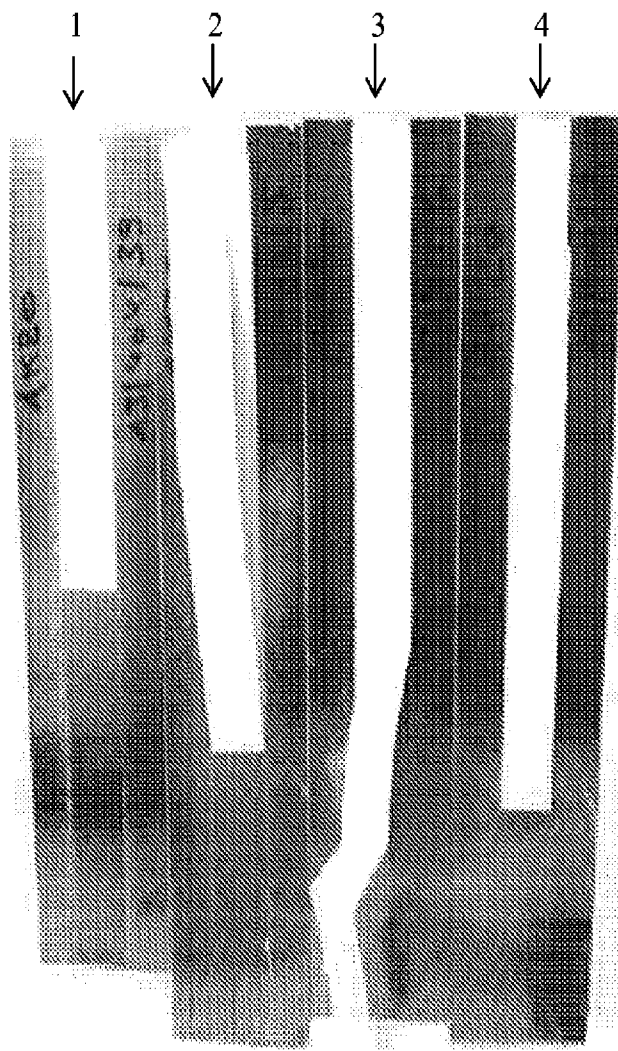


Figura 1B

