



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 304 574**

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

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04022582 .3**

(86) Fecha de presentación : **22.09.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1520888**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **06.04.2005**

(54) Título: **Agentes de recubrimiento acuosos para el recubrimiento de latas.**

(30) Prioridad: **02.10.2003 DE 103 45 788**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2008

(73) Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

(72) Inventor/es: **Wamprecht, Christian;**
Baumbach, Beate y
Küttner, Wolfram

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 304 574 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

Agentes de recubrimiento acuosos para el recubrimiento de latas.

5 La presente invención se refiere a nuevos agentes de recubrimiento acuosos para el recubrimiento de sustratos metálicos, como por ejemplo latas, que satisfacen especialmente los requisitos del campo de los alimentos y a un procedimiento para su preparación.

10 Para la preparación de envases, como por ejemplo latas para uso como material de envasado, especialmente para el envasado de alimentos, se recubren típicamente chapas de hojalata, acero cromado y aluminio en forma de placa o cinta. Mediante este recubrimiento, se reduce el contacto entre el material a envasar y el metal, de modo que se excluye la corrosión del metal o la correspondiente acción del metal sobre la calidad del producto. Naturalmente, la capa de lacado misma tampoco puede llegar a influir o perjudicar, por ejemplo mediante componentes de laca desprendidos, el material a envasar. Para ello, se establecen en los agentes de recubrimiento o recubrimientos para el recubrimiento de latas requisitos muy estrictos respecto a la flexibilidad, resistencia a disolventes y a compuestos químicos, así como componentes tóxicos.

20 Típicamente, se utilizan las denominadas lacas doradas basadas en resinas epoxídicas de alto peso molecular y resinas fenólicas de tipo resol, que están parcialmente eterificadas o plastificadas de otro modo, como lacas para protección interna de embalajes de chapa. A este respecto, es posible aplicar varias capas de laca, también de otra base de resina. Esto es necesario, por ejemplo, cuando se pretende una protección contra la corrosión especialmente valiosa junto con una conformación crítica de la chapa y/o un tiempo de almacenamiento especialmente largo de las latas llenadas.

25 Igualmente, encuentran uso lacas de epóxido-resina amínica, que sin embargo presentan una mayor sensibilidad frente a las superficies de chapa desventajosas, así como una menor resistencia frente a materiales a envasar ácidos.

30 Las lacas basadas en copolimerizados de cloruro de vinilo, en las que han de destacarse especialmente la ausencia de sabor y la escasez de poros, se emplean entre otras cosas como protección interna para latas de bebidas. También encuentran uso organosoles de PVC, especialmente para tapas de desgarrar de aluminio y hojalata, en los que merecen atención el alto contenido de sólidos así como la buena elasticidad de película alcanzables incluso con una aplicación de laca más gruesa.

35 Al estado de la técnica, descrito en "Internal Laquers of metallic food containers", K.R. Kumar, en Popular Plastics & Packaging, 8/2001, páginas 66-70, pertenece el uso de agentes de recubrimiento basados en resinas epoxi y endurecedores de resina fenólica.

40 También los documentos WO 88/01287 y US-B 4018848 dan a conocer agentes de recubrimiento basados en resinas epoxi y endurecedores de resina fenólica para el recubrimiento de cintas metálicas para la preparación de latas metálicas para alimentos. Estos recubrimientos se caracterizan por una resistencia especialmente buena frente a productos agresivos, buenas propiedades mecánicas como por ejemplo alta elasticidad, y una muy buena adherencia a metales. Sin embargo, casi todos estos agentes de recubrimiento contienen disolventes orgánicos, por ejemplo mezclas de aromáticos como por ejemplo Solvesso® 100, 150 ó 200. Las resinas epoxi empleadas contienen casi todas 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)propano-bis-(2,3-epoxipropil)éter (o sus homólogos), también conocido como bisfenol-A-diglicidiléter o "BADGE" (bisfenol-A-diglicidiléter).

50 El bisfenol A (BPA), la etapa previa del "BADGE", es conocido por su influencia sobre el sistema endocrino. Es conocido además que el "BADGE" es activo mutagénicamente en ensayos *in vitro*, y que bajas cantidades de esta sustancia pueden pasar a los alimentos envasados. Además, se sospecha que el "BADGE" posee actividad cancerígena. Por consiguiente, es ventajoso utilizar agentes de recubrimiento exentos de BADGE para el recubrimiento interno de latas en contacto con alimentos.

55 Se describen recubrimientos exentos de "BADGE" por ejemplo en los documentos DE-A-19912794 y EP-A-1277814. Estos se basan sin embargo en agentes de recubrimiento que contienen disolventes a una proporción de disolvente considerable (hasta un 90%), que son indeseables actualmente por razones de emisiones. Además, los restos de disolvente restantes en los recubrimientos pueden ser perjudiciales para el material a envasar por la migración.

60 En el documento EP-A 062786 se dan a conocer aglutinantes modificados con resina fenólica, que son adecuados para la preparación de lacas para envases o lacas para latas de conserva. Sin embargo es desventajoso en estos agentes de recubrimiento que contengan estos productos secundarios indeseados, que reducen claramente la calidad del recubrimiento y ya no cumplen los exigentes requisitos de la FDA de idoneidad para alimentos.

65 Son conocidos agentes de recubrimiento acuosos para usos de recubrimiento de latas, pero estos contienen polii-socianatos bloqueados como reticulante, o bien aglutinante que está compuesto por componentes que no cumplen el párrafo 175300 del USA Code of Federal Regulations n° 21, FDA (Food and Drug Administration).

Los poliiisocianatos bloqueados se escinden en el proceso de cocción del correspondiente agente de bloqueo, por ejemplo butanonoxima o ϵ -caprolactama. Estas escisiones pueden permanecer sin embargo parcialmente en la capa de

laca y migrar así después al material a envasar. Por consiguiente, dichos sistemas no son adecuados hasta ahora para uso en el campo alimentario.

Fue por tanto un objetivo de la presente invención proporcionar agentes de recubrimiento acuosos exentos de "BADGE" que fueran conformes con el párrafo 175300 del USA Code of Federal Regulations nº 21, FDA, que contuvieran como máximo un 20% en peso de disolvente orgánico, así como que poseyeran muy buenas propiedades mecánicas, como alta elasticidad, un alto nivel de resistencia frente a disolventes, productos químicos así como sustancias grasas y oleosas, y simultáneamente que presentaran una alta resistencia a los esfuerzos térmicos.

Conforme con la FDA en este contexto significa que se utilizan exclusivamente componentes en las composiciones de aglutinante o en su preparación que están enumerados en el párrafo 175300 del USA Code for Federal Regulations Nº 21 (FDA).

Este objetivo básico podía resolverse mediante el agente de recubrimiento descrito a continuación.

Son objeto de la invención por consiguiente agentes de recubrimiento acuosos que contienen

A) uno o varios poliolésteres solubles en agua con un índice de OH de 20 a 300 mg KOH/g y un índice de acidez de 20 a 80 mg KOH/g obtenibles mediante la reacción de

a) 49 a 40% en moles de un componente ácido carboxílico que contiene

a1) uno o varios ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos con una funcionalidad $\text{COOH} \geq 2$ o sus anhídridos, y

a2) eventualmente ácidos monocarboxílicos aromáticos, cicloalifáticos y/o alifáticos

con

b) 51 a 60% en moles de un componente alcohol que contiene

b1) uno o varios polioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con un peso molecular numérico medio de 62 a 272 g/mol, así como una funcionalidad OH media ≥ 2 y

b2) eventualmente monoalcoholes alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos,

B) uno o varios reticulantes reactivos frente a grupos OH, seleccionados del grupo compuesto por resinas fenólicas, resinas aminoplásticas, resinas de benzoguanidina y/o resinas úricas con una funcionalidad respectiva (referida a los grupos reactivos con OH) ≥ 2 ,

C) agua

D) agentes de neutralización y

E) disolventes, coadyuvantes y aditivos opcionales,

así como un procedimiento para su preparación mediante el mezclado de los componentes individuales A) - E) entre sí, neutralizándose primero total o parcialmente A), eventualmente en presencia de C), con D), antes de añadir los componentes B), E) así como las cantidades restantes de C) y D).

En el componente a1), se utilizan como ácidos o anhídridos di- o policarboxílicos aromáticos preferiblemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido trimelítico y/o anhídrido del ácido piromelítico, de forma especialmente preferida anhídrido del ácido ftálico, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, de forma muy especialmente preferida anhídrido del ácido ftálico y/o ácido tereftálico.

Como ácidos di- o policarboxílicos alifáticos se utilizan en a1) preferiblemente ácido succínico, ácido maleico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico, ácidos grasos dimerizados, anhídrido del ácido succínico y/o anhídrido del ácido maleico, de forma especialmente preferida anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido maleico y/o ácido adípico, de forma muy especialmente preferida ácido adípico y/o anhídrido del ácido maleico.

Como ácidos di- o policarboxílicos cicloalifáticos se utilizan en a1) preferiblemente ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido hexahidroftálico y/o anhídrido del ácido hexahidroftálico, de forma especialmente preferida ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y/o anhídrido del ácido hexahidroftálico, de forma muy especialmente preferida ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico.

En el componente a2) se utilizan preferiblemente como ácidos monocarboxílicos ácido acético, ácido propiónico, ácido 1-octanoico, ácido 1-decanoico, ácido 1-dodecanoico, ácido 1-octadecanoico, ácidos grasos saturados e insaturados y/o ácido benzoico, de forma especialmente preferida ácido 1-dodecanoico, ácido 1-octadecanoico, ácidos

ES 2 304 574 T3

grasos saturados e insaturados y/o ácido benzoico, de forma muy especialmente preferida ácidos grasos saturados e insaturados y/o ácido benzoico.

5 En el componente b1) se utilizan como polioles alifáticos preferiblemente etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita y/o sorbita, de forma especialmente preferida etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina y/o trimetilolpropano, de forma muy especialmente preferida etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol y/o trimetilolpropano.

10 En el componente b2) se utilizan como monoalcoholes preferiblemente metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-decanol, 1-dodecanol, butilglicol y/o butildiglicol, de forma especialmente preferida 2-etilhexanol, 1-decanol, 1-dodecanol, ciclohexanol, butilglicol y/o butildiglicol, de forma muy especialmente preferida 2-etilhexanol, ciclohexanol, butilglicol y/o butildiglicol.

15 Los compuestos citados de los componentes a1), a2), b1) y b2) pueden utilizarse respectivamente individualmente o en cualquier mezcla entre sí en los respectivos componentes.

20 La preparación de los poliolésteres esenciales de la invención del componente A1) se realiza de manera conocida por sí misma según procedimientos como los descritos detalladamente por ejemplo en "Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie", Verlag Chemie Weinheim, 4ª edición (1980) vol. 19. pág. 61 y siguientes o en H. Wagner y H.F. Sarx en "Lack-kunstharze", Carl Hanser Verlag, Munich (1971), páginas 86 a 152.

25 La preparación se lleva a cabo preferiblemente en estado fundido, eventualmente en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de esterificación convencional, como por ejemplo ácidos, bases o compuestos de metales de transición, como por ejemplo tetrabutylato de titanio, óxido de dibutilestano o ácido butilestánnico, a temperaturas de 80 a 270°C, preferiblemente de 100 a 250°C, en atmósfera de nitrógeno. A este respecto, la corriente de nitrógeno sirve también para separar el agua de reacción formada. La separación del agua de reacción puede realizarse sin embargo también mediante la aplicación de un vacío de preferiblemente hasta 0,01 kPa. Eventualmente, puede añadirse también un agente de barrido como por ejemplo xileno, para la descarga del agua de reacción. La reacción de esterificación se lleva a cabo hasta que se alcanzan los valores pretendidos de índice de hidroxilo e índice de acidez así como de viscosidad. En una forma de realización preferida de la invención, se prepara primero un polioléster con funcionalidad OH que no presenta funciones ácido carboxílico y/o carboxilato libres, o sólo cantidades pequeñas, que después se hace reaccionar en una etapa posterior con un anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico, como por ejemplo anhídrido del ácido ftálico, con apertura de anillo y formación de semiéster, formándose después grupos ácido carboxílico y/o carboxilato libres.

35 Los pesos moleculares ponderales medios Mw de los poliolésteres solubles en agua esenciales según la invención del componente A) se encuentran a >3.000 g/mol, preferiblemente >7.500 g/mol, de forma especialmente preferida >10.000 g/mol y de forma muy especialmente preferida entre 10.000 y 30.000 g/mol, de forma particular entre 10.000 y 20.000 g/mol.

45 Los índices de OH de los poliolésteres A) solubles en agua esenciales según la invención se encuentran en el intervalo de 20 a 300 mg KOH/g, preferiblemente de 25 a 200 mg KOH/g, de forma especialmente preferida de 30 a 150 mg KOH/g y de forma muy especialmente preferida de 35 a 100 mg KOH/g, referido a la resina sólida.

Los índices de acidez de los poliolésteres A) solubles en agua se encuentran en el intervalo de 20 a 80 mg KOH/g, preferiblemente de 25 a 75 mg KOH/g, de forma especialmente preferida de 30 a 70 mg KOH/g, y de forma muy especialmente preferida de 40 a 60 mg KOH/g, referido a la resina sólida.

50 Como compuestos del componente B) se prefieren las resinas fenólicas Uravar SFC 112® (resina fenólica no plastificada de la compañía DMS Coatings Resin, Zwolle, Holanda), Uravar FB 209 57 BT® (resina fenólica butilada de la compañía DSM Coatings Resin, Zwolle, Holanda), Uravar FB 190® o SFC 138® (resina fenólica eterificada de la compañía DSM Coatings Resin, Zwolle, Holanda, y Bakelite 9610 LW® (resina resol-fenol modificada con resol de la compañía Bakelite AG, Iserlohn, Alemania).

55 Como compuestos del componente B) se prefieren las resinas de melamina Cymel® 303 (Cytec Netherlands, Botlek, Holanda), y Maprenal® MF 900 (SCB Surface Specialties, Bruselas, Bélgica).

60 Como compuestos del componente B) se prefieren las resinas de benzoguanidina Cymel® 1123 (Cytec Netherlands, Botlek, Holanda) y Maprenal® MF 980 (UCB Surface Specialties, Bruselas, Bélgica).

Como compuestos del componente B) se prefieren las resinas úricas UFR® 80 (Cytec Netherlands, Botlek, Holanda) y Viamin® (UCB Surface Specialties, Bruselas, Bélgica).

65 Se prefiere especialmente el uso individual de resinas de melamina como componente de reticulacion B), de forma muy especialmente preferida aquellas del tipo anteriormente citado.

ES 2 304 574 T3

Los agentes de neutralización adecuados del componente D) para la neutralización de los grupos ácido carboxílico de los poliolésteres de A) son tanto bases inorgánicas como orgánicas. Se prefieren utilizar aminas primarias, secundarias y terciarias y amoníaco, de forma especialmente preferida aminas terciarias como por ejemplo trietilamina, tributilamina, *N*-metildietanolamina, *N,N*-dimetiletanolamina, *N,N*-dietiletanolamina, trietanolamina, triisopropilamina y triisopropanolamina. Son muy especialmente preferidas *N,N*-dimetiletanolamina, trietanolamina y trietilamina.

Son componentes del componente E) por ejemplo antiespumantes, espesantes, agentes de nivelación, pigmentos, cargas, emulsionantes, coadyuvantes de dispersión, agentes fotoprotectores y también disolventes.

La viscosidad de procesamiento deseada se ajusta generalmente mediante la adición de disolventes orgánicos o agua, preferiblemente agua.

Para ajustar viscosidades de procesamiento muy determinadas o conseguir propiedades reológicas especiales, es también posible utilizar agentes de espesamiento o combinaciones de diferentes agentes de espesamiento, por ejemplo espesantes iónicos y asociativos.

Para hacer soluble en agua los poliésteres del componente A), deben neutralizarse total o parcialmente los grupos ácido carboxílico contenidos con un agente de neutralización. A este respecto, puede añadirse el agente de neutralización D) antes, durante o después de la transferencia del éster según la invención a la fase acuosa, prefiriéndose una neutralización antes de la transferencia a la fase acuosa.

Convencionalmente, la cantidad de componente D) utilizada para ello es de 0,4 a 1,5 mol, preferiblemente de 0,5 a 1,4 mol, y de forma especialmente preferida de 0,6 a 1,3 mol, referida a todas las funciones COOH calculadas proporcionadas en A).

Para la transferencia de los poliolésteres del componente A) a la fase acuosa, se incorporan estos, eventualmente con cizallamiento fuerte, como por ejemplo con agitación fuerte, al agua de dispersión C) o se agita a la inversa el agua de dispersión C) respecto al polioléster y/o poliolésteres. A este respecto, a menudo es ventajoso añadir al polioléster antes del proceso de dispersión disolvente orgánico soluble en agua del componente E), que sirve casi como coadyuvante de solución o codiluyente. Dichos disolventes son por ejemplo butilglicol o butildiglicol.

La relación de cantidades de los componentes A) y B) se encuentra convencionalmente entre 99:1 y 50:50% en peso, preferiblemente entre 99:1 y 65:35% en peso y de forma muy especialmente preferida entre 99:1 y 80:20% en peso, referido a las formas de administración.

Preferiblemente, en el procedimiento según la invención se neutraliza primero el componente A) de poliolésteres solubles en agua con el componente D), y la mezcla resultante se mezcla a continuación eventualmente con fuerte cizallamiento con agua C), obteniéndose una dispersión o solución acuosa de poliéster. A continuación, se agitan o emulsionan el componente reticulante B) y los disolventes y coadyuvantes y aditivos opcionales del componente E).

Son otro objeto de la invención recubrimientos y sustratos recubiertos que se preparan utilizando los agentes de recubrimiento según la invención.

Los sustratos preferidos para el recubrimiento con los agentes de recubrimiento según la invención son metales, como sirven convencionalmente para la preparación de contenedores, envases y latas para contacto con alimentos.

Preferiblemente, el recubrimiento de sustrato se realiza con los agentes de recubrimiento según la invención según el procedimiento de lacado en cinta.

El secado y endurecimiento de los recubrimientos se realiza en general en condiciones de cocción de hasta 270°C, preferiblemente hasta 240°C y de forma especialmente preferida hasta 200°C.

Los recubrimientos de sustrato así obtenidos se caracterizan por una adherencia a metales especialmente buena, una alta dureza y a la vez una elasticidad especialmente buena, que son propiedades opuestas entre sí. Además, los recubrimientos poseen una resistencia muy alta frente a disolventes, compuestos químicos y agua, y presentan una buena resistencia a la esterilización, una buena nivelación así como un alto brillo. Están exentos de "BADGE" y son muy adecuados como recubrimientos de latas en contacto con alimentos.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, los datos de porcentaje se refieren al peso.

Como datos de referencia, se determinaron el contenido de sólidos (procedimiento de capa gruesa: tapa, 1 g de muestra, 1 h a 125°C, estufa de convección, documento DIN EN ISO 3251), el índice de acidez (mg KOH/g de muestra, valoración con solución de NaOH 0,1 mol/l, documento DIN 53402), la viscosidad (viscosímetro de rotación VY 550 de la compañía Haake GmbH, Karlsruhe, Alemania, matraz MV-DIN a viscosidad < 10.000 mPas/23°C), el índice de OH (mg KOH/g de muestra, acetilación, hidrólisis, valoración con NaOH 0,1 mol/l, documento DIN 53240) y el índice de color Hazen (índice de color Hazen según la norma DIN 53995, dispositivo colorimétrico Lico® 400,

ES 2 304 574 T3

Dr. Lange GmbH, Berlín, Alemania). El índice de acidez y de OH se dan tanto para la forma de administración (Fa) como para la resina sólida (Rs). El contenido de OH puede calcularse a partir del índice de OH mediante división entre 33.

Como aditivos y aglutinantes se emplearon:

- Byk 301®: agente de nivelación al 52% en 2-butoxietanol, Byk Chemie, Wesel, Alemania.
- Cymel 303®: reticulante de resina de melamina, exento de disolvente, Cytec Netherlands, Botlek, Holanda).
- Epikote® 1007: resina epoxi exenta de disolventes, Resolution Performance Products, 3190 AN Hoogvliet Rt, Holanda.
- SFC 112®: resina fenólica no eterificada al 72% en 1-butanol, DSM Coating Resins, Zwolle, Holanda.
- Uravar FB 209® BT-59: resina fenólica butilada al 57% en 1-butanol/tolueno 4:1, DSM Coating Resins, Zwolle, Holanda.
- Additol XK 406®: resina fenólica al 8% en petróleo/xileno/1-butanol/ácido fosfórico/agua 16,5:12,5:12:4:1, UCB Surface Specialties, Bruselas, Bélgica.

Ejemplo 1

Preparación de un polioléster soluble en agua A1)

Se pesaron conjuntamente 4418 g de dietilenglicol y 1596 g de trimetilolpropano en un reactor de 15 l que está provisto de agitador, calentador, control automático de la temperatura, conducción de nitrógeno, columna, separador de agua y colector, y se calentaron con agitación y conducción de nitrógeno a 120°C. Después, se añadieron 682 g de ácido adípico, 2717 g de ácido tereftálico y 3806 g de anhídrido del ácido ftálico, y se calentó la mezcla a 230°C de modo que la temperatura de cabeza de la columna no superara los 103°C. A este respecto, se separó el agua de reacción. Se condensó hasta una viscosidad de resina de 85 a 90 segundos (tiempo de vertido de un vaso DIN 4 mm a 23°C, disuelto al 55% en acetato de metoxipropilo). Después, se enfrió a 140°C. Hasta este momento de la reacción, se retiraron 1428 g de resina para muestras. Se añadieron al contenido restante del recipiente 1428 g de anhídrido del ácido ftálico y se agitó a 140°C de modo que se alcanzara una viscosidad de resina de 88 a 92 segundos (tiempo de flujo de un matraz DIN 4 mm a 23°C, disuelto al 50% en acetato de metoxipropilo). Se retiraron después en total 2550 g de resina (incluyendo las muestras extraídas), después se añadieron 4050 g de butilglicol y se disolvió con agitación durante 2 horas a 100°C. A continuación, se enfrió a 60°C y se filtró el contenido del recipiente. Dio como resultado una solución con un contenido en sólidos de 70,4% en peso, un índice de acidez de 37 mg KOH/g, un índice de OH de 47 mg KOH/g (referido a la resina sólida), un índice de color Hazen de 43 APHA y una viscosidad de 12.516 mPa.s a 23°C).

Ejemplo 2

Preparación de un polioléster soluble en agua A2)

Se pesaron conjuntamente 4023 g de dietilenglicol y 1453 g de trimetilolpropano en un reactor de 15 l que estaba provisto de agitador, calentador, control automático de la temperatura, conducción de nitrógeno, columna, separador de agua y colector, y se calentó con agitación y conducción de nitrógeno a 120°C. Después, se añadieron 3174 g de ácido tereftálico y 3458 g de anhídrido del ácido ftálico, y se calentó la mezcla a 230°C de modo que la temperatura de cabeza de la columna no superara los 103°C. A este respecto, se separó el agua de reacción. Se condensó hasta un índice de acidez de < 5 mg KOH/g. Después, se enfrió a 140°C. Se retiraron después en total 1309 g de resina (incluyendo las muestras extraídas). Se añadieron al contenido restante del recipiente 1309 g de anhídrido del ácido ftálico y se agitó a 140°C hasta alcanzar un índice de acidez de 45 a 50 mg KOH/g. Se retiraron después en total 1550 g de resina (incluyendo las muestras extraídas), después se añadieron 4050 g de butilglicol y se disolvió con agitación durante 2 horas a 100°C. A continuación, se enfrió a 60°C y se filtró el contenido del recipiente. Dio como resultado 13500 g de una solución de poliéster con un contenido en sólidos de 70,2% en peso, un índice de acidez de 33,5 mg KOH/g, un índice de OH de 75 mg KOH/g (referido a la resina sólida), un índice de color Hazen de 50 APHA y una viscosidad de 5370 mPa.s.

Ejemplo 3

(Comparativo, modificación del ejemplo II, página 6 del documento EP-A 1277814)

Se modificó el ejemplo II del documento EP-A 1277814 con las materias primas y relaciones de cantidades dadas. Puesto que no se dan temperaturas de esterificación, se seleccionó una temperatura de reacción de esterificación típica de 230°C. Dio como resultado una resina amarillenta con un contenido en sólidos de 40,7% en peso, un índice de acidez de 0,73 mg KOH/g y una viscosidad de 45.000 mPa.s (23°C).

ES 2 304 574 T3

Ejemplo 4

Lacas y ensayos técnicos de lacas

Se mezclaron los poliésteres solubles en agua según el ejemplo 1 y 2 con tanta *N,N*-dimetiletanolamina que dio como resultado un grado de neutralización de un 120%. Después, se añadieron con agitación intensiva agua, reticulante B) y aditivo E) a temperatura ambiente (ejemplos 4a y 4b). Para comparación, se ensayaron un agente de recubrimiento comercial basado en resinas epoxi y fenólica como C1 y un agente de recubrimiento basado en el ejemplo 3 anterior según la receta del experimento II páginas 7+8 del documento EP-A 1277815 como C2.

Las relaciones de cantidades individuales de las lacas preparadas y ensayadas se citan en la tabla 1 siguiente.

Componentes	4a	4b	C1	C2
Poliéster A1	52,84 g			
Poliéster A2		52,84 g		
Poliol del ejemplo 3				61,50 g
Agua	41,65 g	41,65 g		
Cymel® 303	3,09 g	3,09 g		
Byk® 301	0,16 g	0,16 g		
Formaldehído/resina fenólica ¹⁾			13,80 g	
Epikote® 1007			82,90 g	
H ₃ PO ₄ a 10% en 1-butanol			3,30 g	
SFC® 112				12,60 g
Uravar® FB 209				2,80 g
Additol® XK 406				0,30 g
Éster DBE (éster dibásico) ²⁾				11,80 g
Diluyente ³⁾				11,00 g

¹⁾ Resistherm LVP BBB 2036, Bayer AG Leverkusen, Alemania

²⁾ INVISTA Germany DuPont Textiles & Interiors GmbH, Bad Homburg v.d.H, Alemania.

³⁾ Mezcla de 334 partes en peso de Dowanol PM (Dow Chemical, Stade, Alemania), 65 partes en peso de acetato de butilo, 460 partes en peso de Solvesso 150 (Esso AG, Colonia, Alemania) y 140 partes en peso de butilglicol.

Las lacas transparentes descritas anteriormente se aplicaron a placas de hojalata T1 (Rasselstein Hoesch, Andernach, Alemania) con una rasqueta comercial y se cocieron durante 10 minutos a 180°C en estufa con recirculación de aire. Proporcionaron espesores de capa de película seca de 8-10 µm.

ES 2 304 574 T3

Se determinaron las siguientes propiedades técnicas de lacas:

Ensayo	4a	4b	C1	C2
Adherencia a sección de rejilla ^{a)}	0	0	0-1	0-1
Ensayo de flexión por golpe ^{b)}	65	52	27	90
Embutición profunda/copas redondas ^{c)}	0	0	0	0
Resistencia al apilamiento ^{d)}	0	0	0	0
Ensayo de frotamiento con MEK ^{e)}	80	70	>100	30
Esterilización ^{f)}	2	2	01	2-3

^{a)} Valoración de la adherencia a sección de rejilla (según la norma DIN 53151): valoración: 0 = buena, 5 = mala.

^{b)} Dispositivo de ensayo de flexión por golpe Erichsen de tipo 471 (máquina de ensayos (Erichsen GmbH & Co KG, Hemer, Alemania), martillo de percusión 2300 g, altura de caída 650 mm, datos de longitud de agrietamiento en mm).

^{c)} Máquina de ensayo de embutición profunda en copas Erichsen (Erichsen GmbH & Co. KG, Hemer, Alemania), valoración según la norma DIN 53230.

^{d)} Se apilaron dos placas recubiertas con los lados lacados enfrentados. Se dispuso entre las placas recubiertas un filtro de banda negra. A continuación, se cargó el apilamiento con una placa de acero para una mejor distribución del peso y un peso de 5 kg, y se dejó reposar durante 16 h a 50°C. Después del reposo, se comprobaron visualmente los eventuales deterioros de la película (como marcas de impresión del papel de filtro); valoración: 0 = buena, 5 = mala.

^{e)} Se movió a un lado y a otro un tapón de algodón empapado con metiletilcetona (MEK) con una presión constante sobre la película de laca 100 veces (100 dobles pasadas). En caso de que fuera observable ya con menos de 100 dobles pasadas un fuerte deterioro o desprendimiento, se interrumpió el ensayo. A continuación, se evaluaron visualmente en las placas el deslustrado y/o desprendimiento de película.

^{f)} Se trataron recubrimientos endurecidos en un esterilizador (Aesculap JA 154, Aesculap AG, Tuttlingen, Alemania) durante 2 h a 12 MPa/121°C, y a continuación se realizó en el recubrimiento el análisis de pérdida de adherencia (desprendimiento), pérdida de brillo, manchas de agua, formación de vesículas; valoración: 0 = buena, 5 = mala.

Discusión de los resultados

Con las lacas acuosas de los ejemplos 1 y 2 (ejemplos 4a y 4b) y la laca C1 convencional, pueden prepararse recubrimientos con una adherencia notable, muy buena embutición profunda y muy buena resistencia al apilamiento. La resistencia a disolventes, resistencia a la esterilización y elasticidad de la laca convencional es algo mejor que en las lacas acuosas según la invención. Las lacas según la invención están sin embargo totalmente exentas de residuos de bisfenol A-diglicidiléter frente a la comparación 1, y tienen una proporción claramente menor de disolventes orgánicos. La laca comparativa C2 tiene por el contrario una resistencia a los disolventes y elasticidad claramente peores y una alta proporción de disolvente.

REIVINDICACIONES

1. Agentes de recubrimiento acuosos que contienen

- 5 A) uno o varios poliolésteres solubles en agua con un índice de OH de 20 a 300 mg KOH/g y un índice de acidez de 20 a 80 mg KOH/g obtenibles mediante la reacción de
- 10 a) 49 a 40% en moles de un componente ácido carboxílico que contiene
- 10 a1) uno o varios ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos con una funcionalidad $\text{COOH} \geq 2$ o sus anhídridos, y
- a2) eventualmente ácidos monocarboxílicos aromáticos, cicloalifáticos y/o alifáticos
- 15 con
- b) 51 a 60% en moles de un componente alcohol que contiene
- 20 b1) uno o varios polioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con un peso molecular numérico medio de 62 a 272 g/mol, así como una funcionalidad OH media ≥ 2 y
- b2) eventualmente monoalcoholes alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos,
- 25 B) uno o varios reticulantes reactivos frente a grupos OH, seleccionados del grupo compuesto por resinas fenólicas, resinas aminoplásticas, resinas de benzoguanidina y/o resinas úricas con una funcionalidad respectiva (referida a los grupos reactivos con OH) ≥ 2 ,
- C) agua
- 30 D) agentes de neutralización y
- E) disolventes, coadyuvantes y aditivos opcionales.

2. Agentes de recubrimiento acuosos según la reivindicación 1, **caracterizados** porque el componente a1) está compuesto por uno o varios ácidos carboxílicos o derivados seleccionados del grupo compuesto por: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido trimelítico, anhídrido del ácido piromelítico, ácido succínico, ácido maleico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácidos grasos dimerizados, anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido maleico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido hexahidroftálico y anhídrido del ácido hexahidroftálico.

3. Agentes de recubrimiento acuosos según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizados** porque el componente a2) está compuesto por uno o varios ácidos monocarboxílicos seleccionados del grupo compuesto por ácido acético, ácido propiónico, ácido 1-octanoico, ácido 1-decanoico, ácido 1-dodecanoico, ácido 1-octadecanoico, ácidos grasos saturados e insaturados y ácido benzoico.

4. Agentes de recubrimiento acuosos según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque el componente b1) está compuesto por uno o varios polioles seleccionados del grupo compuesto por etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol y sorbita.

5. Agentes de recubrimiento acuosos según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** porque el componente b2) está compuesto por uno o varios monoalcoholes seleccionados del grupo compuesto por metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-decanol, 1-dodecanol, butilglicol y butildiglicol.

6. Procedimiento para la preparación de agentes de recubrimiento acuosos según una de las reivindicaciones 1 a 5 mediante el mezclado de los componentes individuales A) - E) entre sí, neutralizándose primero total o parcialmente A) eventualmente en presencia de C) con D) antes de añadir los componentes B), E), así como las cantidades restantes de C) y D).

7. Uso de los agentes de recubrimiento acuosos según una de las reivindicaciones 1 a 5 para la preparación de recubrimientos.

8. Recubrimientos obtenibles a partir de agentes de recubrimiento acuosos según una de las reivindicaciones 1 a 5.

9. Sustratos recubiertos con recubrimientos según la reivindicación 8.

10. Latas metálicas recubiertas con recubrimientos según la reivindicación 8.