



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 337 504**

(51) Int. Cl.:
B32B 27/36 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06801079 .2**

(96) Fecha de presentación : **09.08.2006**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1945453**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2008**

(54) Título: **Revestimientos sin glicidil-éter aromático y bisfenol A.**

(30) Prioridad: **11.08.2005 US 707494 P**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.04.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.04.2010

(73) Titular/es: **Valspar Sourcing, Inc.**
901 3rd Avenue South, P.O. Box 1461
Minneapolis, Minnesota 55440-1461, US

(72) Inventor/es: **Goodwin, Ronald, L.;**
Paulson, Greg;
Mayr, Peter;
Cooke, Paul;
Robinson, James;
Violleau, Anthony y
Fielding, Trevor

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Revestimientos sin glicidil-éter aromático y bisfenol A.

5 Campo técnico

La invención se refiere a composiciones para revestimiento protector y a métodos para revestir sustratos metálicos útiles en la fabricación de, por ejemplo, recipientes para envases. La invención se refiere también a recipientes para envasado de alimentos, en particular a recipientes de varias piezas, provistos de tapas del tipo “de fácil apertura”, que tienen una superficie interior revestida con tales revestimientos protectores.

Antecedentes

Se aplican revestimientos protectores al interior de recipientes metálicos (por ejemplo latas) para alimentos y bebidas con el fin de evitar que su contenido entre en contacto con las superficies metálicas de los recipientes. El contacto del contenido del recipiente con la superficie metálica interior, en especial cuando se trata de productos ácidos tales como bebidas de refresco y zumo de tomate, puede llevar a la corrosión del recipiente metálico, y dar como resultado contaminación y deterioro del contenido. También se aplican revestimientos protectores al interior de recipientes para alimentos y bebidas con el fin de evitar la corrosión en el espacio libre superior del recipiente entre el nivel de llenado del producto alimenticio y la tapa del recipiente, que resulta particularmente problemática en el caso de productos alimenticios con alto contenido de sal.

Los interiores de recipientes metálicos están revestidos típicamente con una delgada película termoendurecida, para proteger la superficie metálica interior del ataque del contenido. Se han empleado como revestimientos protectores para el interior de latas diversas composiciones de (co)polímeros sintéticos y sus mezclas, entre ellos (co)polímeros de poli(cloruro de vinilo); (co)polímeros (met)acrílicos con funcionalidad vinilo; (co)polímeros de polibutadieno; (co)polímeros de fenol-formaldehído; (co)polímeros con funcionalidad epoxi; resinas de alquido/aminoplasto y materiales oleorresinosos. Estas composiciones de (co)polímeros termocurables se aplican habitualmente como disoluciones o dispersiones en disolventes orgánicos volátiles.

Las composiciones para revestimiento protector termocuradas presentan generalmente una adhesión y flexibilidad del revestimiento suficientes para mantener la integridad de la película durante la fabricación del recipiente. También se necesita que la composición para revestimiento tenga adhesión y flexibilidad suficientes para resistir las condiciones de elaboración a las cuales se somete el recipiente durante el envasado del producto. Otras características de comportamiento deseadas en los revestimientos curados incluyen la protección frente a la corrosión y una suficiente resistencia química, contra la abrasión y el desgaste usual. Los revestimientos utilizados en el interior de recipientes metálicos para alimentos cumplen también, preferiblemente, los criterios regulatorios gubernamentales. Para el contacto con alimentos, los (co)polímeros y materiales utilizados en estos revestimientos son típicamente derivados de componentes aceptables por la Administración de Medicamentos y Alimentos de los EE.UU. (U.S. Food and Drug Administration, FDA) tal como se publica en el Título 21 del Código de Reglamentos Federales (Code of Federal Regulations) de EE.UU., sección 175.300.

Recientemente se han utilizado sistemas de revestimiento multi-capa para revestir el interior de recipientes para alimentos y bebidas, en los cuales la capa superior o laca contiene una resina epoxídica reticulada con una resina fenólica. Estas “lacas oro” con base epoxídica presentan típicamente una buena adhesión y son adecuadas para conservar alimentos y bebidas ácidos. Sin embargo, existe la idea de que algunos revestimientos con base epoxídica que contienen bisfenol A (BPA), bisfenol F (BPF), y compuestos de glicidil-éter aromático, móviles, son menos aceptables para conservar alimentos.

En la actualidad, la industria del envasado de alimentos y las asociaciones de consumidores buscan artículos de envase metálicos revestidos preparados a partir de composiciones para revestimiento exentas de BPA, BPF y compuestos de glicidil-éter aromático, móviles, y que presenten excelente resistencia a la corrosión y química, y aceptable adhesión y flexibilidad durante la fabricación del recipiente. La industria continúa buscando una composición para revestimiento ideal para el uso como revestimiento protector en recipientes metálicos para alimentos.

55 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a composiciones para revestimiento protector endurecibles, exentas de BPA, BPF, BADGE y BFDGE, para revestir sustratos metálicos. La presente invención se refiere también a composiciones para revestimiento protector sustancialmente exentas de BPA, BPF, y compuestos de glicidil-éter aromático [por ejemplo diglicidil-éter de bisfenol A (BADGE), diglicidil-éter de bisfenol F (BFDGE), y opcionalmente glicidil-éter de novolaca (NOGE)], móviles.

La presente invención se refiere también a métodos útiles para aplicar revestimientos protectores al recubrimiento interior de recipientes metálicos adecuados para el contacto con alimentos. Por ejemplo, una composición para revestimiento curada ilustrativa de la presente invención muestra propiedades químicas y físicas adecuadas para el uso como sistema de revestimiento protector en el interior de recipientes metálicos utilizados para el envasado de alimentos y bebidas. La presente invención se refiere además a un recipiente metálico para conservar alimentos en el cual se apli-

ca la composición para revestimiento protector multi-capas exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE a una superficie interior del recipiente.

Un aspecto de la presente invención proporciona una composición endurecible para revestimiento de envases que comprende una composición de capa que contiene un (co)polímero de poliéster y un reticulante de capa inferior; y una composición de capa superior que contiene un (co)polímero de poli(cloruro de vinilo) dispersado en un líquido vehiculante de capa superior sustancialmente no acuoso, un reticulante de capa superior, y un (co)polímero (met)acrílico funcional, en donde la composición para revestimiento de envases está sustancialmente exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE, móviles. En una realización actualmente preferida, la composición para capa superior está completamente exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE.

En algunas realizaciones actualmente preferidas, el reticulante de capa inferior y/o el reticulante de capa superior contienen dos o más grupos funcionales seleccionados de hidroxilo, amino, vinilo, e isocianato bloqueado. En realizaciones actualmente preferidas adicionales, el (co)polímero (met)acrílico funcional contiene uno o más grupos funcionales seleccionados de hidroxilo, carboxilo, y oxirano. En una realización particularmente preferida, al menos una de las composiciones de capa inferior y de capa superior contiene al menos un material del grupo de un estabilizante de PVC o un pigmento.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para revestir un sustrato metálico con una composición multi-capas endurecible para envases, en donde la composición para envases endurecida está sustancialmente exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE, móviles. El método incluye los pasos de aplicar una composición de capa inferior a un sustrato metálico, en donde la composición de capa inferior contiene un (co)polímero de poliéster y un reticulante de capa inferior; aplicar una composición de capa superior al sustrato metálico provisto de la capa inferior, en donde la composición de capa superior contiene un (co)polímero de poli(cloruro de vinilo) dispersado en un líquido vehiculante de capa superior sustancialmente no acuoso, un reticulante de capa superior, y un (co)polímero (met)acrílico funcional; y curar las composiciones de capa inferior y de capa superior a fin de proporcionar una película endurecida de las composiciones de capa inferior y de capa superior sobre el sustrato metálico, en donde la película endurecida está sustancialmente exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE, móviles.

En otro aspecto de la invención se proporciona un recipiente metálico para alimentos, en el cual al menos una superficie interior del recipiente está revestida con una composición para revestimiento de envases endurecida, de acuerdo con la presente invención. Preferiblemente, el recipiente metálico para alimentos es una lata de varias piezas que tiene al menos una tapa del tipo “de fácil apertura”, estando al menos una superficie interior de la tapa “de fácil apertura” revestida con una composición para revestimiento de envases endurecida, de acuerdo con la presente invención.

Preferiblemente, la composición para revestimiento de envases endurecida mantiene la inhibición de la corrosión del metal, imparte resistencia química frente a la exposición a alimentos ácidos, y consigue la integridad de la película curada, con buena adhesión al sustrato metálico y entre capas, y flexibilidad suficiente para la fabricación del recipiente. En algunas realizaciones preferidas, la composición para revestimiento endurecida estabiliza también organosoles con base de PVC frente a la deshidrocloración y/o capta ácido clorhídrico, lo cual resulta útil para proporcionar una resistencia mejorada frente a alimentos ácidos y para fabricar recipientes con tapas “de fácil apertura”.

Los detalles de una o más realizaciones de la invención están expuestos en la Descripción Detallada de las Realizaciones Preferidas siguiente. Estos y otros aspectos, características, y ventajas de la presente invención se harán evidentes a partir de los Ejemplos y las Reivindicaciones que aparecen a continuación.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Definiciones

Tal como se emplea en la presente memoria, la expresión “compuestos de glicidil-éter aromáticos” indica compuestos seleccionados del grupo consistente en diglicidil-éter de bisfenol A (BADGE) [2,2'-bis(4-hidroxifenil)propano bis(2,3-epoxi-propil)éter], diglicidil-éter de bisfenol F (BFDGE), y glicidil-éter de novolaca (NOGE), y combinaciones de los mismos, tanto en estado sin curar como en estado curado.

La expresión “sustancialmente exento” de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la presente invención contienen menos de 100 partes por millón (abreviado ppm) del compuesto móvil en cuestión.

La expresión “esencialmente exento” de un compuesto móvil particular significa que la composición de la presente invención contiene menos de cinco partes por millón del compuesto móvil en cuestión.

La expresión “completamente exento” de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la presente invención contienen menos de 20 partes por mil millones del compuesto móvil en cuestión.

El término “móvil” significa que el compuesto puede ser extraído del revestimiento curado cuando un revestimiento (típicamente con un espesor de 1 mg/cm²) es expuesto a una disolución de etanol al diez por ciento durante dos horas a 121°C, seguido de exposición durante 10 días en el seno de la disolución a 49°C.

Si las frases antes mencionadas se emplean sin el término “móvil” (por ejemplo “sustancialmente exento de BPA, BPF, BADGE y BFDGE”), las composiciones de la presente invención contienen menos de la cantidad antes indicada del compuesto, tanto si el compuesto es móvil en el revestimiento como si está fijado a un constituyente del revestimiento.

Tal como se emplea en la presente memoria, la expresión “sistema de revestimiento multi-capa” se define como un sistema de revestimiento que requiere la aplicación de al menos dos composiciones para revestimiento químicamente distintas a la superficie de un sustrato particular.

La expresión “sistema de revestimiento bi-capa” se define como un sistema de revestimiento multi-capa en el cual *sólo* dos composiciones para revestimiento químicamente distintas son aplicadas a la superficie de un sustrato particular.

La expresión “composición de capa inferior” se define como la composición para revestimiento que ha de ser aplicada entre la superficie de un sustrato y una “composición de capa superior”, y es sinónimo de “revestimiento de base”, “imprimación” o “apresto” en un sistema bi-capa.

La expresión “composición de capa superior” se define como la composición para revestimiento que ha de ser aplicada sobre una composición de capa inferior ya aplicada, y es sinónimo de “revestimiento de capa superior” o “laca” en un sistema de revestimiento bi-capa.

La expresión “composición para revestimiento curada” se define como el revestimiento (co)polímero adherente que está presente sobre un sustrato como consecuencia del curado o endurecimiento al menos parcial de una composición para revestimiento, por ejemplo por formación de película, reticulación, y similares.

La expresión “sólidos del revestimiento” se define como el conjunto de todos los materiales no volátiles que quedan en la “composición para revestimiento curada” sobre el sustrato revestido, tras el curado.

El término “(co)polímero” se define como un homopolímero macromolecular derivado de una única entidad reactiva (por ejemplo el monómero) o bien un copolímero macromolecular derivado de múltiples entidades reactivas, o mezclas de los mismos.

A menos que se indique otra cosa, la referencia a un compuesto de “(met)acrilato” (en donde “met” se encuentra entre paréntesis) significa incluir tanto compuestos de acrilato como compuestos de metacrilato.

La expresión “dispersado en”, en relación con un polímero “dispersado en” un líquido vehiculante, significa que el polímero puede estar mezclado en un líquido vehiculante con el fin de formar una mezcla fluida multifase (por ejemplo sólido/líquido), macroscópicamente uniforme, y se pretende que incluya mezclas en las cuales el líquido vehiculante solvata, hincha o solubiliza parcialmente el polímero dispersado.

La expresión “líquido vehiculante sustancialmente no acuoso” se emplea para indicar un líquido vehiculante en el cual el agua, en caso de estar presente, constituye menos de aproximadamente cinco por ciento en peso del líquido vehiculante.

El término “reticulante” se emplea para indicar un compuesto químico que contiene dos o más grupos químicos (por ejemplo hidroxilo, carboxilo, vinilo e isocianato bloqueado) capaz de experimentar una reacción química inter- o intra-molecular.

La expresión “(co)polímero (met)acrílico funcional” se emplea para indicar un (co)polímero (met)acrílico que contiene uno o más grupos químicos polares seleccionados de hidroxilo, carboxilo y oxirano.

Composiciones para revestimiento

La presente invención se refiere a composiciones para revestimiento endurecibles y a sistemas de revestimiento protector para sustratos metálicos, que incluyen una composición de capa inferior que contiene (1) un (co)polímero de poliéster y un reticulante de capa inferior y (2) una composición para revestimiento de capa superior que contiene un (co)polímero de poli(cloruro de vinilo) dispersado en un líquido vehiculante sustancialmente no acuoso, un reticulante de capa superior y un (co)polímero (met)acrílico funcional.

Preferiblemente, las composiciones para revestimiento endurecibles están sustancialmente exentas de BPA, BPF, BADGE y BFDGE móviles. Más preferiblemente, las composiciones para revestimiento están esencialmente exentas de BPA, BPF, BADGE y BFDGE móviles. Muy preferiblemente, las composiciones para revestimiento están completamente exentas de BPA, BPF, BADGE y BFDGE. En realizaciones actualmente preferidas, la composición de capa inferior contiene además un líquido vehiculante de capa inferior sustancialmente no acuoso, que no precisa ser idéntico en su composición al líquido vehiculante de capa superior sustancialmente no acuoso.

Preferiblemente, el (co)polímero de poliéster tiene un índice de hidroxilo desde aproximadamente uno hasta aproximadamente 40 mg de KOH por gramo de poliéster, y tiene una temperatura de transición vítrea superior a aproximadamente 50°C. Preferiblemente, el reticulante de capa inferior y/o el reticulante de capa superior es un reticulante de aminoplasto que contiene al menos dos grupos funcionales amino, un reticulante de fenoplasto que contiene al menos dos grupos hidroxilo, un reticulante de isocianato bloqueado que contiene al menos dos grupos isocianato bloqueados, o una combinación de los mismos. Preferiblemente, el (co)polímero (met)acrílico funcional contiene al menos un grupo funcional seleccionado de carboxilo, hidroxilo y oxirano.

Las composiciones para revestimiento protector multi-capas de sustratos metálicos de la presente invención son adecuadas para el uso como revestimientos superficiales protectores en la fabricación de envases metálicos a base de hojalata, aluminio, y acero sin estaño. Los sistemas de revestimiento multi-capas son adecuados tanto para el revestimiento interior como para el revestimiento exterior de recipientes para alimentos, fabricados en tres piezas y fabricados por embutición profunda, pero son particularmente preferidos para el revestimiento interior de recipientes para alimentos en donde el revestimiento está en contacto con el alimento.

También se proporciona un método para revestir un sustrato metálico en el cual la composición para revestimiento está sustancialmente exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE, móviles. En realizaciones actualmente preferidas, se proporciona un método para revestir un sustrato metálico en el cual la composición para revestimiento está completamente exenta de BPA, BPF, BADGE, BFDGE y NOGE. Se proporciona además un recipiente metálico para conservar alimentos derivado de un sustrato metálico que tiene al menos una superficie sustancialmente revestida con la composición para revestimiento endurecida que está sustancialmente exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE, móviles. El material compuesto es particularmente útil para fabricar recipientes metálicos para conservar productos alimenticios, entre ellos recipientes de varias piezas que tienen tapas del tipo "de fácil apertura", en donde el revestimiento protector endurecido está en contacto con los alimentos.

Tal como se describe en la presente memoria, la composición para revestimiento exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE incluye preferiblemente una composición de capa inferior que contiene un (co)polímero de poliéster y un reticulante de capa inferior capaz de experimentar reticulación química, preferiblemente con el (co)polímero de poliéster.

La composición para revestimiento de capa inferior (es decir, el revestimiento de base, imprimación o apresto) contiene preferiblemente un (co)polímero de poliéster. De acuerdo con la presente invención se puede emplear un único (co)polímero de poliéster o bien una mezcla de (co)polímeros de poliéster. Preferiblemente, el (co)polímero de poliéster o la mezcla de (co)polímeros de poliéster están presentes en la composición para revestimiento de capa inferior en una cantidad desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 99 por ciento en peso, y más preferiblemente desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 90 por ciento en peso, referida a los sólidos no volátiles.

La composición química del (co)polímero de poliéster no está especialmente limitada. Sin embargo, se prefiere que el (co)polímero de poliéster esté terminado en cada extremo con un grupo funcional. Un especialista en la técnica entenderá que los grupos terminales típicos de poliéster (por ejemplo grupos hidroxilo o carboxilo) pueden, por ejemplo, ser hechos reaccionar o intercambiados químicamente mediante métodos convencionales de síntesis química conocidos en la técnica, a fin de producir (co)polímeros de poliéster con funcionalidad terminal amino, (co)polímeros de poliéster con funcionalidad terminal amido, o bien (co)polímeros de poliéster con funcionalidad terminal urea.

Preferiblemente, los grupos funcionales son químicamente idénticos, y están seleccionados de manera que sean grupos hidroxilo terminales o grupos carboxilo terminales. Más preferiblemente, los grupos funcionales del (co)polímero de poliéster están seleccionados de manera que sean grupos hidroxilo. Muy preferiblemente, el (co)polímero de poliéster está seleccionado de manera que tenga un índice de hidroxilo desde aproximadamente uno hasta aproximadamente 40 mg de KOH por gramo de (co)polímero de poliéster, referido a los sólidos no volátiles.

Preferiblemente, el (co)polímero de poliéster es una macromolécula que tiene un peso molecular medio en número (M_w) desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 10.000 Dalton, más preferiblemente desde aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 7.500 Da, y muy preferiblemente desde aproximadamente 3.000 hasta aproximadamente 5.000 Da. Preferiblemente, el (co)polímero de poliéster tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) superior a aproximadamente 50°C, y muy preferiblemente superior a aproximadamente 60°C. Preferiblemente, el (co)polímero de poliéster tiene una T_g inferior a aproximadamente 100°C, y muy preferiblemente inferior a aproximadamente 90°C.

El (co)polímero de poliéster se prepara típicamente por condensación (esterificación) según procedimientos conocidos [véase, por ejemplo, Zeno Wicks, Jr., Frank N. Jones y S. Peter Pappas, *Organic Coatings: Science and Technology*, Vol. 1, páginas 122-132 (John Wiley & Sons: New York, 1992)]. El (co)polímero de poliéster se deriva típicamente de una mezcla de al menos un alcohol polifuncional (poliol) (generalmente un alcohol dihidroxílico o trihidroxílico) esterificado con un número de equivalentes en exceso de una mezcla de al menos un ácido o anhídrido dicarboxílicos (generalmente un ácido o anhídrido dicarboxílico aromático).

El (co)polímero de poliéster se prepara típicamente a partir de un ácido o anhídrido policarboxílico, aromático o alifático, y un diol, triol o poliol aromático o alifático. El diol y el ácido y/o el anhídrido policarboxílico se combinan en proporciones adecuadas y se hacen reaccionar químicamente empleando procedimientos estándar de esterificación

(condensación), con el fin de proporcionar un poliéster que tiene grupos funcionales en los extremos terminales del (co) polímero de poliéster, que son preferiblemente grupos hidroxilo o grupos carboxilo. Se pueden situar grupos hidroxilo en el extremo terminal del poliéster si se emplea un exceso de diol, triol o poliol en la reacción. Se emplea un triol o poliol para proporcionar un poliéster ramificado, por contraposición a un poliéster lineal.

Los ejemplos de ácidos o anhídridos policarboxílicos adecuados incluyen, pero sin estar limitados a éstos: anhídrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido succínico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido 5-*terc.*-butil-isoftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilente-trahidroftálico, ácido azelaico, ácido sebácico, anhídrido tetracloroftálico, ácido cloréndico, ácido isoftálico, anhídrido trimelítico, ácido tereftálico, un ácido naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido glutárico, anhídridos y ácidos de los mismos, y mezclas de los mismos. También se entiende que para preparar el poliéster se puede utilizar un derivado esterificable de un ácido policarboxílico, tal como un éster dimetílico o anhídrido de un ácido policarboxílico.

Habitualmente se utilizan ácidos dicarboxílicos y sus derivados esterificables. Los ejemplos de tales compuestos incluyen el ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido metiltetrahidroftálico, ácido metilhexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido dodecanodioico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido piromelítico y/o ácidos grasos dímeros, anhídridos de ácido de los mismos y/o ésteres de alquilo inferior, por ejemplo ésteres metílicos. También se pueden utilizar ácidos tricarboxílicos (por ejemplo el ácido trimelítico).

Los ácidos policarboxílicos preferidos y sus derivados esterificables contienen funcionalidad aromática. Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos preferidos el ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido graso dímero; el ácido trimelítico es un ácido tricarboxílico aromático preferido. Son particularmente preferidos el ácido tereftálico y el ácido isoftálico. También se pueden emplear los derivados de anhídrido de estos ácidos si existen como anhídridos.

Preferiblemente, menos de 10% en peso del contenido de ácido dicarboxílico comprende otros ácidos carboxílicos polifuncionales alifáticos. Son ejemplos de otros ácidos carboxílicos polifuncionales alifáticos el ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácidos grasos dímeros, ácido maleico y ácidos grasos dímeros. También pueden estar incluidos en el poliéster hidroxiácidos, tales como, por ejemplo, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido láctico y ácido 2-hidroxibutanoico.

Los ejemplos de dioles, trioles y polioles adecuados incluyen, pero sin quedar limitados a éstos, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, glicerol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano, tripropilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, hexilenglicol, ciclohexanodimetanol, un polietilenglicol o polipropilenglicol con un peso molecular medio en peso (M_w) de aproximadamente 500 Da o menos, isopropiliden-bis(p-fenilenoxipropanol-2), y mezclas de los mismos.

La mezcla de polioles puede incluir al menos un alcohol trihidroxílico (por ejemplo triol), pero está compuesta predominantemente por uno o más alcoholes dihidroxílicos (por ejemplo glicoles o dioles). Los alcoholes trihidroxílicos adecuados incluyen, por ejemplo, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, glicerol, y mezclas de los mismos. Son trioles preferidos el trimetiloletano y el trimetilolpropano. Los alcoholes dihidroxílicos adecuados incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,2- y/o 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butiletilpropanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, ciclohexanodimetanol, glicerol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, pentaeritritol, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,4-bencildimetanol y 1,4-bencildietanol, 2,4-dimetil-2-etilhexano-1,3-diol, y mezclas de los mismos. Son muy preferidos los dioles. Los ejemplos de dioles preferidos incluyen etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, y mezclas de los mismos.

Tal como se ha señalado más arriba, el (co)polímero de poliéster está preferiblemente terminado con carboxilo o terminado con hidroxilo, dependiendo de la estequiometría de la mezcla de reacción de esterificación. Para proporcionar un poliéster terminado con hidroxilo, el exceso en equivalentes de poliol respecto a ácido dicarboxílico debe mantenerse preferiblemente entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 0,784, referido a una base molar, y más preferiblemente entre aproximadamente 0,04 y aproximadamente 0,554, referido a una base molar. De manera similar, para proporcionar un poliéster terminado con carboxilo, usualmente es preferible emplear un procedimiento en dos etapas. Primeramente se prepara un hidroxipoliéster, y después se hacen reaccionar los grupos hidroxilo terminales con un exceso molar de ácido dicarboxílico. El exceso en equivalentes de ácido dicarboxílico respecto a poliol, debe mantenerse en general entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 0,784, referido a una base molar, y más preferiblemente entre aproximadamente 0,04 y aproximadamente 0,554, sobre una base molar. Se puede agregar una cantidad modesta (por ejemplo de 1 a 5 por ciento en peso) de un monómero trifuncional (por ejemplo anhídrido trimelítico) con el fin de incrementar el promedio en número de funcionalidad carboxilo del (co)polímero de poliéster.

Preferiblemente, el (co)polímero de poliéster está terminado con hidroxilo. En algunas realizaciones, el índice de hidroxilo del (co)polímero de hidroxipoliéster se sitúa típicamente en el intervalo de aproximadamente uno a aproximadamente 50 miligramos de KOH por gramo de (co)polímero, y con preferencia en el intervalo de aproximadamente uno a aproximadamente 20 miligramos de KOH por gramo de (co)polímero. Como alternativa, el (co)polímero de poliéster está terminado con carboxilo. Los poliésteres terminados con carboxilo presentan típicamente un índice de

ácido (siglas inglesas AN) de aproximadamente uno a aproximadamente 50 miligramos de KOH por gramo de (co)polímero, y con preferencia en el intervalo de aproximadamente uno a aproximadamente 20 miligramos de KOH por gramo de (co)polímero. El índice de ácido se puede determinar utilizando el método de titulación descrito en la norma ISO XP-000892989. El índice de hidroxilo se puede determinar utilizando el mismo método normalizado, pero empleando una disolución de ácido clorhídrico en etanol en lugar de la disolución valorante de hidróxido potásico en etanol, y expresando los equivalentes de ácido clorhídrico del punto final de la neutralización en términos de equivalentes molares de hidróxido potásico.

Son adecuados para el uso en la presente invención diversos (co)polímeros de poliéster comercialmente disponibles. Por ejemplo, los (co)polímeros de poliéster VITEL[®] (por ejemplo los (co)polímeros de poliéster saturado VITEL[®] PE-100 y PE-200 disponibles de Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, OH), los (co)polímeros de poliéster URALAC[™] (por ejemplo URALAC ZW5000SH[™] disponibles de DSM Resins U.S., Inc., Augusta, GA), y los (co)polímeros de poliéster Dynapol[™] (por ejemplo resinas de poliéster saturado Dynapol[™] L y LH disponibles de Degussa Corp., Parsippany, N.J.). Como alternativa, se pueden sintetizar químicamente (co)polímeros de poliéster utilizando métodos de esterificación-condensación conocidos por los especialistas en la técnica, tal como se ha descrito más arriba.

En realizaciones preferidas, la composición para revestimiento de capa inferior contiene un reticulante de capa inferior, preferiblemente en una proporción desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 30 por ciento en peso, y más preferiblemente desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 25 por ciento en peso de la composición de capa inferior, referida a los sólidos no volátiles (es decir, excluyendo disolventes o líquidos vehiculantes opcionales). El reticulante de capa inferior contiene preferiblemente dos o más grupos funcionales capaces de experimentar reacción química con uno o más materiales del grupo del (co)polímero de poliéster, el reticulante de capa superior, y/o el (co)polímero (met)acrílico funcional.

La elección del reticulante de capa inferior particular depende típicamente del producto particular que se esté formulando. Por ejemplo, algunas composiciones para revestimiento son muy coloreadas (por ejemplo los revestimientos de color dorado). Típicamente, estos revestimientos se pueden formular empleando reticulantes que por sí mismos tiendan a tener un color amarillento. Por el contrario, los revestimientos de color blanco o incoloros se formulan generalmente empleando reticulantes que no amarillean, o bien con sólo una pequeña cantidad de un reticulante que amarillee. Los reticulantes de capa inferior preferidos están al menos sustancialmente exentos de BPA, BPF, BADGE y BFDGE, móviles.

El reticulante puede ser cualquier compuesto adecuado, entre ellos, por ejemplo, una molécula simple, un dímero, un oligómero, un (co)polímero o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, el reticulante es un material polímero, y más preferiblemente un (co)polímero. Se puede emplear cualquier (co)polímero reticulable con funcionalidad amino, hidroxilo, vinilo o isocianato, que sea adecuado. Por ejemplo, se pueden emplear (co)polímeros reticulables de aminoplasto y fenoplasto (es decir, fenólicos), que contienen dos o más grupos con hidrógeno activo (por ejemplo amino o hidroxilo). Como alternativa, en el revestimiento de capa inferior se pueden emplear reticulantes de isocianato bloqueados que contengan dos o más grupos isocianato bloqueados, o bien un grupo isocianato y un grupo vinilo.

Los ejemplos de (co)polímeros de aminoplasto reticulables incluyen los productos de condensación de aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído, y benzaldehído, con sustancias que contienen grupos amino o amido tales como urea, melamina y benzoguanamina. Los ejemplos de (co)polímeros de aminoplasto reticulantes adecuados incluyen, sin limitación, (co)polímeros que contienen dos o más grupos funcionales amino. Se encuentran comercialmente disponibles reticulantes a base de (co)polímeros de aminoplasto reticulables adecuados, e incluyen (co)polímeros de benzoguanamina-formaldehído, (co)polímeros de melamina-formaldehído, (co)polímeros de melamina-formaldehído esterificados, y (co)polímeros de urea-formaldehído. Un ejemplo específico de útil reticulante a base de aminoplasto es el (co)polímero de melamina-formaldehído totalmente alquilado disponible comercialmente de Cytec Industries (Cytec Industries GmbH, Neuss, Alemania) bajo la denominación comercial de CYMEL 303.

Los ejemplos de (co)polímeros de fenoplasto reticulables incluyen los productos de condensación de aldehídos con fenoles. Los aldehídos preferidos son el formaldehído y el acetaldehído. Se pueden emplear diversos fenoles tales como fenol, cresol, p-fenilfenol, p-*terc.*-butilfenol, p-*terc.*-amilfenol, y ciclopentilfenol. Los ejemplos de (co)polímeros de fenoplasto (es decir, fenólicos) reticulantes adecuados incluyen (co)polímeros que contienen dos o más grupos funcionales hidroxilo y que están sustancialmente exentos de BPA, BPF, BADGE y BFDGE, móviles.

Se pueden emplear reticulantes fenólicos del tipo del resol tales como, por ejemplo, fenol, butilfenol, del tipo de xilenol-formaldehído y del tipo de cresol-formaldehído, siendo preferidos para revestimientos protectores de recipientes los tipos específicamente eterificados con butanol [véase, por ejemplo, Zeno Wicks, Jr., Frank N. Jones y S. Peter Pappas, *Organic Coatings: Science and Technology*, volumen 1, páginas 184-186 (John Wiley & Sons: New York, 1992)].

Se encuentran comercialmente disponibles reticulantes fenólicos adecuados. Los ejemplos de reticulantes fenólicos comercialmente disponibles incluyen los conocidos por las denominaciones comerciales DUREZ[™] y VARCUM[™] de DUREZ Corp. (Dallas, Texas) o Reichhold Chemical AG (Austria); (CO)POLYMEROX[™] de Monsanto Chemical Co. (St. Louis, Missouri); AROFENE[™] y AROTAP[™] de Ashland Chemical Co. (Dublin, Ohio); y BAKELITE[™] de Bakelite A.G. (Iserlohn, Alemania). Son reticulantes fenólicos de resol particularmente preferidos el BAKELITE PF

ES 2 337 504 T3

6470 LBTM, BAKELITE 9989LBTM, y VARCUM 2227 B 55TM. Muy preferiblemente, una de las dos resinas fenólicas BAKELITETM particularmente preferidas se puede emplear como una mezcla en la composición para revestimiento de capa inferior con VARCUM 2227 B 55, generalmente en una proporción en peso entre 1/3 y 3/1 de reticulante fenólico BAKELITETM respecto a VARCUMTM.

En algunas realizaciones preferidas, se elige el reticulante de capa inferior que sea un isocianato bloqueado que tenga dos o más grupos funcionales isocianato, o bien un grupo isocianato y un grupo vinilo, capaz de reticular con al menos un componente de la composición para revestimiento. Preferiblemente, el isocianato bloqueado es un poliisocianato bloqueado alifático y/o cicloalifático tal como, por ejemplo, HDI (hexametilendiisocianato), IPDI (isoforondiisocianato), TMXDI (bis[4-isocianatociclohexil]metano), H₁₂MDI (tetrametilen-m-xilidendiisocianato), TMI (isopropenildimetilbencilisocianato), dímeros o trímeros de los mismos, y combinaciones de los mismos. Los agentes bloqueantes preferidos incluyen, por ejemplo, n-butanona-oxima, ε-caprolactama, malonato de dietilo, y aminas secundarias.

Los reticulantes de isocianato bloqueado comercialmente disponibles y adecuados incluyen, por ejemplo, VESTANATTM B 1358 A, VESTANATTM EP B 1186 A, VESTANATTM EP B 1299 SV (todos ellos disponibles de Degussa Corp., Marl, Alemania) y DESMODURTM BL 3175 (disponible de Bayer A.G., Leverkusen, Alemania).

Tal como se describe en la presente memoria, la composición para revestimiento de la invención incluye preferiblemente una composición de capa superior que contiene un (co)polímero de poli(cloruro de vinilo) dispersado en un líquido vehiculante de capa superior sustancialmente no acuoso, un reticulante de capa superior, y un (co)polímero (met)acrílico funcional.

En realizaciones preferidas, la composición de capa superior comprende un (co)polímero de poli(cloruro de vinilo) dispersado en un líquido vehiculante sustancialmente no acuoso, a fin de formar un organosol. Un organosol de PVC es una dispersión de partículas de (co)polímero de poli(cloruro de vinilo) finamente divididas, dispersadas en un líquido vehiculante seleccionado preferiblemente de manera que sólo disuelva el (co)polímero de PVC en pequeña medida o nada en absoluto. El (co)polímero de PVC útil puede estar en forma de polvo de (co)polímero de poli(cloruro de vinilo) finamente dividido, comercialmente disponible de diversas fuentes. En algunas realizaciones, el polvo de (co)polímero de poli(cloruro de vinilo) presenta un diámetro de partícula medio en volumen desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 30 micrómetros.

Los polvos de (co)polímero de poli(cloruro de vinilo) comercialmente disponibles incluyen, por ejemplo, homopolímeros de poli(cloruro de vinilo) y (co)polímeros de poli(cloruro de vinilo)-co-poli(acetato de vinilo) GeonTM (disponibles de PolyOne Corp., Pasadena, Texas) y Vinnol (disponibles de Wacker Chemie; Munich, Alemania). Preferiblemente, el polvo de PVC es un homopolímero de PVC tal como Geon 171TM o Geon 178TM (disponibles de PolyOne Corp., Pasadena, Texas).

Las composiciones para revestimiento de capa superior preferidas comprenden de aproximadamente 40 a aproximadamente 90 por ciento en peso de PVC, y más preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 85 por ciento en peso de PVC, basado en el peso total de no volátiles de la composición para revestimiento de capa superior. Preferiblemente, el PVC se añade a la composición para revestimiento de capa superior mediante lo que se conoce como un proceso de trituración o molienda con medios molturantes, utilizando un molino de bolas, molino de cuentas, molino de arena u otro molino con medios molturantes similar.

La composición para revestimiento de capa superior incluye preferiblemente un líquido vehiculante de capa superior con el fin de aportar eficazmente la dispersión de polvo de (co)polímero de PVC al sustrato. Preferiblemente, el líquido vehiculante de capa superior es sustancialmente no acuoso. Se debe entender que una composición para revestimiento sustancialmente no acuosa puede incluir una cantidad relativamente baja de agua, por ejemplo hasta aproximadamente cinco por ciento del peso total de la composición para revestimiento de capa superior, sin que afecte perjudicialmente a las propiedades inhibitorias de la corrosión metálica propias de la composición para revestimiento de capa superior, tanto antes como después del curado. El agua puede haber sido añadida deliberadamente a la composición, o bien puede estar presente en la composición inadvertidamente, por ejemplo en el caso de que esté presente agua en un componente particular incluido en la composición para revestimiento.

Se pueden emplear ventajosamente como líquido vehiculante de capa superior disolventes orgánicos sustancialmente no acuosos o mezclas de disolventes orgánicos sustancialmente no acuosos, por ejemplo con el fin de obtener una reología del revestimiento más favorable, para conseguir tiempos de secado o curado más cortos, o para disolver o solvatar eficazmente otro componente de la composición de capa superior (por ejemplo el reticulante de capa superior o el (co)polímero (met)acrílico funcional).

Preferiblemente, el líquido vehiculante sustancialmente no acuoso tiene una volatilidad suficiente para evaporarse esencialmente por completo de la composición para revestimiento durante el proceso de curado, por ejemplo durante el calentamiento a una temperatura de aproximadamente 176°C hasta aproximadamente 205°C durante un tiempo de aproximadamente 8 hasta aproximadamente 12 minutos. En la técnica se conocen vehículos sustancialmente no acuosos adecuados, que incluyen, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos tales como alcoholes minerales, queroseno, y nafta para fabricantes de barnices y pintores (siglas inglesas VM&P) de alto punto de inflamación; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, benceno, xileno y mezclas de los mismos (por ejemplo el disolvente aromático Aromatic Solvent

100); alcoholes tales como alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, y alcohol etílico; cetonas tales como ciclohexanona, etil-aril-cetonas, metil-aril-cetonas, y metilisoamilcetona; ésteres tales como acetatos de alquilo (por ejemplo acetato de etilo y acetato de butilo); glicol-éteres tales como etilenglicol-monometiléter, etilenglicol-monoetiléter, etilenglicol-monobutil-éter (por ejemplo Glycol Ether EB), y propilenglicol-monometiléter; ésteres de glicol-éter tales como acetato de propilenglicol-monometiléter; disolventes apróticos tales como tetrahidrofurano, disolventes clorados; mezclas de estos disolventes, y similares.

La cantidad de vehículo sustancialmente no acuoso incluido en la composición está limitada sólo por las propiedades reológicas deseadas, o necesarias, de la composición. Usualmente, en la composición para revestimiento se incluye una cantidad de vehículo sustancialmente no acuoso suficiente para proporcionar una composición que pueda ser elaborada fácilmente y ser aplicada a un sustrato metálico de manera fácil y uniforme, y que sea suficientemente eliminado de la composición para revestimiento durante el curado dentro del tiempo de curado deseado.

Por tanto, esencialmente cualquier vehículo sustancialmente no acuoso es útil en la presente composición para revestimiento en tanto que el vehículo sustancialmente no acuoso disperse adecuadamente y/o solubilice adecuadamente los componentes de la composición; sea inerte con respecto a la interacción con componentes de la composición; no afecte perjudicialmente a la estabilidad de la composición para revestimiento o a la capacidad del revestimiento inhibidor de la corrosión para inhibir la corrosión de un sustrato metálico, y se evapore rápidamente, esencialmente por completo y de manera relativamente rápida, a fin de proporcionar una composición para revestimiento curada que inhiba la corrosión de un sustrato metálico, demuestre buena adhesión y flexibilidad, y posea buenas propiedades químicas y físicas.

En realizaciones preferidas, la composición para revestimiento de capa superior contiene un reticulante para capa superior, preferiblemente en una proporción de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 por ciento en peso y más preferiblemente en una proporción de aproximadamente 6 a aproximadamente 25 por ciento en peso de la composición de capa superior, referida a sólidos no volátiles. El reticulante de capa superior contiene preferiblemente al menos dos grupos funcionales capaces de experimentar reacción química con uno o más del (co)polímero de poliéster, el reticulante de capa inferior, el reticulante de capa superior, y/o el (co)polímero (met)acrílico funcional.

La elección del reticulante de capa superior depende típicamente del producto en particular que está siendo formulado. Por ejemplo, algunas composiciones para revestimiento son muy coloreadas (por ejemplo los revestimientos de color dorado). Típicamente, estos revestimientos se pueden formular empleando reticulantes que por sí mismos tiendan a tener un color amarillento. Por el contrario, los revestimientos de color blanco o incoloros se formulan generalmente empleando reticulantes que no amarillean, o bien con sólo una pequeña cantidad de un reticulante que amarillee. Los reticulantes preferidos están sustancialmente exentos de BPA, BPF, BADGE y BFDGE, móviles.

En la composición para revestimiento de capa superior puede estar incluido cualquier reticulante adecuado con funcionalidad hidroxilo, amino, vinilo o isocianato, que sea adecuado. Por ejemplo, se pueden emplear reticulantes de fenoplasto (es decir, fenólicos), de aminoplasto, y de isocianato bloqueado. El reticulante puede encontrarse en diversas formas, entre ellas, por ejemplo, un monómero, un dímero, un trímero, un oligómero, un polímero o un (co)polímero. Preferiblemente, el reticulante es un material polímero, más preferiblemente un (co)polímero.

Los ejemplos de (co)polímeros de aminoplasto reticulables adecuados para el uso en la composición para revestimiento de capa superior incluyen, sin limitación: (co)polímeros de benzoguanamina-formaldehído, (co)polímeros de melamina-formaldehído, (co)polímeros de melamina-formaldehído esterificados, y (co)polímeros de urea-formaldehído. Un ejemplo específico de reticulante de aminoplasto útil es CYMEL 303 (Cytac Industries, Neuss, Alemania).

Preferiblemente, el reticulante de capa superior es un (co)polímero fenólico (es decir, fenoplasto). El reticulante fenólico preferido contiene al menos dos grupos hidroxilo terminales capaces de experimentar reacción química con al menos uno o más del (co)polímero de poliéster, el (co)polímero fenólico de capa superior, y/o el (co)polímero (met)acrílico funcional, produciendo así una eficaz reticulación dentro la capa inferior y/o entre la capa inferior y la capa superior.

Están disponibles reticulantes fenólicos adecuados para su uso en las composiciones para revestimiento de capa superior. Los ejemplos de reticulantes fenólicos comercialmente disponibles incluyen los antes descritos en relación con la composición para revestimiento de capa superior.

El reticulante de capa superior puede estar seleccionado de manera que sea un isocianato bloqueado que tenga dos o más grupos funcionales isocianato, o bien un grupo isocianato y un grupo vinilo, capaz de reticular con al menos un componente de la composición para revestimiento. El isocianato bloqueado puede ser un poliisocianato bloqueado alifático y/o cicloalifático, por ejemplo HDI (hexametilendiisocianato), IPDI (isoforondiisocianato), TMXDI (tetrametilen-m-xilidendiisocianato), H₁₂MDI (bis[4-isocianatociclohexil]metano), TMI (isopropenildimetil-benciliisocianato), mezclas de los mismos, y dímeros o trímeros de los mismos. Los agentes bloqueantes preferidos incluyen, por ejemplo, n-butanona-oxima, ε-caprolactama, malonato de dietilo, y aminas secundarias.

Los reticulantes de isocianato bloqueado comercialmente disponibles y adecuados incluyen, por ejemplo, VESTANATTM B 1358 A, VESTANATTM EP B 1186 A, VESTANATTM EP B 1299 SV (todos ellos disponibles de Degussa Corp., Marl, Alemania) y DESMODURTM BL 3175 (disponible de Bayer A.G., Leverkusen, Alemania).

Preferiblemente, la composición de capa superior contiene también un (co)polímero (met)acrílico funcional (por ejemplo un (co)polímero (met)acrílico con funcionalidad carboxilo, con funcionalidad hidroxilo, o con funcionalidad oxirano). En una realización preferida, el (co)polímero (met)acrílico funcional está formado a partir de al menos un monómero u oligómero funcional, etilénicamente insaturado (por ejemplo un monómero u oligómero vinílico con funcionalidad carboxilo, con funcionalidad hidroxilo, o con funcionalidad oxirano) que se ha hecho reaccionar con otros co-monómeros etilénicamente insaturados (por ejemplo co-monómeros vinil-(met)acrílicos) para formar el (co)polímero (met)acrílico funcional. Preferiblemente, el (co)polímero (met)acrílico funcional está presente en la composición para revestimiento en una cantidad de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 30 por ciento en peso de la composición de capa superior, más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 por ciento en peso, y muy preferiblemente de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 18 por ciento en peso, referida a los sólidos no volátiles.

El (co)polímero (met)acrílico funcional puede tener un peso molecular medio en peso (M_w) desde aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 50.000 Dalton (Da), más preferiblemente desde aproximadamente 2.000 hasta aproximadamente 25.000 Da, y muy preferiblemente desde aproximadamente 5.000 hasta aproximadamente 10.000 Da. La temperatura de transición vítrea del (co)polímero (met)acrílico funcional se sitúa preferiblemente en el intervalo desde aproximadamente -24°C hasta aproximadamente 105°C, y muy preferiblemente se sitúa en el intervalo desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 90°C.

Preferiblemente, el (co)polímero (met)acrílico funcional es capaz de experimentar reticulación con uno o más del reticulante de capa superior, el reticulante de capa inferior, y/o el (co)polímero de poliéster. Más preferiblemente, el (co)polímero (met)acrílico funcional es un (co)polímero que contiene uno o más grupos funcionales seleccionados de carboxilo, hidroxilo y oxirano. Los (co)polímeros (met)acrílicos funcionales más preferidos contienen al menos un grupo carboxilo o un grupo funcional oxirano, opcionalmente en combinación con uno o más grupos hidroxilo.

Preferiblemente, el (co)polímero (met)acrílico funcional es un copolímero de ácido metacrílico (MA) y ácido acrílico (AA) con metacrilato de etilo y metacrilato de butilo; un copolímero de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) con metacrilato de etilo; un copolímero de metacrilato de glicidilo (GMA) con metacrilato de etilo; o un copolímero de metacrilato de glicidilo con metacrilato de hidroxipropilo y estireno. Preferiblemente, el MA, AA o HEMA están presentes en el (co)polímero en una proporción de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 por ciento en peso del copolímero, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 7,5 por ciento, y muy preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 por ciento, referida a los sólidos secos. Preferiblemente, el GMA está presente en el (co)polímero en una proporción de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 40 por ciento en peso del (co)polímero, más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 por ciento, y muy preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 20 por ciento, referida a los sólidos secos.

Preferiblemente, el (co)polímero (met)acrílico funcional se sintetiza químicamente empleando métodos de polimerización adecuados. Se prefiere la síntesis química, con el fin de controlar las propiedades químicas y físicas (por ejemplo el peso molecular, la temperatura de transición vítrea, el índice de ácido, y similares) del (co)polímero (met)acrílico funcional. Los métodos de síntesis química preferidos implican la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados (por ejemplo mediante polimerización por radicales libres).

Los (co)polímeros (met)acrílicos con funcionalidad carboxilo, adecuados, incluyen polímeros poli-ácido o poli-anhídrido. Los ejemplos de tales polímeros incluyen (co)polímeros preparados a partir de monómeros de ácido o anhídrido etilénicamente insaturados (por ejemplo monómeros de ácido carboxílico o de anhídrido carboxílico) y otros co-monómeros etilénicamente insaturados (por ejemplo co-monómeros con funcionalidad vinilo, en particular co-monómeros (met)acrílicos).

Se pueden emplear diversos monómeros con funcionalidad carboxilo y con funcionalidad anhídrido; la selección de los mismos depende de las propiedades que se deseen en el (co)polímero (met)acrílico con funcionalidad carboxilo final. Los monómeros con funcionalidad carboxilo y monómeros con funcionalidad anhídrido etilénicamente insaturados, adecuados para la presente invención, incluyen monómeros que tienen un enlace doble carbono-carbono reactivo y un grupo ácido o anhídrido. Tales monómeros preferidos tienen de 3 a 20 carbonos, de 1 a 4 sitios de insaturación, y de 1 a 5 grupos ácido o anhídrido, o sales de los mismos. El ácido metacrílico y el ácido acrílico son monómeros con funcionalidad carboxilo particularmente preferidos.

Los (co)polímeros (met)acrílicos con funcionalidad hidroxilo, adecuados, incluyen los que se obtienen por polimerización de un monómero etilénicamente insaturado, con funcionalidad hidroxilo, con otros co-monómeros etilénicamente insaturados (por ejemplo co-monómeros con funcionalidad vinilo, en particular co-monómeros (met)acrílicos). Los monómeros con funcionalidad hidroxilo, preferidos, tienen de 3 a 20 carbonos, de 1 a 4 sitios de insaturación, y de 1 a 5 grupos hidroxilo. Son ejemplos específicos de monómeros que contienen un grupo hidroxilo los (met)acrilatos de hidroxil-alquilo C_1-C_6 tales como, por ejemplo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, y metacrilato de 3-hidroxipropilo.

Los ejemplos de (co)polímeros (met)acrílicos con funcionalidad oxirano, adecuados, incluyen polímeros y copolímeros de acrilato, metacrilato y/o vinílicos que tienen grupos funcionales oxirano (entre ellos, por ejemplo, copolímeros de (met)acrilato que tienen grupos glicidilo colgantes). En una realización, el (co)polímero (met)acrílico con funcionalidad oxirano se forma haciendo reaccionar uno o más monómeros con funcionalidad oxirano, opcionalmente

monómeros con funcionalidad hidroxilo, y uno o más de otros monómeros (por ejemplo monómeros sin funcionalidad). Los (co)polímeros (met)acrílicos con funcionalidad oxirano preferidos, utilizados en esta invención, incluyen los que se preparan mediante polimerización por radicales libres convencional de una cantidad desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 40 por ciento en peso de monómero con funcionalidad oxirano, insaturado, más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 por ciento en peso, y muy preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 20 por ciento en peso, siendo el resto otros co-monómeros etilénicamente insaturados.

Son ejemplos específicos de monómeros con funcionalidad oxirano que contienen un grupo glicidilo, adecuados, el (met)acrilato de glicidilo (es decir, metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidilo), itaconato de mono- y di-glicidilo, maleato de mono- y di-glicidilo, y formiato de mono- y di-glicidilo. Se prevé también que, en calidad de monómero con funcionalidad oxirano, se puedan emplear el alil-glicidiléter y el vinil-glicidiléter. El metacrilato de glicidilo ("GMA") es un monómero preferido.

La elección del co-monómero o los co-monómeros etilénicamente insaturados viene dictada por el uso final pretendido para la composición para revestimiento, y es prácticamente ilimitada. Los monómeros con funcionalidad hidroxilo etilénicamente insaturados, adecuados para la presente invención, incluyen monómeros que tienen un doble enlace carbono-carbono reactivo y un grupo hidroxilo. Los ejemplos de ésteres alquílicos de (met)acrilato adecuados incluyen, pero sin estar limitados a los mismos, (met)acrilato de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, isoamilo, hexilo, 2-etilhexilo, octilo, nonilo, decilo, isodecilo, laurilo, e isobornilo. También se pueden emplear co-monómeros de éster de (met)acrilato aromático (por ejemplo (met)acrilato de ciclohexilo y de bencilo). Los ésteres (met)acrílicos preferidos son los ésteres metílico y etílico del ácido metacrílico, o mezclas de tales ésteres.

Los monómeros monoinsaturados opcionales adecuados para la copolimerización con el co-monómero que contiene un grupo funcional incluyen, pero sin quedar limitados a éstos, monómeros vinílicos tales como estireno, un haloestireno, isopreno, ftalato de dialilo, divinilbenceno, butadieno conjugado, α -metilestireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, y mezclas de los mismos. Otros co-monómeros vinílicos polimerizables, adecuados, incluyen acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, estearato de vinilo, isobutoximetilacrilamida, y similares, y mezclas de los mismos.

En la polimerización de los (co)polímeros (met)acrílicos con funcionalidad carboxilo se emplea de ordinario un catalizador o iniciador de polimerización, en cantidades adecuadas. Este puede ser, por ejemplo, virtualmente cualquier iniciador de radicales libres que sea lo suficientemente soluble en la mezcla de co-monómeros y líquido vehiculante opcional, como para experimentar descomposición y formar radicales libres cuando sea calentado a una temperatura igual o superior a su temperatura de descomposición. Son adecuados, por ejemplo, azoalcanos, peróxidos, perbenzoato de *terc.*-butilo, peroxipivalato de *terc.*-butilo, y peroxiisobutirato de *terc.*-butilo. Los iniciadores preferidos incluyen azobis-isobutironitrilo (Trigonox B, Atofina Chemical Co.) y peróxido de benzoílo.

Los tipos de composiciones para revestimiento que se han encontrado más eficaces en la presente invención son aquellas que combinan un (co)polímero de poliéster con un reticulante de capa inferior en una composición de capa inferior; y una dispersión de (co)polímero de PVC en un líquido vehiculante de capa superior sustancialmente no acuoso con un reticulante de capa superior y un (co)polímero (met)acrílico funcional. Por tanto, no es ingrediente esencial de la composición de capa inferior un líquido vehiculante de capa inferior. Si se emplea un líquido vehiculante de capa inferior opcional, típicamente es un disolvente orgánico o mezcla de disolventes orgánicos, sustancialmente no acuoso, con el fin de conseguir una eliminación más rápida del líquido vehiculante y un curado más rápido de la composición de capa inferior después de haber sido aplicada al sustrato.

Un disolvente orgánico sustancialmente no acuoso puede incluir una cantidad relativamente baja de agua, por ejemplo hasta aproximadamente cinco por ciento del peso total de la composición para revestimiento de capa superior, sin que afecte de manera adversa a las propiedades inhibitorias de la corrosión metálica propias de la composición para revestimiento de capa superior, tanto antes como después del curado. El agua puede haber sido añadida deliberadamente a la composición, o bien puede estar presente en la composición inadvertidamente, por ejemplo en el caso de que esté presente agua en un componente particular incluido en la composición para revestimiento.

Ventajosamente, como líquido vehiculante de capa inferior se pueden emplear disolventes orgánicos sustancialmente no acuosos o mezclas de disolventes orgánicos sustancialmente no acuosos, por ejemplo con el fin de obtener una reología del revestimiento más favorable, para conseguir tiempos de secado o curado más cortos, o para disolver o solvatar eficazmente otro componente de la composición de capa superior (por ejemplo el (co)polímero de poliéster o el reticulante de capa inferior). Preferiblemente, el líquido vehiculante sustancialmente no acuoso se selecciona de manera que tenga una volatilidad suficiente para evaporarse esencialmente por completo de la composición para revestimiento durante el proceso de curado, por ejemplo durante el calentamiento a una temperatura de aproximadamente 175-205°C durante un tiempo de aproximadamente 8 hasta aproximadamente 12 minutos.

Los disolventes orgánicos que son particularmente útiles como líquidos vehiculantes de capa inferior opcionales incluyen hidrocarburos alifáticos (por ejemplo alcoholes minerales, queroseno, nafta para fabricantes de barnices y pintores (VM&P) de alto punto de inflamación, y similares); hidrocarburos aromáticos (por ejemplo benceno, tolueno, xileno, nafta disolvente 100, 150, 200, y similares); alcoholes (por ejemplo etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, y similares); cetonas (por ejemplo 2-butanona, ciclohexanona, metil-aril-cetonas, etil-aril-cetonas, metilisoamilcetonas, y similares); ésteres (por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo y similares); glicoles (por

ES 2 337 504 T3

ejemplo butilglicol), glicol-éteres (por ejemplo metoxipropanol); glicol-éteres (por ejemplo etilenglicol-monometiléter, etilenglicol-monoetiléter, etilenglicol-monobutiléter, propilenglicol-monometiléter, y similares); ésteres de glicol (por ejemplo acetato de butilglicol, acetato de metoxipropilo y similares); y mezclas de los mismos.

5 La cantidad de vehículo no acuoso incluido en la composición de capa inferior está limitada principalmente por las propiedades reológicas deseadas, o necesarias, para la aplicación de la composición al sustrato. Preferiblemente, en la composición para revestimiento de capa inferior se incluye una cantidad de vehículo no acuoso suficiente para proporcionar una composición que pueda ser elaborada fácilmente y que pueda ser aplicada a un sustrato metálico de manera fácil y uniforme, y que sea suficientemente eliminado de la composición para revestimiento durante el curado
10 dentro del tiempo de curado deseado.

Por tanto, esencialmente cualquier vehículo sustancialmente no acuoso es útil en la presente composición para revestimiento de capa inferior en tanto que el vehículo sustancialmente no acuoso disperse adecuadamente y/o solubilice adecuadamente los componentes de la composición de capa inferior; sea inerte con respecto a la interacción con
15 componentes de la composición; no afecte perjudicialmente a la estabilidad de la composición para revestimiento o a la capacidad del revestimiento inhibidor de la corrosión para inhibir la corrosión de un sustrato metálico; se evapore rápidamente, esencialmente por completo, y de manera relativamente rápida, a fin de proporcionar una composición para revestimiento curada que inhiba la corrosión de un sustrato metálico, demuestre buena adhesión y flexibilidad, y posea buenas propiedades químicas y físicas.

20 Un ingrediente opcional es un catalizador, con el fin de incrementar la velocidad de curado o reticulación en una o en ambas de las composiciones de capa inferior y de segunda capa. Generalmente, se pueden emplear catalizadores ácidos para acelerar la velocidad de curado de una cualquiera o ambas de las composiciones para revestimiento de capa inferior y de capa superior. En algunas realizaciones, el catalizador está presente en una cantidad de 0,05 hasta
25 aproximadamente 5 por ciento en peso, y preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5 por ciento en peso, del material no volátil.

Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen, pero sin quedar limitados a los mismos, compuestos de amonio cuaternario, compuestos de fósforo, y compuestos de estaño y de zinc, tales como un haluro de tetraalquilamonio, un
30 yoduro o acetato de tetraalquilfosfonio o tetraarilfosfonio, octoato de estaño, octoato de zinc, trifenilfosfina, combinaciones de los mismos, y catalizadores similares conocidos por las personas especializadas en la técnica.

Los catalizadores que son particularmente adecuados para acelerar la velocidad de curado de la composición de capa inferior incluyen, por ejemplo, disoluciones de ácido fosfórico (por ejemplo una mezcla de disolución acuosa al
35 85% de ácido fosfórico y butilglicol en una proporción 1:1 en peso), disoluciones de ésteres de ácido fosfórico (por ejemplo ADDITOL XK 406TM, disponible de Cytec Surface Specialties, Inc., West Paterson, New Jersey), y ácido dodecilmecenosulfónico (por ejemplo CYCAT 600TM, disponible de Cytec Surface Specialties, Inc., West Paterson, New Jersey). De manera adicional o alternativa, se pueden emplear catalizadores de estaño, preferiblemente una mezcla de mercapturos de mono- y di-octilestaño (por ejemplo TINSTAB OTS 17 MSTM disponible de AKZO-Nobel Chemicals,
40 Inc., Chicago, Illinois), o dilaurato de dibutilestaño (por ejemplo FASCATTM disponible de Atofina Chemicals, Inc., Philadelphia, PA).

Los catalizadores que son particularmente adecuados para acelerar la velocidad de curado de la composición para revestimiento de capa superior incluyen, por ejemplo, catalizadores de aluminio (por ejemplo sec-butoxido de alumi-
45 nio, AKZO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, Illinois).

Las composiciones para revestimiento que han de ser empleadas como revestimiento protector interno para envases metálicos incluyen de manera típica un lubricante natural o sintético. Los lubricantes adecuados incluyen, por
50 ejemplo, ceras alifáticas de cadena larga, ceras de carnauba (por ejemplo la dispersión de ceras Luba-Print 887/C Wax Dispersion disponible de L.P. Bader & Co., GmbH, Rottweil, Alemania), dispersiones de ceras sintéticas (por ejemplo Lanco Glidd 4518V disponible de Lubrizol Corp., Wickliffe, OH), ceras de poli(tetrafluoroetileno), y mezclas, combinaciones o dispersiones de las mismas.

Debido al uso de un organosol de (co)polímero de PVC en el sistema de revestimiento multi-capa de la invención,
55 el revestimiento protector puede ser susceptible a los efectos de oscurecimiento del revestimiento a causa de la deshidrocloración y la reticulación autocatalítica por oxidación del (co)polímero de PVC. Así, en una realización preferida, se ha utilizado ventajosamente un estabilizador de PVC (es decir, un captador de cloruro de hidrógeno) como aditivo en la composición para revestimiento de capa superior. De manera alternativa, se puede añadir el estabilizador de PVC a la composición de capa inferior o a ambas composiciones de capa inferior y de capa superior. Preferiblemente, el
60 estabilizador de PVC está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 por ciento en peso de la composición para revestimiento, referida a los sólidos no volátiles.

Los ejemplos de estabilizadores de PVC adecuados incluyen ésteres organo-estánnicos tales como dilaurato de dibutilestaño; maleatos, en especial maleato de dibutilestaño; y mercapturos de mono- y di-octilestaño (por ejem-
65 plo TINSTAB OTS 17 MSTM, AKZO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, Illinois), que son particularmente preferidos. Los estabilizadores de PVC adecuados incluyen también compuestos químicos con funcionalidad oxirano que están al menos sustancialmente libres de BPA, BPF, BADGE y BFDGE. Preferiblemente, el compuesto químico con funcionalidad oxirano está seleccionado de aceite de linaza epoxidizado, aceite de soja epoxidizado, ácido dímero de

diglicidiléter (DGE) y polibutadieno epoxidizado. Un (co)polímero (met)acrílico con funcionalidad GMA (es decir el (co)polímero (met)acrílico funcional de la composición de capa superior) puede funcionar también como estabilizador de PVC.

5 En algunas realizaciones, se puede añadir un pigmento a las composiciones de capa inferior, de capa superior, o a ambas composiciones de capa inferior y de capa superior. Se pueden añadir pigmentos adecuados, tales como aluminio en escamas, dióxido de titanio y óxido de zinc, con el fin de mejorar el aspecto del revestimiento protector, o para actuar como captadores del sulfuro de hidrógeno emitido por alimentos, que actúa manchando u oscureciendo el revestimiento protector. Un pigmento tal como aluminio en escamas puede estar presente en una o ambas de la
10 composición para revestimiento de capa inferior y la composición para revestimiento de capa superior, de manera típica en una concentración de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 15 por ciento en peso de la composición, y más típicamente de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 10 por ciento en peso, referida a los sólidos no volátiles. También puede estar presente un pigmento tal como dióxido de titanio en una o ambas de la composición para revestimiento de capa inferior y la composición para revestimiento capa superior, preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 35 hasta aproximadamente 50 por ciento en peso de la composición para revestimiento,
15 y más preferiblemente de aproximadamente 40 hasta aproximadamente 45 por ciento en peso. También puede estar presente óxido de zinc en una o ambas de la composición para revestimiento de capa inferior y la composición para revestimiento capa superior, preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 30 por ciento en peso de la composición, y más preferiblemente de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 15 por ciento en peso.

En algunas realizaciones se pueden añadir uno o más componentes de (co)polímero adicionales a una o ambas de la composición de capa inferior y de capa superior. Los ejemplos de (co)polímeros adecuados incluyen (co)polímeros vinílicos (de PVC) en disolución, (co)polímeros de poli(vinil)butiral en disolución, (co)polímeros (met)acrílicos en dispersión o en disolución, (co)polímeros de poliéster en disolución, y mezclas de los mismos. Están comercialmente disponibles polímeros adecuados, que incluyen (co)polímeros vinílicos en disolución UCAR™ (disponibles de Dow Chemical Co., Midland MI), (co)polímeros de poli(vinil)butiral en disolución BUTVAR™ (disponibles de Solutia, Inc., Philadelphia, PA), (co)polímeros (met)acrílicos en disolución ELVACITE, y (co)polímeros de poliéster en disolución VITEL™.

30 En una realización preferida, se añade (co)polímero vinílico en disolución UCAR VMCA™ (Dow Chemical Co., Midland MI) a la composición de capa superior en una cantidad de aproximadamente uno hasta aproximadamente diez por ciento en peso de la composición para revestimiento de capa superior, y más preferiblemente de aproximadamente dos a aproximadamente cinco por ciento en peso de la composición para revestimiento de capa superior.

35 Dependiendo de la aplicación deseada, las composiciones de capa inferior o de capa superior pueden incluir otros aditivos tales como agua, disolventes coalescentes, agentes nivelantes, tensioactivos, agentes humectantes, dispersantes (por ejemplo lecitina), antiespumantes (por ejemplo (poli)siloxanos modificados), agentes espesantes (por ejemplo metilcelulosa), aceleradores de curado, agentes suspensionantes, promotores de la adhesión, agentes reticulantes, inhibidores de la corrosión, cargas (por ejemplo dióxido de titanio, óxido de zinc, aluminio), agentes matizantes (por ejemplo sílice precipitada) y similares, y combinaciones de los mismos.

40 Las composiciones para revestimiento de la presente invención pueden prepararse por métodos convencionales, pero preferiblemente comprenden una composición de capa inferior y una composición de capa superior. Preferiblemente, la composición de capa inferior se aplica como revestimiento sobre la superficie de un sustrato metálico, y preferiblemente la composición de capa superior está aplicada como revestimiento sobre la composición de capa inferior al menos parcialmente curada (es decir, endurecida).

45 Las composiciones para revestimiento de capa inferior de la presente invención se pueden preparar de diversas maneras. Por ejemplo, la composición para revestimiento de capa inferior puede prepararse simplemente entremezclando el (co)polímero de poliéster, el reticulante fenólico de capa inferior, y cualesquiera ingredientes opcionales, en cualquier orden deseado, con suficiente agitación. Se puede entremezclar la mezcla resultante hasta que todos los ingredientes de la composición estén combinados de manera sustancialmente homogénea.

50 Como alternativa, se puede preparar la composición para revestimiento de capa inferior como una disolución o dispersión líquida añadiendo y mezclando, a un líquido vehiculante de capa inferior opcional, el (co)polímero de poliéster, el reticulante fenólico de capa inferior, y cualesquiera ingredientes opcionales, en cualquier orden deseado, con agitación suficiente. Se puede añadir a la composición para revestimiento de capa inferior una cantidad adicional del líquido vehiculante de capa inferior, con el fin de ajustar la cantidad de material no volátil en la composición para revestimiento hasta un nivel deseable para lograr un revestimiento eficaz. Por ejemplo, la composición para revestimiento de capa inferior se puede preparar añadiendo el material de (co)polímero fenólico a una disolución del (co)polímero de poliéster en una mezcla de disolventes que puede incluir un alcohol y/o una pequeña cantidad de agua.

65 Cuando, según se prefiera, la composición para revestimiento de capa inferior se aplica como un revestimiento líquido, la composición para revestimiento de capa inferior se produce típicamente mediante la mezcla intensiva de las materias primas a temperaturas desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 50°C, y más preferiblemente desde aproximadamente 15°C hasta aproximadamente 35°C, para obtener una disolución líquida sustancialmente

homogénea. Cuando se aplica como un revestimiento líquido, la composición para revestimiento de capa inferior presenta típicamente un contenido de sólidos desde aproximadamente 25 hasta aproximadamente 70 por ciento en peso del material no volátil, y más preferiblemente desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 50 por ciento en peso del material no volátil.

La composición para revestimiento de capa superior se aplica preferiblemente en forma de una dispersión de sólidos en un líquido vehiculante de capa superior, y preferiblemente presenta un contenido de sólidos desde aproximadamente 25 hasta aproximadamente 70 por ciento, y más preferiblemente desde aproximadamente 35 hasta aproximadamente 65 por ciento en peso del material no volátil. La composición para revestimiento de capa superior se produce típicamente mediante la mezcla intensiva con elevado cizallamiento o la molienda con diversos medios molidores, de las materias primas a temperaturas preferiblemente desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 48°C, y más preferiblemente desde aproximadamente 15°C hasta aproximadamente 35°C, para obtener una dispersión líquida sustancialmente homogénea.

Si la composición para revestimiento de capa inferior, o bien la composición para revestimiento de capa superior, se preparan con componentes opcionales, tales como pigmento, las etapas de preparación se pueden modificar en consonancia. En realizaciones de la presente invención que incorporan pigmentos, tales como aluminio en escamas, óxido de zinc y dióxido de titanio, la composición para revestimiento pigmentada resultante tiene típicamente una relación entre pigmento y aglutinante de aproximadamente 0,5:1 hasta aproximadamente 0,85:1, y más típicamente de aproximadamente 0,6:1 hasta aproximadamente 0,7:1. La relación entre pigmento y aglutinante es una medida, en peso, de las partes de pigmento por una parte de (co)polímero, o no pigmento, lo cual incluye todos los componentes del revestimiento que no son pigmento y no se han evaporado después del paso de curado.

Las composiciones para revestimiento endurecibles de la presente invención son útiles, por ejemplo, como revestimientos protectores para evitar la contaminación de alimentos contenidos en un recipiente de envase metálico por parte del metal del envase o del barniz protector, y para evitar el ataque de los alimentos al recipiente metálico. Las composiciones para revestimiento protector de acuerdo con la invención son particularmente eficaces para dotar de resistencia al ataque por alimentos y bebidas ácidas. Las composiciones son especialmente útiles para revestir latas para alimentos y bebidas, en particular el interior de dichas latas, en donde sus niveles de BPA y compuestos químicos de glicidil-éter aromático virtualmente indetectables y sus demás propiedades químicas, físicas y mecánicas los hacen particularmente deseables.

Las composiciones para revestimiento antes mencionadas están particularmente bien adaptadas para el uso como un revestimiento superficial interno para recipientes de envase de varias piezas para alimentos (por ejemplo latas de dos piezas, latas de tres piezas, etc.). Las latas de dos piezas se fabrican uniendo un cuerpo de lata (típicamente un cuerpo metálico estirado) con una tapa de lata (típicamente una tapa de metal estirado). Las composiciones para revestimiento de la invención son muy adecuadas para el uso en situaciones de contacto con alimentos y pueden ser empleadas en el interior de dichas latas y otros componentes utilizados en la fabricación de recipientes para alimentos. Los sistemas de revestimiento multi-capas de la presente invención son particularmente adecuados para proporcionar un revestimiento protector a la superficie interior de tapas de tipo "de fácil apertura" utilizadas en la fabricación de recipientes para alimentos y bebidas, en particular para alimentos envasados al vacío.

Los revestimientos protectores para fabricar recipientes para alimentos y bebidas pueden ser aplicados a sustratos metálicos y ser curados a velocidad elevada para formar película, en líneas de revestimiento de alta velocidad (por ejemplo líneas de revestimiento en bobina). Los agentes para revestimiento se aplican típicamente en un procedimiento de revestimiento por rodillo, bien sea de manera continua en líneas de bobina, o bien por tandas en líneas de revestimiento por planchas, a metales delgados tales como aluminio, hojalata, acero exento de estaño, o acero cromado, y después se hacen reaccionar a temperaturas elevadas. Los metales revestidos así producidos son conformados a continuación para formar los artículos de envase metálico deseados mediante procedimientos tales como, por ejemplo, embutición profunda, estampado, plegado y rebordado. Este maquinado requiere una flexibilidad muy elevada y una excelente adhesión de los agentes para revestimiento empleados. Preferiblemente, en tales aplicaciones los revestimientos no deben experimentar ningún cambio en su función protectora a causa de los procesos de cambio de forma y, además, preferiblemente deben presentar una adhesión adecuada y presentar superficies intactas.

Las modernas líneas de revestimiento de bobina a alta velocidad requieren típicamente revestimientos que sequen y curen en escasos segundos cuando son calentados rápidamente a temperaturas pico en el metal de aproximadamente 215°C hasta 300°C. Muchos artículos metálicos de envase, después de ser llenados con los alimentos, son sometidos a una exposición a temperaturas similarmente elevadas en el curso de los procesos térmicos de conservación de los alimentos (por ejemplo pasteurización o la esterilización). Idealmente, después de estos procesos térmicos a temperatura elevada, los revestimientos protectores presentan sólo ligeros cambios, o ninguno en absoluto, con relación a su función protectora, adhesión, flexibilidad, aspecto, o composición química.

Los sistemas multi-capas de la invención pueden ser aplicados como revestimientos sobre una variedad de sustratos metálicos tales como hojalata, acero exento de estaño, aluminio y sus aleaciones, y similares. Las composiciones pueden ser aplicadas en forma de una película por medios convencionales tales como, por ejemplo, aplicación con brocha, revestimiento con rodillo, o rociado. El revestimiento con rodillo es el método preferido para revestir metal plano para la fabricación de latas, y se prefiere el rociado cuando se trata de revestir latas preformadas.

Preferiblemente, la composición de capa inferior se aplica como una capa o película exenta de defectos, sustancialmente uniforme y continua, sobre el sustrato metálico empleado, y la composición de capa superior se aplica sobre la composición de capa inferior, curada, como una capa o película exenta de defectos, sustancialmente uniforme y continua. Preferiblemente, las capas de capa inferior y de capa superior están sustancialmente libres de defectos superficiales, por ejemplo cráteres, picaduras, y regiones no mojadas.

Los revestimientos para metales se aplican generalmente a las chapas metálicas de dos maneras, implicando cada una de ellas condiciones de revestimiento y de curado diferentes. En una fase posterior de las operaciones de fabricación, las chapas metálicas revestidas pueden ser elaboradas para fabricar cuerpos de latas o tapas de latas.

Un procedimiento, denominado procedimiento de horneado de chapas, implica el revestimiento con rodillo de grandes chapas metálicas. Después se colocan verticalmente estas chapas es bastidores, y típicamente se introducen los bastidores en hornos durante aproximadamente 10 minutos para conseguir temperaturas pico en el metal de aproximadamente 180°C hasta aproximadamente 205°C. En un segundo proceso, conocido como revestimiento en bobina, se desenrollan grandes rollos de metal de galga fina (por ejemplo acero o aluminio), se revisten con rodillo, se curan térmicamente, y se vuelven a enrollar. Durante el proceso de revestimiento en bobina, el tiempo de permanencia total en los hornos de curado puede variar de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 20 segundos, y las temperaturas pico en el metal alcanzan típicamente un valor de aproximadamente 215°C hasta aproximadamente 300°C.

La presente invención puede ser útil como revestimiento líquido, aplicado por rociado, para el interior de latas de hojalata para alimentos, de dos piezas, fabricadas por estirado y prensado (denominadas en lo que sigue "latas de hojalata D&I" (por sus siglas en inglés)). La presente invención también resulta útil para otras aplicaciones de revestimiento de sustratos metálicos. Estas aplicaciones adicionales incluyen, pero sin quedar limitadas a éstas: revestimiento en bobina, revestimiento en plancha, y similares.

El revestimiento en bobina se describe como el revestimiento de una bobina continua constituida por un metal (por ejemplo acero o aluminio). Una vez revestida, típicamente se somete a la bobina en cuestión a un breve ciclo de curado térmico, ultravioleta y/o electromagnético, lo que lleva al secado y curado del revestimiento. El revestimiento en bobina proporciona sustratos metálicos (por ejemplo acero o aluminio) revestidos que pueden ser elaborados para obtener artículos conformados tales como latas de dos piezas para alimentos, latas de tres piezas para alimentos, tapas de lata para alimentos, tapas de latas para bebidas, y similares.

El revestimiento en plancha se define como el revestimiento de piezas separadas de diversos materiales (por ejemplo acero o aluminio) que han sido previamente cortadas en "planchas" de forma cuadrada o rectangular. Estas planchas tienen dimensiones típicas de aproximadamente un metro cuadrado. Una vez revestida cada plancha, ésta es sometida a curado. Una vez secadas y curadas, las planchas de sustrato revestido son reunidas y preparadas para la fabricación ulterior. El revestimiento en plancha proporciona sustratos metálicos (por ejemplo acero o aluminio) revestidos que pueden ser elaborados satisfactoriamente para obtener artículos conformados tales como latas de dos piezas para alimentos, latas de tres piezas para alimentos, tapas de lata para alimentos, latas estiradas y prensadas, tapas de latas para bebidas, y similares.

En una realización preferida, el método de la presente invención incluye aplicar una composición para revestimiento de capa inferior de la presente invención sobre la superficie de un sustrato metálico para formar una capa inferior de revestimiento, calentar el sustrato revestido de manera tal que la capa inferior de revestimiento cure al menos parcialmente a fin de formar una película curada adherida a la superficie del sustrato, aplicar una composición para revestimiento de capa superior de la presente invención sobre la capa inferior de revestimiento, para formar una segunda capa de revestimiento, y calentar el sustrato revestido de manera tal que la segunda capa de revestimiento cure al menos parcialmente para formar una película curada adherida a la capa inferior de revestimiento. La capa inferior de revestimiento y la segunda capa de revestimiento se pueden aplicar en una sola pasada, en múltiples pasadas, o en combinación con capas de revestimiento adicionales situadas entre el sustrato metálico y la capa inferior de revestimiento (por ejemplo una capa de imprimación o capa subyacente) o bien sobre la segunda capa de revestimiento. En algunas realizaciones, entre la primera y la segunda capas de revestimiento se pueden incluir una o más capas intermedias.

El método preferido para aplicar las composiciones para revestimiento de la presente invención a sustratos metálicos es el revestimiento con rodillo (por ejemplo mediante revestimiento con rodillo directo, revestimiento con rodillo inverso, revestimiento por rotograbado, y similares). Generalmente, las composiciones para revestimiento pueden ser aplicadas con rodillo para producir películas curadas que tienen pesos totales de película multi-capas desde aproximadamente 8 g/m² hasta aproximadamente 28 g/m².

En algunas realizaciones, después de haber aplicado las composiciones de capa inferior y de capa superior al sustrato metálico, éstas son curadas (es decir, endurecidas o reticuladas) al menos parcialmente por exposición al calor, la radiación actínica (por ejemplo curado ultravioleta o infrarrojo), la radiación electromagnética (por ejemplo curado por haz de electrones), combinaciones de las mismas, y similares. En algunas realizaciones preferidas, se reticula al menos parcialmente la composición de capa inferior aplicada sobre el sustrato metálico, antes de aplicar la composición de capa superior.

Las composiciones para revestimiento de capa inferior y de capa superior, aplicadas, pueden ser secadas y curadas por calentamiento, para eliminar al menos una porción de cualquier líquido vehiculante y/o para acelerar la reacción de reticulación. Típicamente se calienta la composición revestida hasta 150-220°C durante 1 a 20 minutos, para formar una película seca y curada.

Si el revestimiento se aplica mediante un procedimiento de cocción en planchas, preferiblemente el sustrato metálico revestido se cura a una temperatura de aproximadamente 175°C hasta aproximadamente 205°C durante un tiempo de aproximadamente 8 hasta aproximadamente 10 minutos. Por el contrario, si el revestimiento se realiza mediante el procedimiento de revestimiento en bobinas, el sustrato metálico revestido se cura preferiblemente calentando durante un período de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 20 segundos a una temperatura de aproximadamente 230°C hasta aproximadamente 300°C.

Preferiblemente, las composiciones para revestimiento protector endurecidas de la presente invención muestran una buena adhesión tanto con el sustrato metálico como entre las capas revestidas (es decir, la adhesión entre capas). Las composiciones para revestimiento endurecidas sobre sustratos metálicos pueden ser conformadas mecánicamente para fabricar recipientes para alimentos o tapas del tipo "de apertura fácil"; por ejemplo mediante embutición profunda, plegado y rebordado. Una vez conformados, se pueden llenar con alimento los recipientes metálicos, y después esterilizarlos. Las composiciones para revestimiento protector endurecidas de la presente invención muestran buena flexibilidad y resistencia química, especialmente en presencia de alimentos que contienen ácido acético, ácido cítrico y/o ácido láctico, sin mostrar pérdida de adhesión o cambios de color.

Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren la preparación y uso de la invención que se acaba de describir, pero no que sean en modo alguno limitantes.

Ejemplos

Los Ejemplos 1-6 ilustran la síntesis química de (co)polímeros de poliéster de acuerdo con la presente invención, ilustrativos. Los Ejemplos 7-12 ilustran la síntesis química de (co)polímeros (met)acrílicos funcionales que contienen funcionalidad carboxilo, hidroxilo u oxirano, ilustrativos. Los Ejemplos 13-15 ilustran la preparación de composiciones para revestimiento de capa inferior ilustrativas, que contienen un (co)polímero de poliéster y un reticulante para capa inferior. Los Ejemplos 16-18 ilustran la preparación de composiciones para revestimiento de capa superior ilustrativas, que contienen un (co)polímero de PVC disperso en un líquido vehiculante sustancialmente no acuoso, un reticulante para capa superior, y un (co)polímero (met)acrílico funcional. Los Ejemplos 19-22 ilustran el uso de las primeras capas y capas finales ilustrativas de la presente invención para proporcionar revestimientos protectores a sustratos metálicos. Los Ejemplos 23-25 son ejemplos comparativos.

Ejemplos 1-6

Síntesis de (co)polímeros de poliéster

Se empleó el siguiente método general para producir poliésteres obtenidos parcialmente por trans-esterificación de ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo tereftalato de dimetilo), como en el Ejemplo 1. Salvo el ácido tereftálico, se cargaron al recipiente de reacción de un aparato de reacción (equipado con una columna de fraccionamiento superior y condensador Dean-Stark para eliminar agua, un agitador superior, y una entrada de nitrógeno) las materias primas de la Tabla I, Ejemplo 1 (todas disponibles de Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, Missouri), en el orden que se indica en la Tabla I. Se calentaron los reaccionantes cargados, mientras se agitaba bajo una atmósfera de nitrógeno (N₂) seco, hasta que empezó la destilación de metanol. Se siguió calentando para mantener la temperatura de la columna superior en aproximadamente 73-75°C, separando el metanol hasta que se hubo eliminado 90% de la cantidad teórica de metanol.

A continuación se añadió el ácido tereftálico y se continuó calentando, con separación del agua, mientras se mantenía la temperatura en la cabeza de la columna entre 99-102°C. Se dejó que la temperatura del producto aumentase progresivamente hasta aproximadamente 230°C. Se comprobaron regularmente los índices de ácido y de hidroxilo, y la reacción se detuvo mediante enfriamiento cuando el índice de hidroxilo del poliéster alcanzó un valor de aproximadamente 30-40 mg de KOH por gramo de poliéster, y el índice de ácido alcanzó un valor de aproximadamente 5 mg de KOH por gramo de poliéster.

Se empleó el siguiente método general para producir una serie de (co)polímeros de poliéster basados en diácidos, ilustrativos, de la misma manera que en los Ejemplos 2-6. Se cargaron al recipiente de reacción del aparato de reacción del Ejemplo 1 las materias primas de la Tabla I, Ejemplos 2-6, todas disponibles de Sigma-Aldrich Chemical Company, (St. Louis, Missouri), en el orden que se indica en la Tabla I. Se calentaron los reaccionantes cargados, mientras se agitaba bajo una atmósfera de nitrógeno (N₂) seco, hasta que empezó la destilación de agua. Se siguió calentando con separación del agua mientras se mantenía la temperatura en la cabeza de la columna entre 99-102°C. Se dejó que la temperatura del producto aumentase progresivamente hasta aproximadamente 230°C. Se comprobaron regularmente los índices de ácido y de hidroxilo, y la reacción se detuvo mediante enfriamiento cuando el índice de hidroxilo del poliéster alcanzó un valor de aproximadamente 25-35 mg de KOH por gramo de poliéster, y el índice de acidez alcanzó un valor de aproximadamente 5 mg de KOH por gramo de poliéster.

TABLA I

Preparación de (co)polímeros de poliéster (Ejemplos 1-6)

Materia prima	Ejemplo 1 (% p/p)	Ejemplo 2 (% p/p)	Ejemplo 3 (% p/p)	Ejemplo 4 (% p/p)	Ejemplo 5 (% p/p)	Ejemplo 6 (% p/p)
etilenglicol	6,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,06
propilenglicol	19,40	0,00	3,30	0,00	0,00	3,37
dietilenglicol	0,00	22,50	19,00	26,48	36,42	18,88
neopentilglicol	0,00	15,00	13,00	0,00	0,00	13,39
trimetilolpropano	4,20	2,00	2,30	1,96	1,96	2,41
tereftalato de dimetilo	58,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ácido isoftálico	0,00	30,50	25,40	29,24	28,54	25,34
ácido tereftálico	12,40	30,00	36,00	28,73	28,03	35,55
ciclohexano-dimetanol	0,00	0,00	0,00	13,60	0,00	0,00
ácido graso dímero	0,00	0,00	0,00	0,00	5,05	0,00
Características del producto	-	-	-	-	-	-
porcentaje de sólidos (% peso/peso)	39	25	34	27	24	30
índice de hidroxilo (mg KOH/g de sólidos)	52,0	53,0	52,5	52,5	53,4	52,0
viscosidad (mPa-s)	5	4	4,5	4,9	3,7	-

Ejemplos 7-9

Síntesis de (co)polímero (met)acrílico con funcionalidad carboxilo

Se empleó el siguiente método general para producir los tres (co)polímeros (met)acrílicos con funcionalidad carboxilo, ilustrativos, de los Ejemplos 7-9 tal como se muestra en la Tabla II. Las materias primas de la Tabla II están disponibles de los proveedores que se indican en la Tabla II. Los porcentajes indicados en la tabla están normalizados a 100 por ciento sobre una base ponderal.

ES 2 337 504 T3

TABLA II

Preparación de copolímeros (met)acrílicos con funcionalidad carboxilo

Materia prima	Materia prima disponible de	Ejemplo 7 (% p/p)	Ejemplo 8 (% p/p)	Ejemplo 9 (% p/p)
líquido vehiculante para capa superior Solvesso 100 TM	Exxon/Mobil Chemical Co., Houston, TX	37,56	30,35	37,46
metacrilato de butilo	Elf Atochem, Inc., Philadelphia, PA	0,00	46,51	0,00
metacrilato de etilo	Elf Atochem, Inc., Philadelphia, PA	46,22	0	46,1
ácido metacrílico	Elf Atochem, Inc., Philadelphia, PA	2,29	1,85	0,00
ácido acrílico	Elf Atochem, Inc., Philadelphia, PA	0,00	0,00	1,92
iniciador de peróxido de di- <i>terc.</i> -butilo Trigonox B TM	Akzo-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, IL	1,21	1,63	2,00
líquido vehiculante para capa superior butilglicol	BP/Shell Chemicals, Houston, TX	12,72	19,66	12,52
Características del producto	-	-	-	-
porcentaje de sólidos no volátiles (% peso/peso)	-	50,1	48,9	50,5
índice de ácido (mg KOH/g de sólidos)	-	29,8	25,5	28,5

Se añadió el líquido vehiculante Solvesso 100TM a un matraz de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico, un condensador, una entrada de nitrógeno, un termopar conectado a un controlador de temperatura, y una manta calefactora conectada al controlador de temperatura. Se inertizó el matraz de reacción con una atmósfera de nitrógeno (N₂) seco, y se calentó hasta aproximadamente 125-130°C. Al matraz de reacción calentado se añadieron después los monómeros de la Tabla II, en el orden en que aparecen, y se añadió el iniciador a base de peróxido de di-*terc.*-butilo Trigonox BTM para iniciar la polimerización por radicales libres.

ES 2 337 504 T3

Después de la adición del iniciador, se mantuvo la mezcla de reacción a 125°C - 130°C durante aproximadamente 4 horas. Después se añadió el butilglicol para disminuir el contenido de sólidos no volátiles de la disolución de copolímero. Los productos finales de (co)polímero (met)acrílico con funcionalidad carboxilo mostraban un índice de ácido de aproximadamente 25-30 mg de KOH por gramo de (co)polímero. Los (co)polímeros (met)acrílicos con funcionalidad carboxilo contenían aproximadamente 1,85-2,3 por ciento de ácido metacrílico o ácido acrílico en peso, referido a los sólidos secos.

Ejemplo 10

Síntesis de (co)polímero (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo

El siguiente ejemplo ilustra la preparación de un (co)polímero (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo, tal como se muestra en el Ejemplo 10. Los ingredientes de la composición del (co)polímero del Ejemplo 10 están incluidos más abajo en la Tabla III.

TABLA III

Preparación de copolímero (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo

Materia prima	Materia prima disponible de	Ejemplo 10 (g)
diisobutilcetona	BP/Shell Chemicals, Houston, TX	23.780,0
iniciador de peróxido de di- <i>terc.</i> -butilo Trigonox B™	Akzo-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, IL	54,5
iniciador de azobis- isobutironitrilo VAZO-64	Wako Chemicals U.S.A., Dallas, TX	54,5
metacrilato de etilo	Elf Atochem, Inc., Philadelphia, PA	19.120,0
metacrilato de 2-hidroxietilo	Elf Atochem, Inc., Philadelphia, PA	1.000,0
iniciador de peróxido de di- <i>terc.</i> -butilo Trigonox B™	Akzo-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, IL	236,1
iniciador de azobis-isobutironitrilo VAZO-64	Wako Chemicals U.S.A., Dallas, TX	204,3
agente de transferencia de cadena n-dodecilmercaptano	Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, Missouri	118,0
Características del producto	-	-
porcentaje de sólidos no volátiles (% peso/peso)	-	46
índice de hidroxilo (mg KOH/g de sólidos)	-	30-35

ES 2 337 504 T3

Se añadió diisobutilcetona (23,78 kg) a un recipiente de reacción seco y limpio, y se inertizó mediante una atmósfera de nitrógeno (N₂) seco. Se calentó la diisobutilcetona a 110°C. A la diisobutilcetona calentada se añadieron después 54,5 g de Trigonox BTM, un iniciador de polimerización a base de peróxido de di-*terc.*-butilo disponible de AKZO-Nobel Chemicals, Inc. (Chicago, Illinois), y 54,5 g de VAZO 64, un iniciador de polimerización a base de azobis-isobutironitrilo disponible de Wako Chemicals U.S.A., (Dallas, Texas).

En un recipiente separado se preparó una premezcla de monómeros que contenía 19,12 kg de metacrilato de etilo, 1 kg de metacrilato de 2-hidroxietilo, 204,3 g de VAZO 64, 118,0 g de n-dodecilmercaptano, y 236,1 g de Trigonox BTM. Transcurridos cinco minutos, se añadió rápidamente al recipiente de reacción el diez por ciento en peso de la premezcla de monómeros. El 90 por ciento en peso restante de la premezcla de monómeros se añadió lentamente al recipiente de reacción en el transcurso de tres horas, mientras se mantenía la temperatura de la mezcla de reacción en aproximadamente 110°C. Después del período de adición de monómeros de tres horas, se enjuagó el recipiente que había contenido la mezcla de monómeros con 331,4 g de diisobutilcetona, que fueron añadidos al reactor. Después de haber añadido al reactor toda la mezcla de monómeros y el enjuague, se mantuvo la mezcla de reacción a 110°C durante 30 minutos más. A continuación, y mientras se mantenía la temperatura de reacción en 110°C, se añadió a la mezcla de reacción una disolución de 308,7 g de peroctoato de *terc.*-butilo en 308,7 g de diisobutilcetona, en doce porciones iguales, y a intervalos de 15 minutos. Se mantuvo la mezcla de reacción resultante a 110°C durante 60 minutos, y después se enfrió. El producto resultante contenía 46% en peso del copolímero de metacrilato de etilo y metacrilato de 2-hidroxietilo. El (co)polímero (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo contenía aproximadamente 95% de metacrilato de etilo y 5% de metacrilato de 2-hidroxietilo, en peso, referido a los sólidos secos.

Ejemplos 11-12

Síntesis de (co)polímeros (met)acrílicos con funcionalidad oxirano

Los siguientes ejemplos (cuyos ingredientes de composición están resumidos más abajo en la Tabla IV) ilustran la preparación de (co)polímeros (met)acrílicos con funcionalidad oxirano útiles en la presente invención. Otros ejemplos los proporciona el Ejemplo 1, Experiencias 1-4, de la solicitud publicada de patente de EE.UU. número 20040259989, pendiente junto con la presente, titulada "Aqueous Dispersions and Coatings" (Dispersiones y Revestimientos Acuó- sos), presentada el 2 de abril de 2004, que queda incorporada en la presente por referencia. Otros ejemplos adecuados los proporciona la patente de EE.UU. concedida, número 6,916,874, presentada el 2 de agosto de 2002, y cedida al cedatario común, que queda incorporada en la presente por referencia.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 337 504 T3

TABLA IV

Preparación de copolímeros (met)acrílicos con funcionalidad oxirano

Materia prima	Materia prima disponible de	Ejemplo 11 (g)	Ejemplo 12 (g)
líquido vehiculante para capa superior n-butanol	Exxon/Mobil Chemical Houston, TX	245,0	0,0
líquido vehiculante para capa superior Butyl Cellosolve™	BP/Shell Chemicals, Houston, TX	804,0	0,0
líquido vehiculante para capa superior diisobutilcetona	Dow Chemical Co., Midland, MI	0,0	132,3
iniciador de peroctoato de <i>terc.</i> -butilo	Sigma-Aldrich St. Louis, MO	14.2	0,0
estireno	como antes	1162,0	0,0
metacrilato de 2-hidroxietilo	Elf Atochem, Inc., Philadelphia, PA	888,0	0,0
metacrilato de glicidilo	Sigma-Aldrich	64,1	105,8
metacrilato de etilo	Atofina Chemicals Philadelphia, PA	-	423,6
peroctoato de <i>terc.</i> -butilo, iniciador	como antes	90.4	0,0
peróxido de <i>terc.</i> -butilo, iniciador	Aztec Peroxides, Houston, TX		21,2
líquido vehiculante para capa superior Butyl Cellosolve™	como antes	105,0	201,2
peroctoato de <i>terc.</i> -butilo	como antes	14,2	0,0
Luperox DTA™	Atofina Chemicals Philadelphia, PA	0,0	21,2
líquido vehiculante para capa superior Butyl Cellosolve™	como antes	27,0	94,7
peroctoato de <i>terc.</i> -butilo	como antes	3 x 4,34	0,0
porcentaje de sólidos no volátiles (% peso/peso)	-	-	55,0

ES 2 337 504 T3

En el Ejemplo 11 se dispuso un aparato de reacción equipado con un matraz de reacción, agitador, condensador para reflujo, termopar, manta calefactora, e inertización con nitrógeno. Se añadieron al matraz 245 g de n-butanol y 804 g de Butyl Cellosolve™. Después se inertizó el matraz de reacción con una atmósfera de nitrógeno (N₂) seco. Se calentó el matraz hasta aproximadamente 98°C, y se añadieron 14,2 g de peroctoato de *terc.*-butilo. En un recipiente aparte se preparó una premezcla de monómeros que contenía 1162 g de estireno, 888 g de metacrilato de 2-hidroxietilo, 64,1 g de metacrilato de glicidilo, y 90,4 g de peroctoato de *terc.*-butilo.

Después de cinco minutos se añadió la premezcla de monómeros al matraz, en el transcurso de dos horas y media, mientras se mantenía la temperatura entre 97°C y 101°C. Después se preparó una premezcla de iniciadores que comprendía 105 g de Butyl Cellosolve™ y 45,1 g de peroctoato de *terc.*-butilo. Cuando se hubo completado la adición de la premezcla de monómeros, se enjuagó con 43 g de Butyl Cellosolve el recipiente que había contenido la premezcla. Después se añadió la premezcla de iniciador en el transcurso de una hora. Cuando se hubo completado la adición de la premezcla de iniciadores, se enjuagó con 27 g de Butyl Cellosolve™ el recipiente.

Se mantuvo el conjunto entre 98°C y 99°C durante una hora. Al cabo de la hora se añadieron 4,34 g de peroctoato de *terc.*-butilo, y se mantuvo el conjunto durante una hora. Al cabo de la hora se realizó una segunda adición de 4,34 g de peroctoato de *terc.*-butilo, y se mantuvo el conjunto durante una hora más. Al cabo de la hora se realizó una tercera adición de 4,34 g de peroctoato de *terc.*-butilo, y se mantuvo el conjunto durante una hora. Después se enfrió el conjunto, proporcionando un (co)polímero (met)acrílico con funcionalidad oxirano que tenía un índice de oxirano de 0,018 equivalentes por 100 g de (co)polímero sólido, un índice de ácido de aproximadamente 2-3 mg de KOH por gramo de (co)polímero, y un contenido de sólidos no volátiles de 62,5 por ciento en peso.

En el Ejemplo 12 se dispuso un aparato de reacción equipado con un matraz de reacción, agitador, condensador para reflujo, termopar, manta calefactora e inertización con nitrógeno. Se inertizó el matraz de reacción con una atmósfera de nitrógeno (N₂) seco. Se añadieron al matraz 132,3 g de diisobutylcetona (DIBK). Se calentó el matraz hasta 140°C. En un recipiente aparte se preparó una premezcla de monómeros que contenía 423,6 g de metacrilato de etilo, 105,8 g de metacrilato de glicidilo, y 21,2 g de catalizador peróxido de di-*terc.*-butilo. Se mezclaron estos ingredientes durante aproximadamente 30 minutos, y después se añadieron al matraz de reacción en el transcurso de cuatro horas. Se mantuvo la temperatura en aproximadamente 140-145°C. La tasa de reflujo se situaba entre lenta y moderada.

Después del tiempo de adición de cuatro horas, se mantuvo el conjunto durante 90 minutos a 140-145°C. Aproximadamente una hora antes de terminar este tiempo de espera, se preparó una premezcla que contenía 201,2 g de Butyl Cellosolve™ y 21,2 g de Luperox DTA™, y se dejó mezclando durante aproximadamente 30 minutos. Aproximadamente 30 minutos antes de terminar el tiempo de espera de 90 minutos, se incrementó lentamente la temperatura hasta aproximadamente 145-150°C. Al término del tiempo de espera de 90 minutos, se añadió al matraz de reacción la mezcla de Butyl Cellosolve™ y Luperox DTA™, en el transcurso de aproximadamente dos horas, mientras se mantenía una temperatura de aproximadamente 145-150°C. Después de otro tiempo de espera de dos horas, se añadieron 94,8 g de Butyl Cellosolve™, y se dejó que la preparación se enfriase hasta 120°C, continuando después el enfriamiento hasta 60°C, y por último hasta la temperatura ambiente.

(Tabla pasa a página siguiente)

Ejemplos 13-15

Preparación de composiciones para revestimiento de capa inferior, ilustrativas

- 5 En el Ejemplo 13 se preparó una composición para revestimiento de capa inferior ilustrativa (a) que contenía (i) un (co)polímero de poliéster, y (ii) un reticulante para capa inferior (isocianato bloqueado), utilizando los materiales y según la formulación resumida en la Tabla V a continuación.

TABLA V

Preparación de composición para revestimiento de capa inferior, ilustrativa

Materia prima	Materia prima disponible de	Ejemplo 13 (g)
líquido vehiculante de capa inferior dibutiléter (DBE)	Dupont Chemical Corp., Wilmington, DE	80,0
líquido vehiculante de capa inferior Aromatic 100 Solvent	Exxon-Mobil Chemical Co. Houston, TX	80,0
líquido vehiculante de capa inferior Eastman EB TM	Eastman Chemical Co. Knoxville, TN	40,0
reticulante de capa inferior a base de isocianato bloqueado con 2-butanona oxima Vestanat B 1358A TM	Degussa, A.G. Marl, Alemania	22,1
(co)polímero de poliéster Dynapol L 952 TM	Degussa, A.G. Marl, Alemania	133,4
líquido vehiculante de capa inferior Aromatic 100 Solvent	Exxon-Mobil Chemical Co. Houston, TX	25,1
pasta de aluminio A-2291 FG	Silberline Manufacturing Co.	25,1
líquido vehiculante de capa inferior ciclohexanona	BASF Corp.	5,3
catalizador FASCAT 4102 TM	Atofina-ARKEMA Chemicals, Philadelphia, PA	0,2
catalizador FASCAT 2003 TM	Atofina-ARKEMA Chemicals, Philadelphia, PA	0,6
líquido vehiculante de capa inferior dibutiléter (DBE)	Dow Chemical Co. Midland, MI	5
líquido vehiculante de capa inferior Aromatic 100 Solvent	Exxon-Mobil Chemical Co. Houston, TX	52,2
líquido vehiculante de capa inferior diisobutilcetona	Dow Chemical Co. Midland, MI	31,0

ES 2 337 504 T3

5 Tal como se indica en la Tabla V, se añadieron a un recipiente de mezcla dibutiléter (DBE), Aromatic 100 Solvent™ y Glycol Ether EB™. Después se añadió al recipiente de mezcla (co)polímero vinílico en disolución UCAR VMCA™, y se agitó hasta que todo el (co)polímero se hubo disuelto. Después se añadieron al recipiente de mezcla reticulante de capa inferior de isocianato bloqueado con 2-butanona oxima Vestanat B 1358™ y (co)polímero de poliéster con baja funcionalidad promedio en número Dynapol L 952™, y se mezcló hasta que se hubieron disuelto todos los componentes del (co)polímero.

10 En recipiente aparte se pre-mezclaron Aromatic 100 Solvent™ y pasta de aluminio en escamas A-2291FG hasta obtener una consistencia suave, y después se añadió la dispersión de pigmento al recipiente de mezcla, con mezcladura adicional. En un recipiente aparte se añadieron dos catalizadores, FASCAT 4102™ y FASCAT 2003™, a ciclohexanona, se mezclaron hasta homogenizar, y después se añadieron al recipiente de mezcla, con mezcladura adicional. Después se añadieron al recipiente de mezcla dibutiléter (DBE), Aromatic 100 Solvent y diisobutilcetona, y se mezcló la composición para revestimiento de capa inferior hasta que fue sustancialmente homogénea.

15 En el Ejemplo 14 se preparó una composición para revestimiento de capa inferior ilustrativa (a) que contenía (i) una mezcla de (co)polímero de poliéster, y (ii) un reticulante para capa inferior (fenólico), utilizando los materiales incluidos en la Tabla VI siguiente, y de acuerdo con los métodos descritos después.

20

(Tabla pasa a página siguiente)

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 337 504 T3

TABLA VI

Preparación de composición para revestimiento de capa inferior; ilustrativa

Materia prima	Materia prima disponible de	Ejemplo 14 (% peso/peso)	Ejemplo 15 (% peso/peso)
líquido vehiculante de capa inferior DOWANOL™ PM Acetate	Dow Oxygenated Solvents, Midland, MI	16,31	16,31
líquido vehiculante de capa inferior xileno	Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO	8,10	8,10
(co)polímero de poliéster	Ejemplo 1	10,02	0,00
(co)polímero de poliéster	Ejemplo 2	52,22	0,00
(co)polímero de poliéster URALAC ZW5007SH	DSM Resins U.S., Inc., Augusta, GA	0,00	62,24
resina fenólica de resol al 76% p/p en n-butanol BAKELITE PF 6470 LB™	BAKELITE™, A.G., Iserlohn, Alemania	8,90	8,90
resina fenólica de resol al 55% p/p en n-butanol VARCUM 2227 B55™	Reichold Chemical A.G., Austria	3,95	0,00
resina fenólica de resol BAKELITE 9989LB™	BAKELITE™, A.G., Iserlohn, Alemania	0,00	3,95
catalizador CYCAT 600™	Cytec Surface Specialties, West Paterson, NJ	0,06	0,06
líquido vehiculante de capa inferior DOWANOL PM™	Dow Oxygenated Solvents, Midland, MI	0,24	0,24
catalizador ADDITOL XK406™	Cytec Surface Specialties, West Paterson, NJ	0,20	0,20

ES 2 337 504 T3

Tal como se muestra en la Tabla VI precedente, se añadió una combinación de dos (co)polímeros de poliéster sintéticos procedentes de los Ejemplos 1 y 2, preparada con una proporción en peso de aproximadamente 1/5, a una mezcla de disolventes sustancialmente no acuosa de DOWANOLTM PM Acetate y xileno en un recipiente de mezcla con agitación externa. Las dos resinas de poliéster con funcionalidad hidroxilo tenían un índice de hidroxilo de 25 y 39 mg de KOH por gramo de resina, respectivamente.

Dos resinas reticulantes fenólicas de resol, Bakelite PF 6470 LBTM y VARCUM 2227 B55TM habían sido suministradas pre-disueltas en n-butanol, y se añadieron al recipiente de mezcla con agitación externa. Después se añadió al recipiente de mezcla catalizador CYCAT 600TM pre-disuelto en DOWANOLTM PM Acetate en una concentración de aproximadamente 20% peso/peso, seguido de la adición de catalizador ADDITOL XL406TM.

En el Ejemplo 15, una variación preferida del Ejemplo 14, se utilizó un único (co)polímero de poliéster comercialmente disponible, URALAC ZW5007SHTM, en lugar de la combinación de dos (co)polímeros de poliéster sintéticos de los Ejemplos 1 y 2. Además, se utilizó un reticulante fenólico de resol, BAKELITE 9989LBTM, en lugar de disolución VARCUM 2227 B55TM. Se agitó la mezcla de capa inferior antes descrita, hasta que se obtuvo una disolución para revestimiento fluida, sustancialmente homogénea. Esta composición de capa inferior se utilizó para revestir sustratos metálicos para uso en la fabricación de rollos de metal. Los porcentajes que se indican en la Tabla VI están normalizados a 100.

Ejemplos 16-18

Preparación de composiciones para revestimiento de capa superior ilustrativas

En los Ejemplos 16-17 se prepararon composiciones para revestimiento de capa superior ilustrativas que contenían un (co)polímero de poli(cloruro de vinilo) dispersado en un líquido vehiculante para capa superior sustancialmente no acuoso, un reticulante (fenólico) para capa superior, y un (co)polímero (met)acrílico con funcionalidad oxirano, utilizando los materiales y según la formulación resumida en la Tabla VII. Los pesos indicados en la Tabla VII están expresados en gramos, y corresponden al peso de materias primas requeridos para producir un lote de 500 g de la composición de capa inferior.

En el Ejemplo 16 se añadieron a un recipiente mezclador Glycol Ether EBTM y diisobutilcetona. Después se añadió al recipiente de reacción (co)polímero vinílico en disolución UCAR VMCATM, y se agitó hasta que se hubo disuelto todo el (co)polímero. Se añadió al recipiente de reacción (co)polímero de PVC Geon 178TM, y se dispersó a velocidad elevada durante aproximadamente 30 minutos, manteniendo la temperatura entre 29-35°C. Se añadieron al recipiente de mezcla el (co)polímero (met)acrílico con funcionalidad oxirano del Ejemplo 11 y SANTOLINK EP 560TM, un reticulante para capa superior a base de fenol-formaldehído, con mezcladura adicional. Después se añadieron al recipiente de reacción Glycol Ether EB, Aromatic 100 Solvent, ácido fosfórico al 10% en 2-propanol (catalizador), y dispersión de cera sintética Lanco Glidd 4518TM, y se mezcló la composición para revestimiento de capa superior hasta que quedó uniforme.

En el Ejemplo 17 se añadieron Glycol Ether EBTM y diisobutilcetona a un recipiente mezclador. Después se añadió (co)polímero vinílico en disolución UCAR VMCATM al recipiente mezclador, y se agitó hasta que todo el (co)polímero se hubo disuelto. Se añadió al recipiente mezclador (co)polímero de PVC Geon 178TM, y se dispersó a alta velocidad durante aproximadamente 30 minutos, manteniendo la temperatura entre 29 y 35°C.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 337 504 T3

TABLA VII

Preparación de composición para revestimiento de capa superior

Materia prima	Materia prima disponible de	Ejemplo 16 (g)	Ejemplo 17 (g)
líquido vehiculante de capa superior Glycol Ether EB™	Dow Oxygenated Solvents, Midland, MI	30,0	26,0
líquido vehiculante de capa superior diisobutilcetona	Dow Chemical Co. Midland, MI	65, 0	55,5
(co)polímero vinílico UCAR VMCA™	Dow Chemical Co. Midland, MI	14,5	12,5
(co)polímero de PVC GEON 178™	PolyOne Corp. Pasadena, TX	230,5	197,5
líquido vehiculante de capa superior Aromatic 100 Solvent	Exxon-Mobil Chemical Co. Houston, TX	0	35,5
pasta de aluminio A-2291FG	Silberline Manufacturing Co.	0	35,5
copolímero GMA-(met)acrílico con funcionalidad oxirano	Ejemplo 12	79,0	67,5
reticulante para capa superior de fenol-formaldehído con funcionalidad básica SANTOLINK EP 560™	Cytec Surface Specialties, West Paterson, NJ	32,5	28,0
líquido vehiculante de capa superior Glycol Ether EB™	Dow Oxygenated Solvents, Midland, MI	12,5	11,0
líquido vehiculante de capa superior Aromatic 100 Solvent	Exxon-Mobil Chemical Co. Houston, TX	12,5	11,0
disolución de ácido fosfórico al 10% en 2-propanol	The Valspar Corp. Pittsburg, PA	15,5	13,5
dispersión de cera sintética Lanco Glidd 4518V	Lubrizol Corp. Wickliffe, OH	8,0	6,5

ES 2 337 504 T3

En un recipiente separado se pre-mezclaron Aromatic 100 Solvent y pasta de escamas de aluminio A-2291FG hasta que se consiguió una consistencia suave, y después se añadió al recipiente mezclador la dispersión de pigmento, y se continuó mezclando. Se añadieron al recipiente mezclador, mientras se seguía mezclando, un (co)polímero acrílico con funcionalidad oxirano de metacrilato de glicidilo (GMA) y SANTOLINK EP560TM, un reticulante para capa superior de fenol-formaldehído con funcionalidad básica. Después se añadieron al recipiente mezclador Glycol Ether EBTM, Aromatic Solvent 100, ácido fosfórico al 10% en 2-propanol (catalizador), y dispersión de cera sintética Lanco Glidd 4518VTM, y se mezcló la composición para revestimiento de capa superior hasta que quedó uniforme.

En el Ejemplo 18 se preparó una composición para revestimiento de capa superior ilustrativa que contenía una resina de poli(cloruro de vinilo) dispersada en un líquido vehiculante de capa superior sustancialmente no acuoso, un reticulante (fenólico) de capa superior, y un (co)polímero (met)acrílico con funcionalidad carboxilo, empleando los materiales resumidos en la Tabla VIII y de acuerdo con la formulación también resumida en la misma. Los porcentajes indicados en la Tabla VIII están normalizado al 100 por ciento, sobre una base ponderal. Se cargaron las materias primas en el recipiente mezclador en el orden señalado en la Tabla VIII. Se añadió lanolina a un recipiente mezclador agitado que contenía Aromatic Solvent 100 KB91TM, Aromatic Solvent European (EU)TM, DOWANOLTM PM Acetate y Glycol Ether EBTM. Después se añadió al recipiente mezclador, con agitación adicional, el (co)polímero (met)acrílico con funcionalidad carboxilo del Ejemplo 7. A continuación se añadió al recipiente homopolímero de PVC GEON 178TM, y se mezcló con una dispersadora de alta velocidad durante aproximadamente 60 minutos a 30-35°C para obtener una dispersión de PVC sustancialmente homogénea, cuidando de no superar la temperatura de 35°C.

Después se añadieron al recipiente mezclador, con agitación adicional, dos resinas reticulantes fenólicas de resol, VARCUM 2227 B55TM y DUREX 33163TM. A continuación se añadió dispersión de cera LUBA-PRINT 887/CTM, con agitación adicional, seguida de captador de cloruro de hidrógeno TINSTAB OTS 17 MSTM en una mezcla de xileno y acetato de etilo. Después de un mezclado adicional, se añadió a la mezcla catalizador de sec-butóxido de aluminio, seguido de mezclado adicional. Se continuó mezclando la mezcla para capa superior del Ejemplo 8 hasta que se obtuvo una dispersión para revestimiento fluida, macroscópicamente homogénea.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 337 504 T3

TABLA VIII

Preparación de composición para revestimiento de capa superior, ilustrativa

Materia prima	Materia prima disponible de	Ejemplo 18 (% peso/peso)
líquido vehiculante de capa superior Aromatic Solvent 100 KB91 TM	Exxon-Mobil Chemical Co. Houston, TX	7,35
líquido vehiculante de capa superior Aromatic Solvent 100 EU TM	Exxon-Mobil Chemical Co. Machelen, Bélgica	1,89
líquido vehiculante de capa superior Glycol Ether EB TM	Dow Oxygenated Solvents, Inc., Midland, MI	7,88
líquido vehiculante de capa superior DOWANOL PM Acetate TM	Dow Oxygenated Solvents, Inc., Midland, MI	8,42
Lanolina	Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO	0,63
copolímero (met)acrílico con funcionalidad carboxilo	Ejemplo 7	11,79
(co)polímero de PVC GEON 178 TM	PolyOne Corp. Pasadena, TX	40,39
resina fenólica de resol VARCUM 2227 B55 TM	Reichold Chemical A.G., Austria	5,69
resina fenólica de resol DUREZ 33163 TM	DUREZ Corp., Dallas, TX	11,06
dispersión de cera / lubricante LUBA-PRINT 887/C TM	L.P. Bader & Co., GmbH, Rottweil, Alemania	1,28
líquido vehiculante de capa superior xileno	Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO	1,44
líquido vehiculante de capa superior acetato de etilo	Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO	0,51
captador de cloruro de hidrógeno TINSTAB OTS 17 MS TM	AKZO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, IL	1,05
catalizador sec-butóxido de aluminio	AKZO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, IL	0,62

ES 2 337 504 T3

Ejemplos 19-22

Sustratos revestidos con composiciones para revestimiento de la invención

5 Para demostrar la utilidad de una composición para revestimiento de la presente invención, se aplicó a hojas de acero estañado (chapa estañada electrodepositada, en inglés “electro-plated tin plate” o ETP) una composición para revestimiento bi-capa, exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE, ilustrativa, descrita en lo que antecede.

10 En el Ejemplo 19 se aplicó el revestimiento de capa inferior del Ejemplo 13 al sustrato metálico empleando una varilla aplicadora de espiral de alambre del número 12, para conseguir un peso de revestimiento curado prefijado de 6,2 g/m², y luego se coció (se trató en estufa) durante diez minutos a una temperatura de aproximadamente 204°C para llevar a cabo el curado. Después se aplicó el revestimiento de capa superior del Ejemplo 16 al sustrato metálico provisto de revestimiento de capa inferior, curado, empleando una varilla aplicadora de espiral de alambre del número 14, para conseguir un peso de revestimiento curado prefijado de 11,6 g/m², y luego se coció (se trató en estufa) durante 15 diez minutos a aproximadamente 204°C para llevar a cabo el curado.

En el Ejemplo 20 se aplicó el revestimiento de capa inferior del Ejemplo 13 al sustrato metálico empleando una varilla aplicadora de espiral de alambre del número 12, para conseguir un peso de revestimiento curado prefijado de 6,4 g/m², y luego se coció (se trató en estufa) durante diez minutos a aproximadamente 204°C para llevar a cabo el curado. 20 Después se aplicó el revestimiento de capa superior del Ejemplo 17 al sustrato metálico provisto de revestimiento de capa inferior, curado, empleando una varilla aplicadora de espiral de alambre del número 14, para conseguir un peso de revestimiento curado prefijado de 11,6 g/m², y luego se coció (se trató en estufa) durante diez minutos a aproximadamente 204°C para llevar a cabo el curado.

25 A continuación se evaluó la flexibilidad de las chapas revestidas de los Ejemplos 19 y 20 estampando 206 tapas de envase metálico “de fácil apertura” para alimentos, y estirando 202 x 200 envases metálicos para alimentos.

En el Ejemplo 21 se aplicó la composición para revestimiento de capa inferior ilustrativa, a base de mezcla de dos (co)polímeros de poliéster, del Ejemplo 14, en calidad de revestimiento de base o imprimación sobre hojas arrolladas de chapa estañada electrolítica (ETP), en una cantidad suficiente para proporcionar aproximadamente 7 g/m² 30 en peso seco, y después se trató en estufa (se curó) durante aproximadamente diez minutos (tiempo de permanencia en la estufa) a aproximadamente 200°C (temperatura máxima de la estufa) durante aproximadamente 12 minutos (tiempo de permanencia en la estufa) para proporcionar una composición de capa superior curada, reticulada y adherente, sobre la composición de capa inferior que cubría el sustrato metálico. A continuación se aplicó la composición para revestimiento de capa superior, ilustrativa, del Ejemplo 18, en calidad de capa final o laca sobre la capa de imprimación de capa inferior, curada, en una cantidad de aproximadamente 14 g/m² (peso seco de película), y se 35 coció a una temperatura de estufa de aproximadamente 190°C (temperatura máxima de estufa) durante aproximadamente diez minutos (tiempo de permanencia en estufa). Las chapas arrolladas provistas de revestimiento múltiple del Ejemplo 21, revestidas y curadas, fueron elaboradas para proporcionar tapas “de fácil apertura” de 65 mm de diámetro. 40

En el Ejemplo 22 se aplicó la composición para revestimiento de capa inferior ilustrativa, a base de mezcla de una única resina de poliéster, del Ejemplo 15, en calidad de revestimiento de base o imprimación sobre láminas arrolladas de acero sin estañar (en inglés “tin-free steel”, TFS), en una cantidad suficiente para proporcionar sobre la superficie 45 arrollada 8 g/m² (peso de la película seca) de composición para revestimiento curada, y después se trató en estufa durante aproximadamente 12 minutos (tiempo de permanencia en la estufa) a aproximadamente 200°C (temperatura máxima de la estufa) a fin de proporcionar una composición para revestimiento curada, reticulada y adherente, sobre el sustrato metálico. A continuación se aplicó la composición para revestimiento de capa superior, ilustrativa, del Ejemplo 18, en calidad de capa final o laca sobre la capa de imprimación de capa inferior, curada, en una cantidad 50 de aproximadamente 12 g/m² (peso seco de película), y se coció a una temperatura de estufa de aproximadamente 190°C (temperatura máxima de estufa) durante aproximadamente diez minutos (tiempo de permanencia en estufa). Las chapas arrolladas provistas de revestimiento múltiple, revestidas y curadas, fueron elaboradas para proporcionar tapas “de fácil apertura” de 83 mm de diámetro.

55 Ejemplos (Comparativos) 23-25

Sustratos revestidos con composiciones testigo

60 El Ejemplo 23 es una composición comercial bi-capa de “barniz oro” basada en epoxi, de dos capas, que incluye una imprimación de capa inferior que contiene una combinación de un (co)polímero epoxídico y un (co)polímero fenólico, y un barniz de capa superior que contiene una combinación de un organosol de poli(cloruro de vinilo), un (co)polímero fenólico y un estabilizador de PVC de NOGE/aceite de linaza epoxidizado (en inglés “epoxidized linseed oil”, ELO) (disponible de The Valstar Corp., Pittsburgh, PA). Se aplicó la composición de “barniz oro” testigo 65 del Ejemplo 23 sobre hojas arrolladas de chapa estañada electrolítica (ETP), en una cantidad de aproximadamente 6,2 g/m² para la capa inferior y 11,6 g/m² para la capa superior.

Los Ejemplos 24-25 son dos diferentes composiciones testigo de “barniz oro” epoxídico de tres capas, comercialmente disponibles, preparadas con una imprimación de capa inferior que contiene una resina epoxídica y una resina fenólica, y dos capas de un barniz de capa final que contiene una combinación de un organosol de poli(cloruro de vinilo), una resina fenólica y un estabilizador de PVC de NOGE/aceite de soja epoxidizado (en inglés “epoxidized soybean oil”, ESBO). La imprimación de capa inferior de cada uno de los Ejemplos 24-25 se aplicó en una cantidad de aproximadamente 4-5 g/m², y el barniz de capa superior se aplicó en dos manos a razón de aproximadamente 12 g/m² por mano (Ejemplo 24) o de 8 g/m² por mano (Ejemplo 25). Se aplicaron las composiciones testigo de los Ejemplos 24-25 sobre hojas arrolladas de chapa estañada electrolítica, y se trataron en estufa para proporcionar un revestimiento protector curado usado para fabricar recipientes para envasar alimentos y tapas “de fácil apertura” de 65 mm de diámetro.

Evaluación de sustratos metálicos revestidos con composiciones para revestimiento

Se ensayaron los sustratos metálicos revestidos con sistema multi-capa de la invención, comparándolos con las composiciones testigo de los Ejemplos 23-25, para emplearlos en la fabricación de recipientes para el envasado de alimentos y en particular de tapas metálicas para recipientes de alimentos o bebidas. Además del grado de curado de los revestimientos y su aspecto estético visual cuando son revestidos sobre los sustratos metálicos, otras características importantes de las composiciones para revestimiento curadas de la presente invención incluyen preferiblemente: (1) proporcionar un revestimiento capaz de adherirse al sustrato metálico, (2) proporcionar un revestimiento que presente excelente flexibilidad, y (3) intensificar la inhibición de la corrosión del sustrato metálico, en particular en condiciones de esterilización o pasteurización.

De acuerdo con ello, se ensayaron los revestimientos curados de los Ejemplos 19-25 en cuanto a adhesión al sustrato metálico, flexibilidad, capacidad de inhibir la corrosión del sustrato metálico y resistencia química a alimentos y condiciones de esterilización modelo. Los siguientes métodos de ensayo se ofrecen como ayuda para la comprensión de la presente invención, y no deben ser tomados como limitantes del alcance de la misma. Los sustratos metálicos revestidos compuestos y los componentes de envase multi-pieza para alimentos antes descritos fueron evaluados mediante ensayos de la manera siguiente:

Comportamiento de la película curada

Uniformidad/porosidad del revestimiento

Este método determina la cantidad de superficie de sustrato metálico que no ha sido realmente cubierta por el revestimiento protector. La extensión de la superficie de sustratos metálicos (por ejemplo latas o tapas de lata) expuesta se determinó mediante un medidor de esmalte WACO (Wilkens-Anderson Co., Chicago, IL) en el modo de 4 segundos, utilizando una disolución de electrolito consistente en 989,7 g de agua desionizada, 10 g de cloruro sódico (NaCl) y 0,3 g de Aerosol OT-B (disponible de CYTEC Industries, West Paterson, N.J.).

Si existe metal sin revestir en la superficie del sustrato metálico, pasa corriente entre estas dos sondas, y se registra como un valor en una pantalla LED. Esta pantalla presenta la corriente transmitida en miliamperios, abreviado comúnmente como “mAs”. La intensidad de corriente que circula es directamente proporcional al área del metal que no ha sido cubierta eficazmente con el revestimiento. El objetivo es conseguir con el revestimiento una cobertura de 100% del sustrato metálico, lo que proporcionaría una lectura de la pantalla LED de 0,0 mAs.

Adhesión a cuadrícula

Para evaluar la adhesión, las latas y elementos de tapa de lata fueron sometidos a diversos ensayos para determinar la adhesión del revestimiento a la superficie metálica, entre ellos, por ejemplo, el ensayo de adhesión a cuadrícula.

Sólo en el caso de los Ejemplos 19-20 y el Ejemplo Comparativo 23, los ensayos de adhesión a cuadrícula se realizaron de acuerdo con el método normalizado ASTM D 3359 - Test Method B. En el ensayo de adhesión a cuadrícula se dibuja una cuadrícula en la región destinada a ser el espacio libre superior de la lata, o bien en la tapa de la lata, creando un dibujo de “tres en raya” con un objeto punzante. Una vez creado este dibujo en cuadrícula, se analizó esta región con cinta Scotch® #610 (3M Company, St. Paul, MN) con el fin de evaluar la capacidad del revestimiento para mantener la adhesión en esta zona. La escala de puntuación de adhesión va de 0 a 10, en donde “10” significa que 100% del revestimiento dentro de la zona ha mantenido la adhesión, un “9” significa que permanece 90% del revestimiento de la zona ensayada, y así sucesivamente. Se asigna un “0” cuando la cinta adhesiva arranca el 100% del revestimiento de la zona. La puntuación de adhesión que se indica es la puntuación media de tres latas o de tres tapas de lata.

Sólo en el caso del Ejemplo 21 y del Ejemplo Comparativo 24, los ensayos de adhesión a cuadrícula se realizaron de acuerdo con el método normalizado ASTM D 3359 - Test Method B. Sin embargo, la escala de puntuación de adhesión para estos dos ejemplos va de “A a E”, en donde “A” significa que 100% del revestimiento dentro de la zona ha mantenido la adhesión, y “E” significa que se ha eliminado el 100% del revestimiento de la zona ensayada. Un signo “+” o “-” significa una puntuación intermedia entre dos puntuaciones. Así, las puntuaciones “A-” y “B+” son equivalentes, e indican una puntuación entre “A” y “B”, y así sucesivamente.

Resistencia a la corrosión de la película curada

Para evaluar la resistencia a la corrosión de las películas curadas, se esterilizaron latas y tapas de lata en presencia de diversos alimentos simulados durante un tiempo de aproximadamente 60 minutos a una temperatura de 121°C y una presión de aproximadamente 1 atmósfera, a menos que se indique otra cosa. Dichos alimentos simulados incluyen:

Agua de red;

Agua desionizada;

Ácido láctico al 1 y 2% peso/peso en agua desionizada;

NaCl al 1 y 3% peso/peso en agua de red;

Ácido cítrico al 2% peso/peso en agua de red;

Ácido cítrico al 1% peso/peso / NaCl al 1% peso/peso en agua de red;

Ácido láctico al 1,5% peso/peso / NaCl al 2% peso/peso en agua de red;

NaCl/ácido cítrico/ácido láctico al 1, 2 y 3% peso/peso en agua de red;

Ácido acético al 3%;

Ácido acético al 3% / NaCl al 2% peso/peso

Guisantes (250 gramos (g) de guisantes congelados, 0,5 g de hidrocloreuro de cisteína monohidrato, 0,25 g de carbonato sódico, y 500 g de agua)

Se pre-calentaron los guisantes a 71°C antes de introducirlos en la lata y cerrarla. Después del tratamiento en autoclave, se congelaron el recipiente y su contenido.

*Resultados de los ensayos sobre los revestimientos**Envases metálicos para alimentos, revestidos*

Tal como se muestra en la Tabla IX, cuando se aplicaron como revestimiento protector delgado las composiciones para revestimiento bi-capa exentas de BPA, BPF, BADGE y BFDGE de la invención, de los Ejemplos 19-20, presentaron un comportamiento comparable al de los revestimientos testigo de “laca oro” bi-capa comerciales del Ejemplo 23, con respecto a la flexibilidad y con respecto a la adhesión y flexibilidad después de la esterilización. La “laca oro” comercial utiliza una capa inferior basada en epoxi y una capa superior basada en PVC. Todos los revestimientos de la Tabla IX fueron preparados con los mismos pesos de revestimiento en película seca.

Tal como se demuestra en la Tabla IX, una composición para revestimiento de la presente invención, después del curado, presenta una resistencia química y frente a la corrosión comparables a los de la “laca oro” epoxídica bi-capa comercial. La composición para revestimiento de la invención, ilustrativa, proporciona también una composición para revestimiento curada que presenta excelente flexibilidad. La flexibilidad es una propiedad importante en una composición para revestimiento curada, porque típicamente se reviste con el revestimiento protector el sustrato metálico antes de dar forma por estampado o de otra manera a dicho sustrato metálico con el fin de configurar el artículo metálico deseado, por ejemplo un recipiente metálico o una tapa metálica de cierre para un recipiente metálico de varias piezas, para conservas de alimentos.

El sustrato metálico revestido sufre grandes deformaciones durante el proceso de estampado, y si una composición para revestimiento curada carece de la suficiente flexibilidad, el revestimiento puede formar grietas o fracturas. Dichas grietas originan la corrosión del sustrato metálico porque el contenido acuoso del recipiente accede en mayor medida al sustrato metálico. Además, una composición para revestimiento curada proporcionada por una composición de la presente invención está suficientemente adherida al sustrato durante la elaboración para producir el artículo metálico, mejorando así aún más la facilidad de elaboración y la inhibición de la corrosión.

TABLA IX

Evaluación de envases metálicos para alimentos, revestidos (202 x 202)

Ensayo	Ejemplo 19 (no pigmentado)	Ejemplo 20 (pigmentado)	Ejemplo 23 (comparativo)
Composición de capa inferior	Ejemplo 13	Ejemplo 13	Epoxi-fenólico
Peso seco de revestimiento (g/m²)	6,2	6,4	6,2
Composición de capa superior	Ejemplo 16	Ejemplo 17	PVC-fenólico- NOGE/ELO
Peso seco de revestimiento (g/m²)	11,6	11,6	11,6
Inicial			
Adhesión seca	10	10	10
Exposición de metal (mA)	0	1	1
Después de autoclavado con agua desionizada			
Adhesión	10	10	10
Exposición de metal (mA)	0	1	1
Enrojecimiento	ninguno	ninguno	ninguno
Corrosión/ampollas	ninguna	ninguna	ninguna
Después de autoclavado con ácido láctico			
Adhesión	10	10	10
Exposición de metal (mA)	1	1	1
Enrojecimiento	ninguno	ligero	ligero
Corrosión/ampollas	ninguna	ninguna	ligera
Después de autoclavado con sal / ácido láctico			
Adhesión	10	10	10
Exposición de metal (mA)	2	2	2
Enrojecimiento	ninguno	ligero	ligero
Corrosión/ampollas	ninguna	ninguna	moderada

Rollos de metal revestidos

La presente invención proporciona también un método para aplicar la composición para revestimiento multi-capa exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE a un sustrato metálico tal como un rollo de chapa metálica utilizada en un proceso de revestimiento en bobina. Se aplicó la composición bi-capa de la invención, ilustrativa, del Ejemplo 21, en una operación de revestimiento con rodillo en dos pasadas, sobre chapa estañada electrolítica a razón de 15-23 gramos de composición para revestimiento curada total por metro cuadrado de superficie de sustrato revestido (es decir, una aplicación de 6-8 g/m² de composición de capa inferior sobre el sustrato metálico en calidad de imprimación, seguida

ES 2 337 504 T3

de cocción en estufa de la composición de capa inferior, seguida de la aplicación de 9-15 g/m² de composición de capa superior sobre la composición de capa inferior ya curada sobre el sustrato metálico, seguida de cocción en estufa del sistema multi-capas). La cocción en estufa se llevó a cabo durante un tiempo y a una temperatura suficientes para proporcionar un revestimiento protector multi-capas reticulado adherente, por lo general 7-15 minutos a 180-210°C.

Tal como se muestra en la Tabla X, las composiciones para revestimiento bi-capas exentas de BPA, BPF, BADGE y BFDGE de la invención, del Ejemplo 21, son equivalentes en comportamiento a los revestimientos testigo "laca oro" de tres capas, con base epoxídica, del Ejemplo 24, con respecto a porosidad, adhesión a retícula y aspecto después de la esterilización. El sistema de revestimiento de la invención puede estar también lo suficientemente bien adherido al sustrato metálico como para facilitar la elaboración del rollo de metal revestido para fabricar un recipiente metálico para alimentos sin que se produzca deslaminación o defectos del revestimiento, con lo cual se mejoran la facilidad de elaboración y la resistencia a la corrosión.

Comparada con el testigo de "laca oro" epoxídica de tres capas comparativo, la composición para revestimiento bi-capas exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE de la invención, del Ejemplo 21, tiene un comportamiento superior con respecto a la conservación de alimentos ácidos simulados. Las presentes composiciones para revestimiento superan la prueba de adhesión a retícula en diversos ambientes químicos que simulan la exposición a alimentos, y se comportan especialmente bien en comparación con las "lacas oro" comerciales comparativas, en particular bajo condiciones ácidas. Así, las composiciones bi-capas ilustrativas de la invención pueden proporcionar una resistencia frente a ácido cítrico, ácido láctico, y ácido acético superiores a las de la correspondiente "laca oro" de tres capas testigo.

TABLA X

Evaluación de tapas de "fácil apertura" ETP de 65 mm, revestidas

Ensayo	Ejemplo 21 (bi-capas)	Ejemplo 24 (tri-capas comparativo)
Composición de capa inferior	Ejemplo 14	Epoxi-fenólico
Peso seco de revestimiento (g/m²)	8	4-5
Composición de capa superior	Ejemplo 18	PVC-fenólico- NOGE/ESBO
Peso seco de revestimiento (g/m²)	12	12
Composición de tercera capa	no aplicable	la misma que la capa superior
Peso seco de revestimiento (g/m²)	no aplicable	12
Uniformidad de revestimiento		
Porosidad inicial		
Antes del autoclavado	1,3 mA	2,5 mA
Después del autoclavado en sal al 3%		
Porosidad después de curado adicional (10 minutos a 200°C)	2,6 mA	2,9 mA
Antes del autoclavado	1,8 mA	0,5 mA
Después del autoclavado en sal al 3%	1,6 mA	1,6 mA
Resistencia a la corrosión en el espacio libre superior*		
Enrojecimiento / Adhesión a retícula		
Agua de red	fuerte enrojeci- miento / A-	fuerte enrojeci- miento / A

5	NaCl al 3% en agua	correcto / B	ligero enrojecimiento / A
	NaCl/ácido cítrico/ácido láctico	correcto / A	correcto / D-
	NaCl/ácido acético	correcto / A	rugoso / C+
10	Guisantes congelados	enrojecimiento, ligeras manchas / A-	fuerte enrojecimiento, manchas / A

* se engarzaron herméticamente tapas de fácil apertura a una lata llenada en posición vertical con la sustancia de prueba indicada

La composición para revestimiento ilustrativa de la invención también proporciona preferiblemente una composición para revestimiento curada que presenta excelente flexibilidad. La flexibilidad es una propiedad importante en una composición para revestimiento curada, porque típicamente se reviste con el revestimiento protector el sustrato metálico antes de dar forma por estampado o de otra manera a dicho sustrato metálico para configurar el artículo metálico deseado.

El sustrato metálico revestido sufre grandes deformaciones durante el proceso de conformado, y si una composición para revestimiento curada carece de la suficiente flexibilidad, el revestimiento puede formar grietas o fracturas. Dichas grietas originan la corrosión del sustrato metálico porque el contenido acuoso del recipiente o botella accede en mayor medida al sustrato metálico.

Las ventajas descritas en lo que antecede hacen que una composición para revestimiento de la presente invención sea útil para aplicación en la superficie interior de diversos artículos metálicos, tales como el interior de recipientes metálicos envasados al vacío. No obstante, la presente composición para revestimiento puede ser útil también, después del curado, como revestimiento inhibidor de la corrosión en tapas metálicas “de fácil apertura” para recipientes compuestos de varias piezas para conservas de alimentos, en particular recipientes para alimentos envasados al vacío.

Tapas de fácil apertura

Se evaluaron las composiciones ilustrativas de la invención de los Ejemplos 19, 20 y 22 sobre chapa estañada, para el uso en tapas “de fácil apertura”. Las tapas “de fácil apertura” requieren revestimientos curados que tengan flexibilidad y resistencia a la esterilización elevadas, así como un comportamiento durante la fabricación que supere los ensayos normales, por ejemplo la fabricación de latas por estirado. También se evaluó la idoneidad de la composición para revestimiento ilustrativa de la invención como sistema de revestimiento protector para tapas “de fácil apertura” destinadas a recipientes metálicos para alimentos, compuestos de varias piezas.

Se fabricaron tapas “de fácil apertura” para recipientes metálicos para alimentos aplicando, o bien el sistema de revestimiento multi-capas ilustrativo de la invención del Ejemplo 22, o bien la “laca oro” de tres capas testigo del Ejemplo (Comparativo) 25 sobre chapa de aluminio para tapas de lata comercialmente disponible, utilizando una barra con espiral de alambre para obtener un espesor de revestimiento seco de 7,5 g/m². Después, los paneles revestidos fueron tratados por cocción en un horno en línea para rollos simulado, durante 11 segundos, con una temperatura máxima en el metal de aproximadamente 232°C durante aproximadamente un segundo.

Se aplicaron el sistema de revestimiento multi-capas ilustrativo de la invención, del Ejemplo 22, y la “laca oro” de tres capas testigo del Ejemplo (Comparativo) 25 sobre paneles TFS, y se fabricaron con ello tapas metálicas. Se sometieron estas tapas a ensayos de corrosión acelerada tal como se ha descrito más arriba; los resultados están resumidos en la Tabla XI.

Además, se aplicaron la composición endurecible bi-capas de la invención, de los Ejemplos 19 y 20, junto con las composiciones testigo de “laca oro” bi-capas comparativas del Ejemplo (Comparativo) 23, sobre paneles de chapa estañada, y se fabricó con ellos tapas “de fácil apertura” para envases metálicos para alimentos, tal como se ha descrito antes. Se sometió a las tapas a ensayos de corrosión acelerada tal como se ha descrito más arriba, y los resultados están resumidos en la Tabla XII.

Las Tablas XI y XII demuestran que la composición bi-capas ilustrativa de la invención superó los requisitos para la fabricación de las tapas, de integridad a altas temperaturas, y de adhesión del compuesto. En todas estas pruebas, la composición de la invención se comportó mejor o igual que la composición de “laca oro” epoxídica de tres capas testigo.

TABLA XI

Evaluación de tapas de "fácil apertura" TFS de 83 mm, revestidas

Ensayo	Ejemplo 22 bi-capa	Ejemplo 25 tri-capa (comparativo)
Composición de capa inferior	Ejemplo 14	Epoxi-fenólico
Peso seco de revestimiento (g/m²)	8	4-5
Composición de capa superior	Ejemplo 18	PVC-fenólico- NOGE/ESBO
Peso seco de revestimiento (g/m²)	12	8
Composición de tercera capa	no aplicable	la misma que la capa superior
Peso seco de revestimiento (g/m²)	no aplicable	8
Resistencia a la esterilización		
<u>Porosidad</u>		
Antes del autoclavado	1,1 mA	0,2 mA
Después de la esterilización (1 hora a 131°C) en:		
Agua desionizada	0,5 mA	0,8 mA
NaCl al 1%	2,3 mA	1,0 mA
Acido cítrico al 1%/NaCl al 1%	2,1 mA	1,4 mA
Acido cítrico al 2%	1,3 mA	3,4 mA
Acido láctico al 1,5%/NaCl al 2%	1,7 mA	3,2 mA
Acido láctico al 2%	2,7 mA	1,6 mA
Acido acético al 3%/NaCl al 2%	1,1 mA	2,5 mA
Acido acético al 3%/	1,4 mA	1,2 mA

TABLA XII

Evaluación de tapas de "fácil apertura" metálicas revestidas (206)

Ensayo	Ejemplo 19 (no pigmentado)	Ejemplo 20 (pigmentado)	Ejemplo 23 (comparativo)
Composición de capa inferior	Ejemplo 13	Ejemplo 13	Epoxi-fenólico
Peso seco de revestimiento (g/m²)	6,2	6,4	6,2
Composición de capa superior	Ejemplo 16	Ejemplo 17	PVC-fenólico-NOGE/ELO
Peso seco de revestimiento (g/m²)	11,6	11,6	11,6
Inicial			
Adhesión seca	10	10	10
Exposición de metal (mA)	0	0	0
Después de autoclavado con agua			
Adhesión	10	10	10
Exposición de metal (mA)	0	1	1
Enrojecimiento	ninguno	ninguno	ninguno
Corrosión/ampollas	ninguna	ninguna	ninguna
Después de autoclavado con ácido láctico			
Adhesión	10	10	10
Exposición de metal (mA)	1	2	6
Enrojecimiento	ninguno	ligero	ligero
Corrosión/ampollas	ninguna	ninguna	ligera
Después de autoclavado con sal / ácido acético			
Adhesión	10	10	10
Exposición de metal (mA)	2	2	3
Enrojecimiento	ninguno	ligero	ligero
Corrosión/ampollas	ninguna	ninguna	moderada

La memoria descriptiva, los ejemplos y los datos precedentes ofrecen una descripción escrita de las composiciones para revestimiento endurecibles, exentas de BPA, BPF, BADGE y BFDGE, de la presente invención así como métodos para preparar y métodos para utilizar el revestimiento de sustratos metálicos para producir recipientes metálicos para conservas de alimentos de acuerdo con la presente invención. También se describen diversas realizaciones preferidas de la invención. Estas y otras realizaciones de la invención están incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para revestimiento de envases, endurecible, que comprende:

una composición de capa inferior, que contiene:

un (co)polímero de poliéster, y

un reticulante de capa inferior; y

una composición de capa superior, que contiene:

un (co)polímero de poli(cloruro de vinilo) dispersado en un líquido vehiculante de capa superior sustancialmente no acuoso,

un reticulante de capa superior, y

un (co)polímero (met)acrílico funcional;

en donde la composición para revestimiento de envases está sustancialmente exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE, móviles.

2. La composición para revestimiento de envases, endurecible, según la reivindicación 1, en donde la composición de capa superior está completamente exenta de BPA, BPF, BADGE y BFDGE.

3. La composición para revestimiento de envases, endurecible, según la reivindicación 1, en donde el (co)polímero de poliéster tiene una temperatura de transición vítrea de al menos aproximadamente 50°C.

4. La composición para revestimiento de envases, endurecible, según la reivindicación 1, en donde el (co)polímero de poliéster está presente en una cantidad desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 90 por ciento en peso de la composición para revestimiento de capa inferior, referida a los sólidos no volátiles.

5. La composición para revestimiento de envases, endurecible, según la reivindicación 1, en donde el (co)polímero de poli(cloruro de vinilo) está dispersado en el líquido vehiculante sustancialmente no acuoso en una cantidad desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 85 por ciento en peso de la composición para revestimiento de capa superior, referida a los sólidos no volátiles.

6. La composición para revestimiento de envases, endurecible, según la reivindicación 1, en donde el (co)polímero (met)acrílico funcional contiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo consistente en hidroxilo, carboxilo, y oxirano.

7. La composición para revestimiento de envases, endurecible, según la reivindicación 1, en donde una o ambas de las composiciones de capa inferior y de capa superior contienen además al menos uno de un captador de cloruro de hidrógeno o un pigmento, en donde el captador de cloruro de hidrógeno está seleccionado de mercapturo de mono-octilestaño, mercapturo de dioctilestaño, dilaurato de dibutil-estaño y dimaleato de dibutilestaño; aceite de linaza epoxidizado, aceite de soja epoxidizado, ácido dímero DGE y polibutadieno epoxidizado; y el pigmento está seleccionado de aluminio en escamas, dióxido de titanio y óxido de zinc.

8. Un método para revestir un sustrato metálico con una composición para revestimiento para envases endurecible, que comprende:

aplicar una composición de capa inferior a un sustrato metálico, en donde dicha composición de capa inferior contiene:

un (co)polímero de poliéster, y

un reticulante de capa inferior;

aplicar una composición de capa superior al sustrato metálico revestido con la capa inferior, en donde dicha composición de capa superior contiene:

un (co)polímero de poli(cloruro de vinilo) dispersado en un líquido vehiculante de capa superior sustancialmente no acuoso,

un reticulante de capa superior, y

un (co)polímero (met)acrílico funcional; y

ES 2 337 504 T3

curar las composiciones de capa inferior y de capa superior a fin de proporcionar una película endurecida de las composiciones de capa inferior y de capa superior sobre el sustrato metálico;

en donde la composición para envases endurecible y la película endurecida están sustancialmente exentas de BPA, BPF, BADGE y BFDGE, móviles.

9. Un recipiente metálico para alimentos que tiene al menos una superficie interior revestida con una composición para envases endurecida producida según el método de la reivindicación 8.

10. Un recipiente metálico para alimentos según la reivindicación 9, en donde el recipiente metálico para alimentos es una lata de varias piezas que tiene al menos una tapa de fácil apertura con al menos una superficie interior de la tapa de fácil apertura revestida con una composición para envases endurecida, según el método de la reivindicación 8.