



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 507**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02747741 .3**

96 Fecha de presentación : **15.07.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1409600**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2004**

54 Título: **Composición de revestimiento exenta de diglicidil-éter de bisfenol A para sustratos metálicos.**

30 Prioridad: **20.07.2001 EP 01000310**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.06.2011**

73 Titular/es: **DSM IP ASSETS B.V.**  
**Het Overloon 1**  
**6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es: **Heijen, Albert;**  
**Molhoek, Leendert, Jan y**  
**Riggelen van, Wilhelmus, J. P. S. M.**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 360 507 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento exenta de diglicidil-éter de bisfenol a para sustratos metálicos

La presente invención se refiere a una composición de revestimiento esencialmente exenta de diglicidil-éter de bisfenol A (BADGE – siglas en inglés) adecuada para aplicación sobre sustratos metálicos. Es especialmente adecuada para el revestimiento de recipientes metálicos e incluso más adecuada para recipientes metálicos para alimentos, tanto en el exterior como en el interior del recipiente. La invención se refiere también a un sustrato total o parcialmente revestido con una composición de revestimiento esencialmente exenta de BADGE de acuerdo con la invención. La invención se refiere, además, a un método para el tratamiento ulterior de un sustrato revestido con una composición de revestimiento.

Una composición de revestimiento para uso en el interior de un recipiente metálico para alimentos debe ser aprobada para el contacto directo con los alimentos. Una función fundamental de un revestimiento interior de un recipiente metálico para alimentos consiste en proteger al producto envasado frente a las influencias del entorno y en mantener su valor nutritivo, textura, color y/o sabor cuando se adquiere y utiliza por parte del consumidor. Para cumplir estos requisitos, el revestimiento debería estar exento de cualquier material que pudiera migrar al producto envasado. También, el propio producto envasado puede ser muy agresivo tanto contra el revestimiento interior del recipiente como contra la superficie metálica, por ejemplo debido a una elevada acidez del producto envasado. Los ingredientes en el recipiente no deberían contactar con la superficie metálica. Por lo tanto, el revestimiento debería conservar su integridad a lo largo de la vida recomendada del producto. Además, el revestimiento debería tener la suficiente flexibilidad para que el sustrato metálico fuese procesado adicionalmente para formar un recipiente después de haber sido revestido sin deteriorar el revestimiento. En conjunto, las actuales composiciones comerciales de revestimiento para recipientes metálicos para alimentos cumplen todos estos criterios de comportamiento.

Sin embargo, muchas composiciones de revestimiento comerciales actuales comprenden resinas epoxídicas que se fabrican a partir de bisfenol A (BPA – siglas en inglés) y epiclohidrina, y pueden dar como resultado un revestimiento que contenga una cierta cantidad residual de diglicidil-éter de bisfenol A (BADGE). BPA es conocido por su influencia sobre el sistema endocrino, y BADGE tiene posiblemente un efecto carcinógeno. El nivel de BADGE residual que permanece en el revestimiento final, potencialmente disponible para migrar a los alimentos, se determina por una multiplicidad de factores, por ejemplo el tipo de resinas epoxídicas utilizadas, la composición de revestimiento, el peso de la película, las condiciones de curado, el tipo y tamaño del recipiente metálico, la naturaleza del producto envasado y/o el tratamiento posterior del recipiente metálico una vez lleno. Investigaciones recientes en cuanto a la migración de BADGE a los alimentos a partir de revestimientos de este tipo han demostrado que, posiblemente, incluso un nivel residual de BAGDE puede migrar al producto envasado. Productos con contenido en grasas parecen estar particularmente afectados. Los consumidores de productos en envases con contenido en BADGE quedarán expuestos a una cierta cantidad de BADGE. Por lo tanto, la industria ha revisado el uso de materiales con contenido en BADGE en revestimientos de este tipo. Como resultado de ello, se han desarrollado algunos revestimientos esencialmente exentos de BADGE.

El documento WO 00/55265, por ejemplo, describe un revestimiento esencialmente exento de BADGE, basado en una resina de poliéster de peso molecular medio, una resina de resol y un componente disolvente. La composición de revestimiento de acuerdo con la técnica anterior resulta, sin embargo, en un revestimiento con una resistencia química limitada, haciendo al revestimiento inadecuado para resistir los efectos corrosivos de sustancias de carácter ácido, por ejemplo. Además, la composición de revestimiento tiene una estabilidad limitada y no es adecuada como un sistema de un envase (1K).

Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de revestimiento esencialmente exenta de BADGE que dé como resultado un revestimiento con una mejor resistencia a productos químicos y a ingredientes agresivos en los alimentos.

Este objeto se alcanza mediante una composición de revestimiento esencialmente exenta de diglicidil-éter de bisfenol A (BADGE), que comprende:

- a) un poliéster, basado en al menos un 80% en peso de monómeros de ácidos aromáticos (basado en el peso total de monómeros ácidos utilizados para producir el poliéster),
- b) un reticulante basado en un compuesto fenólico, y
- c) un disolvente orgánico o agua.

La composición de revestimiento de acuerdo con la invención resulta, después del curado, en un revestimiento esencialmente exento de BADGE con una buena resistencia a los productos químicos y a los ingredientes agresivos en los alimentos.

Una composición de revestimiento esencialmente exenta de BADGE se define aquí y en lo que sigue como una

composición de revestimiento que resulta en un revestimiento del que menos de 1 mg de BADGE/kg de producto envasado migra a los alimentos. La migración de BADGE a los alimentos o simulantes de alimentos se puede medir de acuerdo con el método descrito por The Food Standard Agency UK, número 9/00, noviembre de 2000. Preferiblemente, menos de 300 µg de BADGE/kg de producto envasado migra a los alimentos. Más preferiblemente, menos de 20 µg de BADGE/kg de producto envasado migra a los alimentos. Lo más preferiblemente, el revestimiento está exento por completo de BADGE, de modo que no hay nada de BADGE presente para migrar al producto envasado, y el consumidor no queda expuesto a productos con contenido en BADGE alguno.

Una ventaja adicional es que la composición de revestimiento esencialmente exenta de BADGE puede resultar en un revestimiento del que menos de 3 mg de BPA/kg de producto envasado migra al producto envasado. La migración de BPA a los alimentos o a simulantes de alimentos se puede medir de acuerdo con el método descrito por The Food Standard Agency UK, número 13/01, abril de 2001. Preferiblemente, la composición de revestimiento exenta de BADGE resulta en un revestimiento del que menos de 300 µg BPA/kg de producto envasado migra al producto envasado. Más preferiblemente, la composición de revestimiento de acuerdo con la invención resulta en un revestimiento del que menos de 50 µg de BPA/kg de producto envasado migra al producto envasado. Lo más preferiblemente, la composición de revestimiento está exenta por completo de BPA, de modo que no hay nada de BPA presente para migrar al producto envasado, y el consumidor no queda expuesto a ningún producto con contenido en BPA.

Ventajas adicionales de la composición de revestimiento esencialmente exenta de BADGE de acuerdo con la invención son que la composición de revestimiento puede utilizarse en un sistema de un envase (1K) y que la composición de revestimiento tiene una estabilidad incrementada al almacenamiento con respecto a las composiciones de revestimiento esencialmente exentas de BADGE de acuerdo con la técnica anterior.

Más ventajas adicionales se pueden obtener con la composición de revestimiento esencialmente exenta de BADGE de acuerdo con la invención, por ejemplo cumpliendo los requisitos deseados referidos a, por ejemplo, las propiedades de esterilización y de pasteurización del revestimiento, la flexibilidad del revestimiento, la aprobación para aplicaciones alimenticias (de acuerdo con FDA, párrafo 175300 o la Directiva 90/128/EEC y modificaciones) y/o una buena adherencia de la composición de revestimiento y el revestimiento sobre el sustrato.

Poliésteres adecuados para la composición de revestimiento esencialmente exenta de BADGE de la invención se pueden preparar por varios métodos para preparar poliésteres conocidos por la persona experta en la técnica. Métodos para preparar poliésteres se describen, por ejemplo, en Brock et al. "European Coatings Handbook", 2000, editorial Vincentz, págs. 53-58. Por ejemplo, los poliésteres se pueden producir mediante una reacción de esterificación entre alcoholes polifuncionales y ácidos polifuncionales y/o anhídridos de ácidos polifuncionales. El tipo de monómeros a utilizar para preparar los poliésteres se puede seleccionar por parte de la persona experta en la técnica en función del uso deseado.

Los poliésteres adecuados para la composición de revestimiento esencialmente exenta de BADGE de la invención deben basarse, en al menos un 80% en peso, en ácidos aromáticos y/o anhídridos de ácidos aromáticos (basado en el peso total de los monómeros ácidos y de anhídridos ácidos utilizados). De acuerdo con una realización preferida de la invención, se utiliza más del 90% en peso de ácidos aromáticos y/o anhídridos de ácidos aromáticos, preferiblemente más del 95% en peso, más preferiblemente entre 97 y 100% en peso, incluso más preferiblemente entre 99 y 100% en peso y, lo más preferiblemente, 100% en peso.

El uso de una cantidad creciente de monómeros de ácidos aromáticos y/o monómeros de anhídridos de ácidos aromáticos en el poliéster de la composición de revestimiento proporciona al revestimiento resultante, sorprendentemente, una mayor estabilidad en comparación con un revestimiento basado en una composición de revestimiento que comprende un poliéster basado en una cantidad menor de monómeros de ácidos aromáticos y/o monómeros de anhídridos de ácidos aromáticos.

Ejemplos adecuados de ácidos polifuncionales y/o anhídridos de ácidos polifuncionales para preparar los poliésteres pueden incluir monómeros de ácidos aromáticos y/o monómeros de anhídridos de ácidos aromáticos tales como, por ejemplo, ácido isoftálico, ácido tereftálico (éster tereftalato de dimetilo), ácido 5,6-butilisoftálico, anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido piromelítico o combinaciones de cualquiera de ellos. Además de los monómeros de ácidos aromáticos se pueden utilizar otros monómeros de ácidos polifuncionales o combinaciones de monómeros polifuncionales. Ejemplos de monómeros polifuncionales son ácido adipico, ácido sebáico, ácido hexahidrotereftálico (CHDA- siglas en inglés), ácido decanodicarboxílico, ácidos grasos polifuncionales dimerizados o anhídridos de ácidos polifuncionales, por ejemplo anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido hexahidroftálico.

Alcoholes polifuncionales adecuados para preparar los poliésteres incluyen etilenglicol, dietilenglicol, butanodiol (1,4), hexanodiol (1,6), 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, trimetilpentanodiol, éster neopentilglicol del ácido hidroxipiválico, triciclodecano-dimetanol, ciclohexano-dimetanol, trimetilopropano, pentaeritrol o combinaciones de cualquiera de los alcoholes polifuncionales que anteceden. Preferiblemente, cuando se utiliza la composición de revestimiento de acuerdo

con la invención en recipientes para un contenido alcohólico, se omite 2,2-dimetil-1,3-propanodiol de la composición de revestimiento para que sea aprobada por la FDA.

Preferiblemente, se añade una cierta cantidad de agente de ramificación. Un agente de ramificación es un monómero al menos tri-funcional. La presencia del agente de ramificación da como resultado un poliéster no lineal. Preferiblemente, el poliéster utilizado en la composición de revestimiento de acuerdo con la invención es no lineal. La ramificación tiene un efecto beneficioso sobre la reactividad entre el poliéster y el agente reticulante de la composición de revestimiento durante el curado. Ejemplos de agentes de ramificación son trimetilolpropano (TMP), anhídrido trimelítico (TMA - siglas en inglés) y/o pentaeritritol. La persona experta en la técnica puede determinar fácilmente de modo experimental la cantidad adecuada de agente de ramificación deseado.

La reacción de esterificación tiene lugar, preferiblemente, bajo una atmósfera de nitrógeno a temperaturas entre 150°C y 280°C. Durante la reacción, el agua liberada se puede separar a través de destilación, y el grado deseado de esterificación se puede conseguir aplicando destilación azeotrópica y/o vacío en la última fase.

A la mezcla de reacción se pueden añadir catalizadores. El tipo de catalizador presente durante la esterificación puede influir sobre las propiedades del poliéster final y, con ello, sobre las propiedades de la composición de revestimiento y el revestimiento, por ejemplo la estabilidad de la composición de revestimiento, la resistencia química del revestimiento y/o la flexibilidad del revestimiento. Ejemplos de catalizadores adecuados son óxido de dibutil-estaño, cloruro de estaño, dihidróxido de butil-cloroestaño (FASCAT™), titanato de tetrabutilo y/o ácido fosforoso.

Antioxidantes, por ejemplo ácido fosforoso, trifenilfosfito y/o trionilfenilfosfito se pueden añadir en calidad de aditivos a la mezcla de reacción.

El poliéster puede contener grupos funcionales. Ejemplos de estos grupos funcionales son grupos anhídrido, grupos carboxilo, grupos hidroxilo, grupos aceto-acetonato, grupos acrilamida y combinaciones de los mismos.

El índice de acidez del poliéster es preferiblemente menor que 25, más preferiblemente menor que 10 mg de KOH/gramo de resina y, lo más preferiblemente, oscila entre 3 y 0 mg de KOH/gramo de resina.

El uso deseado y las propiedades del revestimiento final pueden determinar la elección del poliéster a través de su temperatura de transición vítrea (Tg). La (Tg) de un poliéster se determina, lo más habitualmente, mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC). La Tg es la temperatura a la que existe un incremento "repentino" en el calor específico (Cp) de la resina de poliéster. Esto se manifiesta mediante un desplazamiento en la línea base de la curva de la DSC. La Confederación Internacional de Análisis Térmico propone un proceso de evaluación a utilizar para determinar la Tg. De acuerdo con este proceso, se aplican dos líneas de regresión R1 y R2 a la curva de DSC: la línea de regresión antes del evento (R1) y la línea de regresión en el punto de inflexión (R2). Estas dos líneas definen la temperatura de transición vítrea (Tg) como la intersección entre R1 y R2. Debe señalarse que los valores para la Tg obtenidos por DSC dependen de la tasa de calentamiento elegida durante el experimento. Generalmente, la tasa de calentamiento utilizada por mediciones mediante DSC es 5°C/min. La Tg del poliéster en la composición de revestimiento de acuerdo con la invención es preferiblemente igual a o menor que 43°C, más preferiblemente igual a o menor que 33°C y, lo más preferiblemente, igual a o menor que 23°C.

De acuerdo con otra realización de la invención, la temperatura de transición vítrea (Tg) del poliéster debería ser de a lo sumo 3°C por encima de la temperatura a la que un sustrato revestido con la composición de revestimiento se procesa ulteriormente (Tp). Se ha encontrado, sorprendentemente, que siempre que la Tg del poliéster se encuentre más de 3°C por encima de la Tp, la porosidad del revestimiento se vuelve demasiado elevada y pueden desarrollarse microgrietas en el revestimiento durante el procesamiento ulterior. Esto no es deseable, debido a que en ese caso el revestimiento puede no ser adecuado para evitar que el producto envasado alcance el sustrato metálico situado debajo del revestimiento. Por lo tanto, para conservar una porosidad menor del revestimiento cuando el sustrato revestido se trata ulteriormente a una temperatura ambiente de 20°C, la Tg del poliéster utilizado en la composición de revestimiento debería ser preferiblemente igual a o menor que 23°C. Cuando el sustrato revestido se procesa ulteriormente a 30°C, la Tg del poliéster utilizado en la composición de revestimiento debería ser preferiblemente igual a o menor que 33°C.

El peso molecular (Pm) del poliéster es preferiblemente mayor que 10.000. Preferiblemente, el poliéster es un poliéster de elevado peso molecular, generalmente con un Pm mayor que 20.000, e incluso más preferiblemente mayor que 40.000. Se ha encontrado, sorprendentemente, que un peso molecular elevado tiene, por ejemplo, un efecto beneficioso sobre la resistencia química y la flexibilidad del revestimiento resultante. Lo más preferiblemente, el Pm es mayor que 65.000. La cantidad de migración de material extraíble es menor a un peso molecular más elevado.

La composición de aglutinante de una composición de revestimiento se define aquí y en lo que sigue como la combinación de resina y reticulante presente en la composición de revestimiento.

El término resina, que puede existir de uno o más polímeros diferentes, se define aquí y en lo que sigue como la cantidad total de polímero en la composición de aglutinante.

De acuerdo con una realización adicional de la invención, también se puede añadir otro polímero a la composición de aglutinante. Preferiblemente, la cantidad de este otro polímero es menor que 10% en peso, basado en la cantidad total de resina, más preferiblemente menor que 5% en peso y, lo más preferiblemente, entre 3 y 0% en peso. Este otro polímero puede contener unidades de ácido alifático. Preferiblemente, la cantidad total de unidades de ácido alifático en la resina es menor que el 10% de los grupos ácidos totales presentes en la resina. Más preferiblemente, la cantidad total de unidades de ácido alifático presentes en la resina es menor que 5% y, lo más preferiblemente, la cantidad total de unidades de ácido alifático presentes en la resina es 0%.

Los poliésteres adecuados para la composición de revestimiento de la invención han de ser curados con un reticulante o una mezcla de reticulantes. El reticulante o mezcla de reticulantes se puede seleccionar en función del uso deseado. La persona experta en la técnica puede determinar fácilmente el o los reticulantes (mezcla de reticulantes) más adecuados para el uso deseado.

La composición de revestimiento tiene que comprender al menos un reticulante basado en un compuesto fenólico. Reticulantes basados en compuestos fenólicos adecuados son, por ejemplo, resina fenólica no plastificada curable (SFC 112™ de Schenectady SAS), resina fenólica n-butilada (Uravar FB209 57 BT™ de DSM), resina fenólica no eterificada (Uravar FB 190™ de DSM, SFC 138™ de Schenectady) y/o productos comparativos, por ejemplo Bakelite LB 7700™ (Bakelite AG), SFC 110™ (Schenectady), GPRI 7590™ (Georgia Pacific) y/o resina GP-fenólica BKS 7590™ (Ashland-Südchemie).

Opcionalmente, otro reticulante o una mezcla de otros reticulantes se puede añadir a la composición de revestimiento en combinación con un reticulante basado en un compuesto fenólico o una mezcla de reticulantes basados en compuestos fenólicos. Preferiblemente, el otro reticulante comprende al menos un reticulante de amino resina. La cantidad del otro reticulante utilizado depende del uso y del color deseado del revestimiento final. Generalmente, se utiliza al menos 5% en peso de reticulante basado en compuesto fenólico (basado en el peso total del reticulante). Menos de esta cantidad de reticulante basado en compuesto fenólico daría generalmente como resultado un revestimiento con una baja resistencia química. El incremento de la cantidad de reticulante basado en compuesto fenólico aumenta sorprendentemente la resistencia química del revestimiento final.

Para un revestimiento no blanco, esta cantidad se puede incrementar fácilmente. Para este tipo de revestimiento no blanco, se utiliza preferiblemente al menos 60% en peso de reticulante basado en compuesto fenólico, más preferiblemente al menos 80% en peso de reticulante basado en compuesto fenólico y, lo más preferiblemente, al menos 95% en peso de reticulante basado en compuesto fenólico (basado en el peso total del reticulante).

Por motivos decorativos, también se han desarrollado revestimientos blancos. Es posible el uso de la composición de revestimiento de acuerdo con la invención para un revestimiento blanco, por ejemplo un revestimiento interior blanco de una lata. La cantidad de reticulantes basados en compuestos fenólicos debería ser generalmente menor que para un revestimiento no blanco, debido a que la presencia de reticulantes basados en compuestos fenólicos en la composición de revestimiento puede provocar un amarilleamiento indeseable del revestimiento blanco. La persona experta en la técnica puede determinar fácilmente qué cantidad de reticulantes basados en compuestos fenólicos es adecuada para ser utilizada, al tiempo que previene un amarilleamiento inaceptable del revestimiento blanco.

La relación ponderal de resina:reticulante oscila generalmente entre 95:5 y 50:50. La relación se puede seleccionar en función del uso deseado.

Preferiblemente, la composición comprende un catalizador para curar el poliéster y el reticulante. Ejemplos de catalizadores adecuados son Additol XK406™ (Solutia), Nacure 2500™ (King Industries), Nacure 5925™ (King Industries), ácido fosfórico, ácido dinonilnaftaleno-disulfónico, ácido paratolueno-sulfónico. También se pueden aplicar mezclas de catalizadores. El catalizador se puede aplicar generalmente en cantidades entre 0,01% y 10% en peso, preferiblemente en cantidades entre 0,1 y 5% en peso y, lo más preferiblemente, entre 0,2 y 3% en peso (con relación a la composición de aglutinante). El catalizador se puede seleccionar dependiendo del uso deseado. La persona experta en la técnica puede determinar fácilmente el catalizador más adecuado para el uso deseado.

Diluyentes y/o disolventes adecuados para el poliéster y/o el reticulante incluyen, pero no se limitan a cetonas, ésteres, éteres, alcoholes y/o hidrocarburos. También se pueden utilizar mezclas de diferentes diluyentes y/o disolventes. Se puede utilizar un disolvente para el poliéster o el reticulante, o ambos. Se prefiere que los dos componentes se dispersen o disuelvan en un disolvente apropiado para una facilidad de aplicación y para asegurar que la composición se mezcle homogéneamente. Preferiblemente, los diluyentes y/o disolventes utilizados son compatibles unos con otros y proporcionan una dispersión y/o disolución adecuada de los componentes en la composición de revestimiento. La selección de los diluyentes y/o disolventes depende de la viscosidad de la mezcla del poliéster y el reticulante sin un diluyente o disolvente y la viscosidad deseada y el contenido en sólidos de la composición de revestimiento. La persona experta en la técnica puede determinar fácilmente qué viscosidad es la deseada para el uso específico. La cantidad de diluyentes y/o disolventes oscila generalmente entre 5 y 90% (basado en el peso total de la composición de revestimiento).

Preferiblemente, los diluyentes y/o disolventes se seleccionan del grupo que incluye hidrocarburos, en especial hidrocarburos aromáticos; éteres, especialmente glicoéteres y otros éteres equivalentes; y diversos éteres bien conocidos por la persona experta en la técnica. Ejemplos de diluyentes y/o disolventes adecuados son, por ejemplo, compuestos de hidrocarburos aromáticos (por ejemplo de los tipos "Solvesso"), N-metilpirrolidona, xileno, propilenglicol-monometiléter, acetato de metilpropilenglicol, acetato de butilo, éster dibásico, isoforona, etoxipropionato de etilo, acetato de etilen-propilenglicol y/o butil-glicol.

Si se desea, el poliéster y/o el reticulante se pueden someter a una etapa de precondensación para mejorar su compatibilidad y reducir la porosidad del revestimiento final. Esto se puede conseguir mezclando el poliéster y/o el reticulante con un disolvente y/o diluyente adecuado y un catalizador, por ejemplo un catalizador ácido, y permitiendo que el poliéster y el reticulante reaccionen parcialmente o se pre-polimericen antes del uso. Al hacerlo así, sin embargo se necesita asegurar que el contenido en sólidos del revestimiento se mantenga dentro del intervalo deseado y que no se vean afectadas adversamente otras características deseadas del revestimiento.

La composición de revestimiento de acuerdo con la invención se puede utilizar como una composición pigmentada, así como una composición no pigmentada. La persona experta en la técnica conoce qué tipo de pigmentos están disponibles y puede determinar fácilmente el pigmento a utilizar para el efecto deseado.

Si así se desea, se pueden añadir a la composición de revestimiento de acuerdo con la invención aditivos habituales, por ejemplo cargas, estabilizadores, agentes dispersantes, ceras, agentes fomentadores del flujo y/o agentes desespumantes.

Para influir sobre determinadas propiedades del revestimiento, por ejemplo la adhesión del revestimiento al sustrato o la resistencia química, también es posible añadir otros componentes de revestimiento a la composición de revestimiento de acuerdo con la invención. Ejemplos de otros componentes de revestimiento son otros componentes de revestimiento basados en compuestos no epoxídicos (por ejemplo organosoles de PVC) y/o resinas epoxídicas de elevado peso molecular (por ejemplo Epikote 1007™ o Epikote 1009™, ambas disponibles de Shell). Estas resinas epoxídicas de elevado peso molecular tienen unidades de BADGE antes del curado, pero reaccionarán con el reticulante durante el proceso de curado, volviéndose con ello químicamente ligadas a la película curada, o se volatilizarán al someterlas a secado en estufa. Ningún nivel detectable de unidades de BADGE que pueden migrar al producto envasado permanece en estos revestimientos cuando se curan adecuadamente.

La invención se refiere también a un sustrato revestido en su totalidad o en parte con una composición de revestimiento esencialmente exenta de BADGE de acuerdo con la invención. La composición de revestimiento de acuerdo con la invención se puede utilizar en varias aplicaciones de revestimiento. Ejemplos de aplicaciones adecuadas son aplicaciones de revestimiento de láminas, aplicaciones de revestimiento de latas y aplicaciones para el revestimiento de bobinas. Para cada aplicación se han de cumplir diferentes requisitos por parte de la composición de revestimiento, según es bien conocido por la persona experta en la técnica.

Un revestimiento para latas se puede obtener a través de un proceso según se describe, por ejemplo, en "Organic Coatings – Science and Technology, volumen 2: Applications, Properties and Performance" por Z. W. Wicks et al. (Wiley-Interscience, 1994, págs. 284-290). Las condiciones de curado y los aditivos se pueden seleccionar de modo que dependan de la aplicación deseada y de la naturaleza y espesor del sustrato. El tiempo de curado oscilará generalmente entre unos pocos segundos y decenas de minutos a temperaturas entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 250°C. Sustratos adecuados incluyen, por ejemplo, acero, acero estañado (ETP, hojalata electrolítica), acero chapado con cromo (ECCS, acero de cromo-óxido de cromo electrolítico) y aluminio. El revestimiento de acuerdo con la invención es adecuado para uso como un revestimiento interior y como un revestimiento exterior de un recipiente metálico y puede utilizarse, por ejemplo, como un revestimiento para latas de alimentos, botes de cerveza, botes para otras bebidas ("de 2 y 3 piezas"), botes de spray, extremos de botes, extremos de fácil apertura, chapas, taponos, tapas, tubos, tambores, cajas para cigarrillos y latas para pescado (las denominadas latas "embutidas-reembutidas (DRD)", "de embutición-estirado (DWI)).

La composición de revestimiento de acuerdo con la invención también proporciona un buen resultado en una aplicación de revestimiento de bobinas. Esta aplicación de revestimiento difiere con respecto al espesor de capa deseado y con respecto a las condiciones de curado de una aplicación de revestimiento para latas. El revestimiento de bobinas se puede obtener, por ejemplo, a través de procedimientos conocidos según se describe, por ejemplo, en "Coil Coatings" por Joseph E. Gaske (Federation of Societies for Coatings Technology, febrero de 1987, págs 7-19). Las condiciones de curado y los aditivos se pueden elegir de modo que dependan de la temperatura de metal pico (TMP) deseada y de la naturaleza y espesor del sustrato. El tiempo de curado oscilará generalmente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 70 segundos, preferiblemente entre 10 y 50 segundos, incluso más preferiblemente entre 20 y 40 segundos, a temperaturas entre aproximadamente 250°C y aproximadamente 400°C y una TMP entre 204°C y 249°C. Sustratos adecuados incluyen, por ejemplo, acero, acero estañado (ETP, hojalata electrolítica), acero chapado con cromo (ECCS, acero de cromo-óxido de cromo electrolítico) y aluminio.

La invención se refiere, además, a un método para procesar ulteriormente un sustrato revestido con una

composición de revestimiento. Después de aplicar una composición de revestimiento a un sustrato, la composición se cura, dando como resultado un revestimiento. Generalmente, el sustrato se procesa ulteriormente para ser conformado a una forma deseada. Esto se realiza a una determinada temperatura ( $T_p$ ). Durante este tratamiento, el sustrato revestido se expone a todo tipo de esfuerzos que, en determinados casos, pueden conducir a una porosidad demasiado elevada del revestimiento y pueden desarrollarse microgrietas en el revestimiento. Esto no es deseable, debido a que el revestimiento no será entonces capaz de evitar que el producto envasado alcance al sustrato metálico situado por debajo del revestimiento. Sorprendentemente, se ha encontrado que sólo cuando la temperatura a la que se procesa ulteriormente el sustrato ( $T_p$ ) se encuentra a lo sumo  $3^\circ\text{C}$  por debajo de la  $T_g$  del polímero en la composición de revestimiento, la porosidad del revestimiento después del tratamiento es aceptable. Generalmente, es aceptable una porosidad de Kuhnke de 10 mA, más preferiblemente menor que 3 mA y, lo más preferiblemente, entre 1 y 0 mA.

La composición de revestimiento utilizada puede comprender generalmente cualesquiera componentes deseados. Preferiblemente, la composición de revestimiento utilizada comprende un poliéster. Más preferiblemente, la composición de revestimiento utilizada es una composición de revestimiento esencialmente exenta de BADGE. Lo más preferiblemente, la composición de revestimiento utilizada es una composición de revestimiento esencialmente exenta de BADGE de acuerdo con la invención, según se describe antes.

En lo que sigue se explicará la invención con los siguientes ejemplos no limitantes.

#### Ejemplo I

893 partes en peso de dietilenglicol, 22 partes en peso de trimetilolpropano, 692 partes en peso de ácido isoftálico, 692 partes en peso de ácido tereftálico, 2 partes en peso de trionilfenilfosfito y 1 parte en peso de óxido de dibutilestaño se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno en un matraz de reacción de vidrio con un agitador mecánico, un termómetro y un alambique con una columna Vigreux. El agua de reacción formada se separó mediante destilación hasta que se alcanzó un índice de acidez de 1,3 mg de KOH/gramo. Después de enfriar hasta  $170^\circ\text{C}$ , se añadieron 1000 partes en peso de Solvesso 150<sup>TM</sup> (Exxon Chemical) y 1000 partes en peso de éster dibásico para obtener un contenido en sólidos secos del 50%.

La viscosidad medida en un aparato Phisica Viscolab LC3 a  $23^\circ\text{C}$  era 116 dPa.s.

El peso molecular ( $P_m$ ) era 83.000 gramos/mol (determinado con ayuda de cromatografía de permeación en gel utilizando un patrón de poliestireno).

La temperatura de transición vítrea del poliéster era  $22^\circ\text{C}$  (determinada con un aparato Mettler TA 3000 DSC;  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

#### Ejemplo II

359 partes en peso de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 531 partes en peso de dietilenglicol, 22 partes en peso de trimetilolpropano, 694 partes en peso de ácido isoftálico, 694 partes en peso de ácido tereftálico, 2 partes en peso de trionilfenilfosfito y 1 parte en peso de óxido de dibutilestaño se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno en un matraz de reacción de vidrio con un agitador mecánico, un termómetro y un alambique con una columna Vigreux. El agua de reacción formada se separó mediante destilación hasta que se alcanzó un índice de acidez de 1,7 mg de KOH/gramo. Después de enfriar hasta  $170^\circ\text{C}$ , se añadieron 1500 partes en peso de Solvesso 150<sup>TM</sup> y 1500 partes en peso de éster dibásico para obtener un contenido en sólidos secos del 40%.

La viscosidad medida en un aparato Phisica Viscolab LC3 a  $23^\circ\text{C}$  era 44 dPa.s.

El peso molecular ( $P_m$ ) era 92.000 gramos/mol, (determinado con ayuda de cromatografía de permeación en gel utilizando un patrón de poliestireno).

La temperatura de transición vítrea del poliéster era  $36^\circ\text{C}$  (determinada con un aparato Mettler TA 3000 DSC;  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

#### Ejemplo Comparativo A

504 partes en peso de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 159 partes en peso de etilenglicol, 97 partes en peso de 1,2-propanodiol, 118 partes en peso de trimetilolpropano, 421 partes en peso de ácido adípico, 410 partes en peso de ácido isoftálico, 618 partes en peso de ácido tereftálico, 2 partes en peso de trionilfenilfosfito y 1 parte en peso de óxido de dibutilestaño se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno en un matraz de reacción de vidrio con un agitador mecánico, un termómetro y un alambique con una columna Vigreux. El agua de reacción formada se separó mediante destilación hasta que se alcanzó un índice de acidez de 2,8 mg de KOH/gramo. Después de enfriar hasta  $170^\circ\text{C}$ , se añadieron 1000 partes en peso de Solvesso 150<sup>TM</sup> y 1000 partes en peso de éster dibásico para obtener un contenido en sólidos secos del 50%.

La viscosidad medida en un aparato Phisica Viscolab LC3 a  $23^\circ\text{C}$  era 22 dPa.s.

El peso molecular (Pm) era 42.000 gramos/mol (determinado con ayuda de cromatografía de permeación en gel utilizando un patrón de poliestireno).

La temperatura de transición vítrea del poliéster era 19°C (determinada con un aparato Mettler TA 3000 DSC; 5°C/min).

5 Experimentos I y II y Experimento Comparativo A

1.0 La resina de acuerdo con el Ejemplo I se mezcló con un catalizador (Additol XK 406 de Solutia), reticulantes (SFC 112 de Schenectady, Uravar FB209™), éster dibásico y diluyente (una mezcla de 334 partes en peso de Dowanol PM (Dow Chemical), 65 partes en peso de acetato de butilo, 460 partes en peso de Solvesso 150 y 140 partes en peso de butilglicol) según se indica en la Tabla I, dando como resultado una composición de revestimiento exenta de BADGE. Las resinas de acuerdo con el Ejemplo II y el Ejemplo Comparativo A se trataron de una manera análoga según se indica en la Tabla I. Estas composiciones de revestimiento exentas de BADGE se curaron de acuerdo con las condiciones según se indica en la Tabla I y subsiguientemente se llevaron a cabo los siguientes ensayos en los revestimientos, cuyos resultados se indican también en la Tabla I.

1.5 1) El ensayo de resistencia a disolventes se realiza contando el número de frotamientos dobles (hacia delante y atrás) necesarios para eliminar el revestimiento hasta quedar el metal. El frotamiento se lleva a cabo con un trozo de algodón empapado en un disolvente (metil-etil-cetona). El resultado se indica como el número de frotamientos dobles de 0-100 (todos los números superiores a 100 se indican como > 100)

2.0 2) La flexibilidad de la copa DSM evalúa la capacidad del revestimiento a resistir operaciones de estampación que forman un panel plano revestido en una copa DSM R. Una copa DMS R se estampa después del envejecimiento de los paneles durante 5 días a la temperatura ambiente. El dictamen de la inspección visual sobre los defectos del revestimiento es como sigue:

- 1 = muy malo
- 2 = malo
- 3 = moderado
- 2.5 4 = bueno
- 5 = muy bueno

El dictamen se realiza antes y después de la esterilización.

3.0 3) El ensayo de flexibilidad Erichsen evalúa la flexibilidad de un revestimiento por medio de una deformación lenta. Por medio de un lento estiramiento de una copa a partir de una lámina plana se obtiene una indicación de cómo se comportará el revestimiento durante las operaciones de conformación en la práctica. Copas de Erichsen se estiran después del envejecimiento de los paneles durante 5 días a la temperatura ambiente.

El dictamen es como sigue:

- 1. muy malo = desestratificación total
- 2. malo = desestratificación hasta la parte superior
- 3.5 3. moderado = la mitad de la copa de estiramiento se desestratifica
- 4. bueno = ligera desestratificación sólo en los bordes como máx. 2 mm
- 5. muy bueno = ningún defecto de revestimiento.

El dictamen se realiza antes y después de la esterilización.

4.0 4) El ensayo de doblez en cuña se realiza para determinar la flexibilidad, éste se hace después del envejecimiento de los paneles durante 5 días a la temperatura ambiente. Un panel enfriado (100 mm por 40 mm) se dobla sobre un mandril cilíndrico de 6 mm. El panel plegado, así producido, se impacta luego (4,5 Nm) en un dispositivo (el dispositivo de ensayo del doblez en cuña) para formar un contorno en forma de cuña, plano en un extremo y con un diámetro de 6 mm el otro extremo. Esta pieza de ensayo se sumerge luego durante 4 minutos en disolución de sulfato de cobre saturada, acidificada con ácido clorhídrico al 3%, con el fin de manchar cualesquiera grietas existentes en el revestimiento. Se mide la anchura en milímetros de la superficie exenta de grietas. Se registra el porcentaje de la superficie exenta de grietas. 4.5 Cuanto mayor sea el % de superficie exenta de grietas, mayor será la flexibilidad.

- 5) Ensayo de esterilización
- 5 Las latas conformadas se colocan en un esterilizador a una temperatura de 129°C durante 1 hora en presencia del medio según se indica en la Tabla I y luego se retiran y observan. Se evaluaron la absorción del medio y la formación de ampollas. Para el dictamen, se hace referencia a 2). El ensayo de esterilización es una medida de la resistencia química o resistencia a los ingredientes agresivos presentes en los alimentos.
- 6) Porosidad de Kuhnke
- 10 Detección de poros y microgrietas en extremos revestidos de latas. La cantidad de corriente eléctrica que fluye se invierte en relación con la capacidad de aislamiento de un revestimiento. Cuantos más poros haya, más corriente fluye.
- 10 Los extremos de las latas se estampan a la temperatura ambiente (20°C) a partir de un panel plano que ha sido envejecido a la temperatura ambiente (20°C) durante 5 días. La porosidad se mide por medio de un clasificador de esmalte Kuhnke MK 4-6.3-10. Las estipulaciones estándares del instrumento son: 6,4 V durante 4 segundos. Se utiliza una disolución de NaCl al 1% como electrolito. Se registra la corriente eléctrica que fluye (en mA).
- 7) Retención de la viscosidad
- 15 Después de la preparación de la composición de revestimiento se mide la viscosidad. La composición de revestimiento se almacena subsiguientemente en un tarro cerrado a 40°C. Después de un determinado período, se mide de nuevo la viscosidad. La retención de la viscosidad se registra como (viscosidad inicial/viscosidad después de envejecimiento) \* 100%.

Tabla I

	Experimento I	Experimento II	Experimento Comparativo A
Poliéster Ej. 1	100		
Poliéster Ej. A			100
Poliéster Ej. B		125	
SFC 112™	25,6	25,6	25,6
Uravar FB209™	5,8	5,8	5,8
Additol XK 406™	0,7	0,7	0,7
Éster dibásico	24	24	24
Diluyente	22	22	22
Tiempo de curado	12 min	12 min	12 min
Temperatura de curado	205°C	205°C	205°C
Sustrato	ETP	ETP	ETP
Resistencia a disolventes <sup>1)</sup>	30	30	40
Capacidad de estampación de la copa DSM <sup>2)</sup>	5/5	5/5	5/5
Primer estiramiento de la copa Erichsen <sup>3)</sup>	5/5	5/5	5/5
Segundo estiramiento de la copa Erichsen <sup>3)</sup>	5/5	5/5	5/5
Doble en cuña % <sup>4)</sup>	100	90	80
Esterilización <sup>5)</sup>			
Agua del grifo (fase gas/líquido)	5/5	5/5	5/5
Ácido acético al 2% (g/l)	5/5	5/5	4/4
Ácido cítrico al 2% (g/l)	5/5	5/4	4/3
Ácido láctico al 2% (g/l)	5/5	5/5	4/4
NaCl al 3% (g/l)	5/4	5/4	4/3
Porosidad de Kuhnke (mA) <sup>6)</sup>	0,8	>200	6,9
Retención de la viscosidad después de 2 meses a 40°C <sup>7)</sup>	100%	100%	30%

Comparando los resultados de la esterilización de los Experimentos I y II, conteniendo ambos un poliéster basado únicamente en ácidos aromáticos, con los resultados del Experimento Comparativo A, que contiene un poliéster basado en menos de 80% en peso de ácidos aromáticos, se demuestra que los revestimientos de los Experimentos I y II dan como resultado una mejor resistencia a todo lo que no sea agua del grifo. También la estabilidad de las composiciones de revestimiento de los Experimentos I y II es mejor que la estabilidad de la composición de revestimiento de acuerdo con el Experimento Comparativo A.

**REIVINDICACIONES**

1.- Una composición de revestimiento esencialmente exenta de diglicidil-éter de bisfenol A (BADGE), que comprende:

- 5
- a) un poliéster, que tiene un peso molecular (Pm) mayor que 10.000, basado en al menos un 80% en peso de monómeros de ácidos aromáticos (basado en el peso total de monómeros ácidos utilizados para producir el poliéster) y un índice de acidez entre 3 y 0 mg de KOH/gramo de resina;
  - b) un reticulante basado en un compuesto fenólico, y
  - c) un disolvente orgánico o agua.

2.- Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la temperatura de transición vítrea (Tg) del poliéster es igual a o menor que 23°C.

10 3.- Una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, caracterizada porque el poliéster tiene un peso molecular (Pm) mayor que 20.000.

4.- Una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizada porque el poliéster tiene un peso molecular (Pm) mayor que 65.000.

15 5.- Una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizada porque el poliéster es no lineal.

6.- Una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizada porque la composición de revestimiento comprende también pigmentos y/o aditivos usuales.

7.- Una composición de revestimiento esencialmente exenta de diglicidil-éter de bisfenol A (BADGE), que comprende:

- 20
- d. el producto de una reacción de precondensación entre el poliéster (a) según se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 y un reticulante fenólico (b), y
  - e. un disolvente orgánico o agua.

8.- Un sustrato total o parcialmente revestido, en donde el revestimiento se obtiene a partir de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7.

25 9.- Un método para procesar ulteriormente un sustrato revestido con una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque la temperatura a la que se procesa ulteriormente el sustrato (Tp) es a lo sumo 3°C inferior a la Tg del polímero en la composición de revestimiento.