

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 469**

51 Int. Cl.:
C09D 175/06 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05026426 .6**
96 Fecha de presentación: **03.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1672041**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.06.2006**

54 Título: **Recubrimientos acuosos para recipientes para alimentos**

30 Prioridad:
17.12.2004 DE 102004060798

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2012

73 Titular/es:
Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen , DE

72 Inventor/es:
Wamprecht, Christian;
Mazanek, Jan;
Baumbach, Beate;
Küttner, Wolfram y
Greszta-Franz, Dorota

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 382 469 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

Recubrimientos acuosos para recipientes para alimentos

La presente invención se refiere al uso de agentes de recubrimiento acuosos para recubrimientos interiores de recipientes y envases para alimentos metálicos.

5 Se conoce usar barnices de secado al horno de poliuretano de un componente (barnices de secado al horno de PUR de 1C) constituidos principalmente por un poliisocianato bloqueado como componente de reticulante y un poliol como componente de aglutinante como agente de recubrimiento, por ejemplo, para el pintado original de automóviles, el barnizado industrial en general y en el recubrimiento de bandas (Coil-Coating"). Como barnices de secado al horno de PUR de 1C se denominan aquellos barnices que curan a elevadas temperaturas con formación de una red de poliuretano. A este respecto, los grupos hidroxilo de un poliol reaccionan con los grupos NCO (des)bloqueados de un poliisocianato. Por el contrario, la reacción de grupos NCO bloqueados con ésteres ácidos de CH con polioles representa una transesterificación en la que no se forma ninguna red de poliuretano, por lo tanto los barnices a base de tales poliisocianatos bloqueados no se denominan barnices de secado al horno de PUR de 1C.

15 En el uso de poliisocianatos bloqueados para la preparación de recubrimientos de poliuretano es desventajoso, por ejemplo, que dependiendo del tipo de agente de bloqueo y de las condiciones de secado al horno, una parte más o menos grande del agente de bloqueo permanece en forma libre en el recubrimiento. A este respecto, el contenido residual de agente de bloqueo depende del propio agente de bloqueo respectivo, de su reactividad y de las condiciones de secado al horno.

20 En la preparación de recubrimientos sobre envases metálicos, el llamado "recubrimiento de latas" ("Can Coating"), chapas, por ejemplo, de chapa blanca o aluminio se recubren con un barniz de secado al horno y después del curado del barniz se procesan para dar los bienes de consumo deseados. A este respecto, al recubrimiento se le exigen grandes requisitos, especialmente cuando se trata del recubrimiento interior de recipientes para alimentos, por ejemplo, latas de bebidas. Por una parte, los barnices deben ser suficientemente flexibles para resistir deformaciones durante la fabricación de los recipientes y en el transporte de los bienes acabados envasados sin daños del recubrimiento (por ejemplo, mediante la formación de fisuras); por otra parte, el sustrato metálico debe protegerse de forma fidedigna de la influencia de medios corrosivos. Además, la capacidad de adherencia sobre el sustrato metálico debe existir tanto en la deformación como también en una posterior esterilización, como es especialmente necesaria en recipientes que sirven de envase para alimentos y bebidas. No se desea que constituyentes del recubrimiento pasen en la fabricación y el almacenamiento de los bienes envasados a éstos, ya que esto puede conducir a alteraciones de las propiedades del producto.

35 Al estado de la técnica pertenece el uso de agentes de recubrimiento a base de éter diglicídico de bisfenol A (BADGE). Se sabe que pequeñas cantidades de esta sustancia mutagénicamente activa en pruebas *in vitro* pueden pasar a los alimentos envasados. Por tanto, será un objetivo usar recubrimientos libres de BADGE para el recubrimiento interior de latas con contacto con el alimento.

40 El uso de barnices en polvo de poliuretano a base de poliisocianatos y polioles para la preparación de recubrimientos internos de recipientes de envasado se describe en el documento DE-A 195 45 424. Sin embargo, no se conoce el uso de barnices de poliuretano a base de poliisocianatos bloqueados para el recubrimiento de la parte predominante de recipientes para alimentos con contacto a largo plazo con el alimento. Esto se debe a que el experto sabe que esos recubrimientos contienen un contenido residual de agente de bloqueo libre. Por tanto, tuvo que partirse de la base de que estos productos químicos pasarían al producto y allí podrían conducir a cambios en el sabor o enturbiamientos, o en el peor de los casos al detrimento de la salud del consumidor.

45 Por tanto, nunca se ha tomado en consideración usar sistemas de recubrimiento a base de poliisocianatos bloqueados que en el transcurso de la reticulación disocian el agente de bloqueo para el recubrimiento de superficies que están en contacto directo con alimentos, ya que los agentes de bloqueo disociados podrían presentar un posible riesgo toxicológico. Especialmente no se ha probado hasta la fecha usar sistemas de recubrimiento acuosos a base de poliuretano para este fin.

50 Por tanto, el objetivo de la presente invención consistió en proporcionar agentes de recubrimiento acuosos para el recubrimiento interior de envases para alimentos, preferiblemente metálicos, con un contacto a largo plazo con los alimentos que no presentaran las desventajas anteriormente mencionadas.

Este objetivo se alcanzó con barnices de secado al horno autorreticulantes. Sorprendentemente, los recubrimientos de barniz a base de los agentes de recubrimiento según la invención o bien ya no contienen ninguna cantidad relevante de agentes de bloqueos libres o bien éstos no migran - como se supone - a los alimentos envasados. En

cualquier caso, en éstos no se han encontrado cantidades relevantes de agentes de recubrimiento, incluso tampoco cuando la superficie interna del recipiente esté completamente revestida con los agentes de recubrimiento usados según la invención como esto es el caso, por ejemplo, en latas de bebidas. En consecuencia, la exposición según la invención vence un prejuicio existente hasta la fecha.

5 Por tanto, es objeto de la presente invención el uso de un agente de recubrimiento acuoso que contiene

A) al menos un poliisocianato que contiene de media al menos dos grupos NCO por molécula en el que al menos el 85 % de los grupos NCO están bloqueados con un agente de bloqueo, siendo el agente de bloqueo ϵ -caprolactama y/o un ácido hidroxicarboxílico y/o un alcohol alifático con un peso molecular <100,

10 B) al menos un polioléster hidrofiliado que contiene de media al menos dos grupos hidroxilo reactivos por molécula o mezcla de poliolésteres hidrofiliados y no hidrofiliados con un índice de acidez de ≥ 15 mg de KOH/g, un índice de hidroxilo de 20 a 300 mg de KOH/g y un peso molecular ponderado medio M_w de > 1500 g/mol y

C) dado el caso coadyuvantes y aditivos,

15 ascendiendo la relación entre los grupos isocianato bloqueados (componente A) con respecto a todos los grupos reactivos con isocianatos a 0,5 a 5,0 con respecto a 1, preferiblemente a 0,6 a 2,0 con respecto a 1, con especial preferencia a 0,8 a 1,5 con respecto a 1, para el recubrimiento interior de envases para alimentos.

20 Poliisocianatos A) adecuados son poliisocianatos pobres en monómeros, preparados por modificación de diisocianatos especialmente alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, sintetizados a partir de al menos dos diisocianatos, con preferiblemente estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona, o mezclas de estos compuestos.

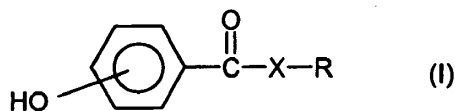
Diisocianatos adecuados son diisocianatos con grupos isocianato alifática y/o cicloalifáticamente unidos como, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano, isoforondiisocianato, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano y 1,3- y 1,4-bis(2-isocianatoprop-2-il)-benceno.

25 Se prefieren poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos con estructura de isocianurato y/o estructura de iminoxadiazindiona y/o biuret a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, o mezclas de estos compuestos. Se usan con especial preferencia poliisocianatos a base de IPDI con estructura de isocianurato, ya que éstos están autorizados por la directiva europea 2002/72/CE para el uso en materiales de envasado para productos alimenticios.

30 Evidentemente, pueden usarse todos los poliisocianatos mencionados, también como mezclas entre sí o también con otros reticulantes como con resinas de melamina, para la preparación de los agentes de recubrimiento.

Agentes de bloqueo adecuados para la preparación del componente A) son ésteres de ácido p-hidroxibenzoico, ϵ -caprolactama y alcoholes alifáticos con un peso molar <100 o mezclas de estos compuestos. Se usan preferiblemente ϵ -caprolactama y/o ésteres de ácido p-hidroxibenzoico.

35 Los poliisocianatos bloqueados usados en los agentes de recubrimiento pueden obtenerse mediante reacción de poliisocianatos con ϵ -caprolactama y/o alcoholes alifáticos con un peso molecular <100 y/o ácido hidroxicarboxílico o sus derivados de fórmula general (I)



en la que

X significa oxígeno, NH o NR y

40 R significa hidrógeno, un resto alquilo C_1 a C_8 o cicloalquilo.

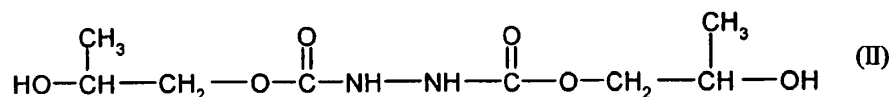
Como ejemplos de los ácidos hidroxibenzoicos según la invención o sus derivados son de mencionar: ácido o-, m- y p-hidroxibenzoico y sus ésteres metílico, etílico, (iso)propílico, butílico, 2-etilhexílico, terc-butil-neopentílico, amidas como metil- y etilamida, dimetil- y dietilamida. Derivados de ácido hidroxicarboxílico preferidos son éster metílico, etílico y butílico, se prefieren especialmente éster propílico de ácido o- y/o p-hidroxibenzoico.

Poliisocianatos (A) preferidos contienen

- i) 100 % de equivalentes de poliisocianato,
- ii) 60-100 % de equivalentes de derivados de ácido hidroxibenzoico de fórmula (I) y/o ϵ -caprolactama,
- iii) 0 - 40 % de equivalentes de un compuesto al menos difuncional que contiene grupos hidroxilo y/o amino, de peso molar promedio de 32 a 3000, preferiblemente de 32 a 1500, así como
- iv) dado el caso aditivos y coadyuvantes,

eligiéndose las relaciones cuantitativas de los correactantes de forma que la relación de equivalentes de grupos NCO del poliisocianato con respecto a grupos reactivos con isocianatos de los componentes ii) y iii) se encuentre en 1:0,8 a 1:1,2.

Como componentes de extensión de cadena difuncionales iii) se consideran, por ejemplo, diaminas, dioles y también hidroxiaminas en el intervalo de peso molecular de 32 a 300. Se usan preferiblemente di- y trioles C_2 - C_{12} , así como todos los isómeros y mezclas discrecionales entre sí de los compuestos citados a continuación: etanodiolos, propanodiolos, butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, trimetiloletano, así como trimetilolpropano. Otros ejemplos son hidrazina, etilendiamina, isoforondiamina, la biscetimina de isoforondiamina y metilisobutilcetona, 1,4-dihidroxibutano, etanolamina, N-metiletanolamina, hidroxietilendiamina, así como el aducto de 2 moles de carbonato de propileno y 1 mol de hidrazina de fórmula general (II)



Como aglutinante de barniz (B) se usa al menos un poliéster hidrofiliado que contiene de media al menos dos grupos hidroxilo reactivos por molécula o mezcla de poliésteres hidrofiliados y no hidrofiliados.

Sin embargo, también es posible usar proporcionalmente, además de los poliésteres que van a usarse según la invención, otros compuestos de polihidroxilo, pero su proporción no representará más del 50 % en moles, referido a la totalidad de los compuestos hidroxifuncionales (B). Otros polioles en el sentido de la presente invención son los compuestos de polihidroxilo orgánicos conocidos en la tecnología de los barnices de poliuretano como, por ejemplo, los poliésteres, poliacrilatos, poliuretanos, poliolcarbonatos, poliésteres, poliéster-poliolcarbonatos habituales, así como poliuretano-poliolcarbonatos, poliuretano-poliésteres, poliuretano-poliolcarbonatos, poliéster-poliolcarbonatos, resinas de fenol/formaldehído, solos o en mezclas.

Los compuestos usados como aglutinante de barniz (B) contienen de media al menos dos grupos hidroxilo reactivos con grupos NCO por molécula y son diluibles con agua o solubles o dispersables en agua. Como compuestos de polihidroxilo (B) se usan aquellos con un peso molecular promedio M_w de 1500 a 60.000, un contenido de OH según DIN 53 240/2 del 0,5 al 30 % y un índice de acidez de ≥ 15 mg de KOH/g.

Preferiblemente, como compuestos de polihidroxilo (B) se usan polioles que están constituidos por constituyentes toxicológicamente inocuos. Se prefieren especialmente aquellos que son conforme a la sección 175300, Código estadounidense de reglamentos federales nº 21 ("USA Code of Federal Regulations Nr. 21"), FDA, y contienen como máximo el 30 % en peso de disolventes orgánicos. En combinación con los reticulantes de poliisocianato (A), estos compuestos de polihidroxilo (B) proporcionan recubrimientos con muy buen nivel de propiedades como, por ejemplo, alta elasticidad, un alto nivel de resistencia a disolventes, productos químicos, así como sustancias grasas y aceitosas y, al mismo tiempo, una alta resistencia a sollicitación térmica.

Conforme a la FDA en este contexto significa que en las composiciones de aglutinante o en su preparación se usan exclusivamente componentes que están enumerados según la sección 175300 en el Código estadounidense de reglamentos federales nº 21 ("USA Code of Federal Regulations Nr. 21") (FDA).

Aquellos polioles (B) especialmente preferidos contienen uno o varios poliésteres diluibles en agua y se preparan mediante reacción de

- a) el 49 al 40 % en moles, preferiblemente del 49 al 45 % en moles, de un componente de ácido carboxílico que contiene

a1) uno o varios ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos de una

funcionalidad COOH \geq 2, preferiblemente de 2 a 3, o sus anhídridos y

a2) dado el caso ácidos monocarboxílicos aromáticos, cicloalifáticos y/o alifáticos

con

5 b) el 51 al 60 % en moles, preferiblemente del 51 al 55 % en moles, de un componente de alcohol que contiene

b1) uno o varios polioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos de un peso molecular numérico medio de 62 a 272 g/mol, así como una funcionalidad OH promedio \geq 2, preferiblemente 2 a 4, y

b2) dado el caso monoalcoholes alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos

y dado el caso

10 c) agua

d) neutralizantes y

e) dado el caso disolventes, coadyuvantes y aditivos.

15 En el componente a1), como ácidos o anhídridos di- o policarboxílicos aromáticos se usan preferiblemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido trimelítico y/o anhídrido de ácido piromelítico, con especial preferencia anhídrido de ácido ftálico, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, de manera muy especialmente preferida anhídrido de ácido ftálico y/o ácido tereftálico.

20 Ácidos di- o policarboxílicos alifáticos a1) adecuados son preferiblemente ácido succínico, ácido maleico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácidos grasos dimerizados, anhídrido de ácido succínico y/o anhídrido de ácido maleico, se prefieren especialmente anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico y/o ácido adípico, se prefieren muy especialmente ácido adípico y/o anhídrido de ácido maleico.

Ácidos di- o policarboxílicos cicloalifáticos a1) adecuados son preferiblemente ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido hexahidroftálico y/o anhídrido de ácido hexahidroftálico, se prefieren especialmente ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y/o anhídrido de ácido hexahidroftálico, se prefiere muy especialmente ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico.

25 En el componente a2), como ácidos monocarboxílicos se usan preferiblemente ácido acético, ácido propiónico, ácido 1-octanoico, ácido 1-decanoico, ácido 1-dodecanoico, ácido 1-octadecanoico, ácidos grasos saturados e insaturados y/o ácido benzoico, con especial preferencia ácido 1-dodecanoico, ácido 1-octadecanoico, ácidos grasos saturados e insaturados y/o ácido benzoico, de manera muy especialmente preferida ácidos grasos saturados e insaturados y/o ácido benzoico.

30 Como componente b1), como polioles alifáticos se usan preferiblemente etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol y/o sorbitol, con especial preferencia neopentilglicol, etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina y/o trimetilolpropano, de manera muy especialmente preferida neopentilglicol, etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol y/o trimetilolpropano.

35 Los monoalcoholes b2) son preferiblemente metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-decanol, 1-dodecanol, butilglicol y/o butildiglicol, con especial preferencia 2-etilhexanol, 1-decanol, 1-dodecanol, ciclohexanol, butilglicol y/o butildiglicol, de manera muy especialmente preferida 2-etilhexanol, ciclohexanol, butilglicol y/o butildiglicol.

40 Los compuestos mencionados de los componentes a1), a2), b1) y b2) pueden usarse respectivamente por separado o en mezclas discrecionales entre sí en los componentes respectivos.

45 Los compuestos mencionados de los componentes a1), a2), b1) y b2) pueden usarse respectivamente por separado o en mezclas discrecionales entre sí en los componentes respectivos para la preparación de poliésteres B). Se usan preferiblemente compuestos de los componentes a1) y b1). Con especial preferencia para la preparación de poliésteres B), como compuestos del componente a1) se usan ácido adípico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico, y como compuestos del componente b1) etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, neopentilglicol y trimetilolpropano.

La preparación de los poliésteres B) se realiza de una forma en sí conocida según procedimientos como se han

descrito detalladamente, por ejemplo, en "Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie", Verlag Chemie Weinheim, 4ª edición (1980) tomo 19, páginas 61 y siguientes, o por H. Wagner y H. F. Sarx en "Lackkunstharze", Carl Hanser Verlag, Munich (1971), páginas 86 a 152.

5 La preparación se realiza preferiblemente en la masa fundida, dado el caso en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de esterificación habitual como, por ejemplo, ácidos, bases o compuestos de metales de transición como, por ejemplo, tetrabutylato de titanio, óxido de dibutylestano o ácido butilestánnico, a temperaturas de 80 a 270 °C, preferiblemente de 100 a 250 °C, bajo atmósfera de nitrógeno. A este respecto, la corriente de nitrógeno también sirve para eliminar el agua de reacción formada. Sin embargo, la eliminación del agua de reacción también puede realizarse mediante la aplicación de un vacío de preferiblemente hasta 0,1 mbar (10 Pa).
10 Dado el caso también puede añadirse un agente de arrastre como, por ejemplo, xileno, para la extracción del agua de reacción. La reacción de esterificación se realiza hasta que se hayan alcanzado los valores previstos para el índice de hidroxilo y de acidez, así como para la viscosidad. En una forma de realización preferida de la invención, inicialmente se prepara un polioléster de funcionalidad OH que presenta ninguna o sólo pequeñas cantidades de funciones ácido carboxílico y/o carboxilato libres que luego se hace reaccionar en una etapa posterior con un anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico como, por ejemplo, anhídrido de ácido ftálico, con apertura de anillo y formación de semiésteres, formándose luego el número deseado de grupos ácido carboxílico y/o carboxilato libres.

15 Los pesos moleculares ponderados medios M_w de los poliolésteres diluibles en agua B) se encuentran en > 1.500 g/mol, preferiblemente > 2.000 g/mol, con especial preferencia > 3.000 g/mol y de manera muy especialmente preferida entre 5.000 y 60.000 g/mol.

20 Los índices de OH de los poliolésteres diluibles en agua B) se encuentran en el intervalo de 20 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 25 a 250 mg de KOH/g, con especial preferencia de 30 a 200 mg de KOH/g y de manera muy especialmente preferida de 35 a 150 mg de KOH/g, referido a resina sólida.

25 Los índices de acidez de los poliolésteres diluibles en agua B) se encuentran en el intervalo de ≥ 15 mg de KOH/g, preferiblemente de 20 a 75 mg de KOH/g, con especial preferencia de 25 a 70 mg de KOH/g y de manera muy especialmente preferida en 30 a 60 mg de KOH/g, referido a resina sólida.

30 Neutralizantes d) adecuados para la neutralización de los grupos ácido carboxílico de los poliolésteres B) son tanto bases inorgánicas como también orgánicas. Se usan preferiblemente aminas primarias, secundaria y terciarias y amoniaco, con especial preferencia aminas terciarias como, por ejemplo, trietilamina, tributilamina, N-metildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dietiletanolamina, trietanolamina, triisopropilamina y triisopropanolamina. Se prefieren muy especialmente N,N-dimetiletanolamina, trietanolamina y trietilamina.

Constituyentes del componente e) son, por ejemplo, antiespumantes, espesantes, agentes nivelantes, pigmentos, cargas, emulsionantes, coadyuvantes de dispersión, agentes fotoprotectores y también disolventes.

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

35 Para ajustar viscosidades de procesamiento muy determinadas o conseguir propiedades reológicas especiales también es posible usar espesantes o combinaciones de distintos espesantes, por ejemplo, espesantes iónicos y asociativos.

40 Para hacer el poliéster B) diluible en agua, los grupos ácido carboxílico contenidos deben neutralizarse completamente o parcialmente con un neutralizante. A este respecto, el neutralizante d) puede añadirse antes, durante o después de la transferencia del poliéster según la invención a la fase acuosa, prefiriéndose una neutralización antes de la transferencia a la fase acuosa.

Normalmente, la cantidad de componente d) usada para esto asciende a 0,4 a 1,5 moles, preferiblemente a 0,5 a 1,4 moles y con especial preferencia a 0,6 a 1,3 moles, referido a todas las funciones COOH presentes calculadas en B).

45 Para la transferencia de los poliolésteres B) a la fase acuosa, éstos o bien se incorporan en el agua de dispersión c), dado el caso con cizallamiento vigoroso como, por ejemplo, agitación vigorosa, o bien al contrario, el agua de dispersión c) se agita en el/los polioléster(es). A este respecto es frecuentemente ventajoso añadir disolventes orgánicos diluibles en agua del componente e), que sirven por así decirlo de coadyuvantes o codisolventes auxiliares, al polioléster antes del proceso de dispersión. Aquellos disolventes son, por ejemplo, butilglicol o butildiglicol.
50

Los agentes de recubrimiento acuosos según la invención se preparan, caracterizado porque los componentes A), B) y dado el caso C) se mezclan y a continuación se realiza la adición de agua y la dispersión, trabajándose en la

mezcla de los constituyentes A) a C) por debajo de la temperatura a la que pueden reaccionar los grupos NCO bloqueados con los restantes constituyentes. Preferiblemente, la mezcla tiene lugar a temperaturas entre 15 y 100 °C, con especial preferencia entre 20 y 80 °C.

5 Una forma de realización especial del procedimiento consiste en que un componente A) no hidrofiliado o sólo poco hidrofiliado se mezcla con el componente B) antes de la adición de agua y a continuación ambos componentes se dispersan conjuntamente. Como componente A) poco hidrofiliado se entiende aquel compuesto que contiene una cantidad de grupos hidrófilos tan pequeña que no es suficiente para la formación de una dispersión estable a la sedimentación. Este componente A) poco hidrófilo o bien no podría dispersarse en absoluto en agua o bien una dispersión eventualmente formada no sería estable y se formaría un sedimento.

10 Como coadyuvantes y aditivos C) pueden usarse, por ejemplo, plastificantes, agentes nivelantes auxiliares y otros aditivos, pigmentos, cargas, disolventes o los catalizadores que aceleran la reacción de reticulación.

15 Como catalizadores pueden usarse los compuestos conocidos en la química de los poliuretanos que aceleran la reacción de grupos isocianato con grupos hidroxilo. Por ejemplo, éstos son compuestos de estaño, cinc, circonio, bismuto y titanio. Si se usan catalizadores, entonces se prefieren catalizadores no tóxicos, a modo de ejemplo son de mencionar tris-(2-etilhexanoato) de butilestaño, bis(2-etilhexanoato) de butilestaño, titanato de tetrabutilo y 2-etilhexanoato de estaño (II).

20 También pueden usarse componentes de reticulante adicionales. Por ejemplo, éstos son resinas aminoplásticas. Como resinas aminoplásticas se consideran los productos de condensación de melamina y formaldehído conocidos en la tecnología de los barnices, o urea y formaldehído. Son adecuados todos los condensados de melamina-formaldehído convencionales, no esterificados o esterificados con monoalcoholes saturados con 1 a 4 átomos de C. En caso del uso conjunto de otros componentes de reticulante, la cantidad de aglutinantes con grupos hidroxilo reactivos con NCO o la cantidad de constituyentes que contienen grupos NCO debe adaptarse correspondientemente.

25 Cada uno de los componentes A) a C) usado puede usarse dado el caso disuelto en un disolvente orgánico. Pero una adición de disolventes también puede realizarse a continuación de la mezcla de los componentes A) a C), por ejemplo, para reducir la viscosidad.

30 Como disolventes son adecuados, por ejemplo, agua o los disolventes de barniz en sí habituales como, por ejemplo, acetato de etilo, acrilato de butilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, acrilato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, N-metilpirrolidona, clorobenceno, éter monometílico de etilen- y propilenglicol, butilglicol, butildiglicol. También son adecuadas mezclas que contienen sobre todo compuestos aromáticos sustituidos superiores como están a la venta, por ejemplo, con las denominaciones nafta disolvente, Solvesso[®] (Exxon Chemicals, Houston, EE.UU.), Cypar[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Cyclosol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Tolusol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Shellsol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE).

35 Además, es objeto de la invención el uso de los agentes de recubrimiento para el recubrimiento de embalajes y para el recubrimiento interior de latas. Se prefieren latas para el envasado de productos alimentarios. A este respecto, los agentes de recubrimiento se aplican sobre un sustrato metálico, dado el caso previamente recubierto, y se curan a temperaturas elevadas. Evidentemente, también pueden usarse para la preparación de otros materiales de recubrimiento y adhesivos.

40 La aplicación de barnices se realiza directamente sobre el sustrato metálico o sobre capas de barniz ya previamente aplicadas sobre el sustrato según procedimientos conocidos por el estado de la técnica, por ejemplo, mediante pulverización, inmersión, inundación o con ayuda de rodillos o rasquetas.

45 Se aplica una cantidad del agente de recubrimiento tal que después de la evaporación del disolvente dado el caso presente y del curado del recubrimiento resulte un espesor de capa de película seca para el recubrimiento interior de 1 a 50 µm, preferiblemente de 3 a 30 µm, con especial preferencia de 5 a 15 µm y de manera muy especialmente preferida de 8 a 12 µm.

50 Para el curado de los recubrimientos, los sustratos se calientan después de la aplicación de los barnices a temperaturas entre 100 °C y 400 °C, preferiblemente entre 180 °C y 260 °C, de manera muy especialmente preferida entre 190 °C y 240 °C, y se almacenan durante 100 minutos a 1 segundo, preferiblemente durante 30 minutos a 15 segundos, con especial preferencia durante 15 minutos a 20 segundos, a esta temperatura. El calentamiento puede producirse discontinuamente en hornos de secado o realizarse continuamente en líneas de recubrimiento de bandas, las llamadas líneas de recubrimiento de bandas ("Coil-Coating").

Los agentes de recubrimiento son adecuados para el recubrimiento de embalajes, especialmente para el

recubrimiento interior de latas. Pero también pueden usarse para el recubrimiento exterior de latas. A este respecto, los embalajes pueden estar constituidos por los materiales más variados y presentar la más variada geometría. Como materiales se consideran preferiblemente chapa negra, chapa blanca y distintas aleaciones de hierro que dado el caso están provistas de una capa de pasivado a base de compuestos de níquel, cromo y cinc. Los embalajes pueden recubrirse en forma de, por ejemplo, mitades de latas, es decir, troncos y tapas, como latas de 3 partes y como latas de 2 partes, embutidas a profundidad estiradas o embutidas a profundidad de otra forma como, por ejemplo, latas de bebidas y de conservas.

Como alimentos y artículos de lujo se entiende en el sentido de la presente invención productos alimenticios en el sentido más amplio o piensos. Éstos son productos líquidos o sólidos, así como semisólidos, que contienen, por ejemplo, agua, grasas, alcohol y/o proteína. Por ejemplo, éstos son café, té o extractos de café y té, bebidas que contienen frutas y/o ácido carbónico como zumos de verduras y hortalizas, vino, limonadas, cerveza, cava y vino espumoso, así como mezclas de estas bebidas, así como conservas de pescado, carne, hortalizas o verduras que dado el caso fermentan o se congelan en los recipientes recubiertos.

Los recubrimientos de barniz obtenidos a partir de los agentes de recubrimiento destacan por una adherencia a metales muy buena, ausencia de poros, resistencia al producto, una alta dureza y al mismo tiempo elasticidad especialmente buena, lo que son propiedades en sí contradictorias. Además, los recubrimientos de barniz poseen una resistencia muy alta a disolventes, productos químicos y agua y presentan una buena estabilidad a la esterilización y la pasteurización, así como neutralidad de sabor, un buen nivelado, así como un alto brillo. Están libres de "BADGE" y son muy adecuados como recubrimiento de latas con contacto con productos alimenticios.

20 **Ejemplos**

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

Como datos característicos se determinaron el contenido de sólidos (procedimiento de capa gruesa: tapa, 1 g de muestra, 1 h a 125 °C, horno de convección, base DIN EN ISO 3251), el índice de acidez (mg de KOH/g de muestra, valoración con 0,1 mol/l de disolución de NaOH, base DIN 53402), la viscosidad (viscosímetro de rotación VT 550 de la empresa Haake GmbH, Karlsruhe, DE, vaso MV-DIN a viscosidad < 10.000 mPas/23 °C), el índice de OH (mg de KOH/g de muestra, acetilación, hidrólisis, valoración con 0,1 mol/l de NaOH, base DIN 53240) y el índice de color de Hazen (índice de color de Hazen según DIN 53995, aparato de medición del índice de color Lico® 400, Dr. Lange GmbH, Berlín, DE). El índice de acidez y de OH se especifica tanto para la forma de suministro (fs) como para la resina sólida (RS). El contenido de OH puede calcularse a partir del índice de OH dividiendo entre 33.

30 Abreviaturas usadas:

MPA: acetato de 1-metoxi-2-propilo

DABCO: 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano

Ejemplo 1:

Preparación de un polioléster diluible en agua B1)

35 1646 g de dietilenglicol y 594 g de trimetilolpropano se pesaron juntos en un reactor de 5 litros que estaba provisto de agitador, calefacción, control de temperatura automático, entrada de nitrógeno, columna, separador de agua y colector y se calentaron a 120 °C con agitación y circulación de nitrógeno. Luego se añadieron 1298 g de ácido tereftálico y 1415 g de anhídrido de ácido ftálico y la mezcla se calentó a 230 °C hasta que la temperatura de la cabeza en la columna no superó 103 °C. En esto se separó el agua de reacción. Se condensó hasta una viscosidad de la resina de 50 a 55 segundos (el tiempo de derrame de un vaso DIN de 4 mm a 23 °C, disuelta al 55 % en acetato de metoxipropilo). Luego se enfrió a 140 °C. Hasta este momento de tiempo, de la reacción se habían extraído 536 g de resina para muestras. Al contenido del reactor restante se añadieron 536 g de anhídrido de ácido ftálico y se agitó a 140 °C hasta que se alcanzó una viscosidad de la resina de 87 a 92 segundos (el tiempo de derrame de un vaso DIN de 4 mm a 23 °C, disuelta al 55 % en acetato de metoxipropilo). Resultó una resina de color claro transparente con un índice de acidez de 47 mg de KOH/g, un índice de OH de 71 mg de KOH/g (referido a resina sólida) y un índice de color de Hazen de 64 APHA (disolución al 50 % en acetato de metoxipropilo).

Ejemplo 2:

Preparación de un polioléster diluible en agua B2)

50 4418 g de dietilenglicol y 1596 g de trimetilolpropano se pesaron juntos en un reactor de 15 litros que estaba provisto de agitador, calefacción, control de temperatura automático, entrada de nitrógeno, columna, separador de

agua y colector y se calentaron a 120 °C con agitación y circulación de nitrógeno. Luego se añadieron 682 g de ácido adípico, 2717 g de ácido tereftálico y 3806 g de anhídrido de ácido ftálico y la mezcla se calentó a 230 °C hasta que la temperatura de la cabeza en la columna no superó 103 °C. En esto se separó el agua de reacción. Se condensó hasta una viscosidad de la resina de 86 a 91 segundos (el tiempo de derrame de un vaso DIN de 4 mm a 23 °C, disuelta al 55 % en acetato de metoxipropilo). Luego se enfrió a 140 °C. Hasta este momento de tiempo, de la reacción se habían extraído 1428 g de resina para muestras. Al contenido del reactor restante se añadieron 1428 g de anhídrido de ácido ftálico y se agitó a 140 °C hasta que se alcanzó una viscosidad de la resina de 88 a 92 segundos (el tiempo de derrame de un vaso DIN de 4 mm a 23 °C, disuelta al 50 % en acetato de metoxipropilo). Resultó una resina de color claro transparente con un índice de acidez de 46 mg de KOH/g, un índice de OH de 45 mg de KOH/g (referido a resina sólida), una viscosidad de 91 segundos (el tiempo de derrame de un vaso DIN de 4 mm a 23 °C, disuelta al 50 % en acetato de metoxipropilo) y un índice de color de Hazen de 64 APHA (disolución al 70 % en butilglicol).

Ejemplo 3:

Preparación de un poliéster diluible en agua B3)

4375 g de dietilenglicol y 1579 g de trimetilolpropano se pesaron juntos en un reactor de 15 litros que estaba provisto de agitador, calefacción, control de temperatura automático, entrada de nitrógeno, columna, separador de agua y colector y se calentaron a 120 °C con agitación y circulación de nitrógeno. Luego se añadieron 689 g de ácido adípico, 2743 g de ácido tereftálico y 3845 g de anhídrido de ácido ftálico y la mezcla se calentó a 230 °C hasta que la temperatura de la cabeza en la columna no superó 103 °C. En esto se separó el agua de reacción. Se condensó hasta una viscosidad de la resina de 100 a 110 segundos (el tiempo de derrame de un vaso DIN de 4 mm a 23 °C, disuelta al 50 % en acetato de metoxipropilo). Luego se enfrió a 140 °C. Hasta este momento de tiempo, de la reacción se habían extraído 1428 g de resina para muestras. Al contenido del reactor restante se añadieron 1428 g de anhídrido de ácido ftálico y se agitó a 140 °C hasta que se alcanzó una viscosidad de la resina de 75 a 85 segundos (el tiempo de derrame de un vaso DIN de 4 mm a 23 °C, disolución al 40 % en acetato de metoxipropilo). Resultó una resina de color claro transparente con un índice de acidez de 55 mg de KOH/g, un índice de OH de 40 mg de KOH/g (referido a resina sólida), una viscosidad de 85 segundos (el tiempo de derrame de un vaso DIN de 4 mm a 23 °C, disolución al 40 % en acetato de metoxipropilo) y un índice de color de Hazen de 44 APHA (disolución al 70 % en butilglicol).

Ejemplo 4:

Preparación de un poliéster diluible en agua B4)

263 g de 1,2-propanodiol, 4923 g de neopentilglicol, 1233 g de trimetilolpropano y 3122 g de anhídrido de ácido maleico se pesaron juntos en un reactor de 15 litros que estaba provisto de agitador, calefacción, control de temperatura automático, entrada de nitrógeno, columna, separador de agua y colector y se calentaron a 125 °C con agitación y circulación de nitrógeno. Luego se añadieron 2696 g de ácido adípico y la mezcla se calentó a 180 °C hasta que la temperatura de la cabeza en la columna no superó 103 °C. En esto se separó el agua de reacción. Se condensó a un índice de acidez de entre 4 y 6 mg de KOH/g. Luego se enfrió a 140 °C. Hasta este momento de tiempo, de la reacción se habían extraído 1160 g de resina para muestras. Al contenido del reactor restante se añadieron 1160 g de anhídrido de ácido ftálico y se agitó a 140 °C hasta que se alcanzó una viscosidad de la resina de 77 a 81 segundos (el tiempo de derrame de un vaso DIN de 4 mm a 23 °C, disuelta al 60 % en acetato de metoxipropilo). Resultó una resina de color claro transparente con un índice de acidez de 44 mg de KOH/g, un índice de OH de 88 mg de KOH/g (referido a resina sólida) y una viscosidad de 79 segundos (el tiempo de derrame de un vaso DIN de 4 mm a 23 °C, disuelta al 60 % en acetato de metoxipropilo). A 8800 g de esta resina se añadieron a 120 °C 2200 g de butilglicol y a continuación se agitó 2 horas a 120 °C. Luego se enfrió a 60 °C y se filtró la disolución de resina. Resultó una disolución de resina con un contenido de sólidos del 80 % en peso, una viscosidad de 13758 mPa·s y un índice de color de Hazen de 26 APHA.

Ejemplo 5:

Preparación de un poliéster diluible en agua B5)

261 g de 1,2-propanodiol, 5506 g de neopentilglicol, 693 g de trimetilolpropano y 3094 g de anhídrido de ácido maleico se pesaron juntos en un reactor de 15 litros que estaba provisto de agitador, calefacción, control de temperatura automático, entrada de nitrógeno, columna, separador de agua y colector y se calentaron a 125 °C con agitación y circulación de nitrógeno. Luego se añadieron 2672 g de ácido adípico y la mezcla se calentó a 180 °C hasta que la temperatura de la cabeza en la columna no superó 103 °C. En esto se separó el agua de reacción. Se condensó a un índice de acidez de entre 4 a 6 mg de KOH/g. Luego se enfrió a 140 °C. Hasta este momento de tiempo, de la reacción se habían extraído 1160 g de resina para muestras. Al contenido del reactor restante se

añadieron 1160 g de anhídrido de ácido ftálico y se agitó a 140 °C hasta que se alcanzó una viscosidad de la resina de 60 a 64 segundos (el tiempo de derrame de un vaso DIN de 4 mm a 23 °C, disuelta al 60 % en acetato de metoxipropilo). Resultó una resina de color claro transparente con un índice de acidez de 41 mg de KOH/g, un índice de OH de 79 mg de KOH/g (referido a resina sólida) y una viscosidad de 62 segundos (el tiempo de derrame de un vaso DIN de 4 mm a 23 °C, disuelta al 60 % en acetato de metoxipropilo). A 8800 g de esta resina se añadieron a 120 °C 2200 g de butilglicol y a continuación se agitó 2 horas a 120 °C. Luego se enfrió a 60 °C y se filtró la disolución de resina. Resultó una disolución de resina con un contenido de sólidos del 79,9 % en peso, una viscosidad de 8838 mPa·s y un índice de color de Hazen de 25 APHA.

Ejemplo 6:

10 Preparación de un poliisocianato bloqueado A1)

352,9 g de Desmodur® Z 4470 MPA/xileno (trímero de IPDI, sin bloquear, Bayer AG, Leverkusen), 90 g de MPA y 90 g de xileno se dispusieron bajo nitrógeno y se calentaron a 60 °C. A la disolución homogénea se añadieron luego con agitación en porciones 180,2 g de éster propílico de ácido p-hidroxibenzoico. Después de terminar la adición del éster se agitó a 60 °C hasta que el éster se disolvió completamente. A continuación se añadieron 1,7 g de DABCO (catalizador) y se agitó otras 19 horas a 60 °C. Después de este tiempo se valoró un contenido de NCO del 0,3 %. Se añadieron otros 0,6 g de DABCO. Después de 4 horas de agitación a 60 °C, por espectroscopía de IR ya no pudieron detectarse grupos NCO libres. El producto se enfrió y se envasó. Se determinaron los siguientes datos característicos:

20 Contenido de sólidos: 60 %
 Viscosidad a 23 °C: 6000 mPa·s
 Color: amarillento
 Contenido de NCO bloqueado calculado aprox. 5,8 %

Preparación de dispersiones de PUR de 1C según la invención - Ejemplos 7 a 15:

Ejemplo 7:

25 614,64 g (0,78 eq. de OH) del compuesto del Ejemplo 1 y 299,92 g de acetona se calentaron con agitación a 65 °C y se agitaron 30 minutos. A la disolución transparente se añadieron 149,14 g (0,2106 eq. de NCO bloqueado) de compuesto del Ejemplo 6, se agitó 40 minutos a 60 °C, luego se añadieron 45,67 g (0,5226 moles) de dimetiletanolamina y se agitó 10 minutos más. A continuación se dispersó con 856,76 g de agua desionizada a temperatura ambiente, se agitó 1 hora a 50 °C, se enfrió a temperatura ambiente y se liberó a vacío de la acetona (finalmente 1 hora a 120 mbar (12 kPa)/40 °C). Luego se dejó enfriar con agitación a temperatura ambiente (aproximadamente 4 horas). La dispersión obtenida tuvo las siguientes propiedades:

30 Contenido de sólidos: 45 %
 Valor de pH: 8,54
 Viscosidad a 23 °C: 46700 mPa·s
 Tamaño de partícula 3512 nm

Ejemplo 8:

35 622 g (0,5 eq. de OH) del compuesto del Ejemplo 2 se disolvieron a 65 °C en 284,80 g de acetona con agitación. A la disolución transparente se añadieron 150,0 g de Desmodur® VP LS 2078 (0,25 eq. de NCO bloqueado) (trímero de IPDI bloqueado, Bayer AG, Leverkusen) y la mezcla se agitó 15 minutos a 60 °C. Luego se añadieron 52,25 g (0,585 moles) de dimetiletanolamina, se agitó 10 minutos a 60 °C y a continuación se dispersó con 1554,83 g de agua desionizada a temperatura ambiente, se agitó 1 hora a 40 °C, se enfrió a temperatura ambiente y se liberó a vacío de la acetona (finalmente 1 hora a 120 mbar (12 kPa)/40 °C). Luego se dejó enfriar con agitación (aproximadamente 4 horas). La dispersión obtenida tuvo las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos: 30 %
 Valor de pH: 8,70
 Viscosidad a 23 °C: 14500 mPa·s

Tamaño de partícula 339 nm

Ejemplo 9:

5 616,00 g (0,44 eq. de OH) del compuesto del Ejemplo 3 se disolvieron en 299,52 g de acetona a 65 °C. Luego se añadieron 132,00 g (0,22 eq. de NCO bloqueado) de Desmodur® VP LS 2078 (trímero de IPDI bloqueado, Bayer AG, Leverkusen), se agitó 10 minutos a 60 °C, luego se añadieron 53,59 g (0,616 moles) de dimetiletanolamina, se agitó 10 minutos a 60 °C y después se dispersó con 1337,81 g de agua desionizada a temperatura ambiente. Luego se agitó 1 hora a 50 °C, se enfrió a temperatura ambiente y luego la acetona se separó por destilación a vacío (finalmente 1 hora a 120 mbar (12 kPa)/40 °C). A continuación se dejó enfriar con agitación (aproximadamente 4 horas). La dispersión obtenida poseía las siguientes propiedades:

| | |
|-----------------------|------------|
| Contenido de sólidos: | 35 % |
| Valor de pH: | 8,20 |
| Viscosidad a 23 °C: | 8800 mPa·s |
| Tamaño de partícula | 215 nm |

Ejemplo 10:

10 Se trabajó como se ha descrito en el Ejemplo 9, pero se usaron 648,12 g del compuesto del Ejemplo 3 y en lugar de Desmodur® VP LS 2078 se usaron 157,26 g del compuesto del Ejemplo 6, 61,76 g (0,69 moles) de dimetiletanolamina y 1609,8 g de agua desionizada. La dispersión obtenida poseía las siguientes propiedades:

| | |
|-----------------------|------------|
| Contenido de sólidos: | 30 % |
| Valor de pH: | 8,05 |
| Viscosidad a 23 °C: | 1500 mPa·s |
| Tamaño de partícula | 282 nm |

Ejemplo 11:

15 Se trabajó como se ha descrito en el Ejemplo 9, pero se usaron 547,36 g del compuesto del Ejemplo 2, 256,69 g de acetona, 157,26 (0,22 eq. de NCO bloqueado) del compuesto del Ejemplo 6, 45,98 g de dimetiletanolamina y 1082,9 g de agua desionizada. La dispersión obtenida poseía las siguientes propiedades:

| | |
|-----------------------|-------------|
| Contenido de sólidos: | 35 % |
| Valor de pH: | 8,84 |
| Viscosidad a 23 °C: | 32000 mPa·s |
| Tamaño de partícula | 2900 nm |

Ejemplo 12:

20 Se trabajó como se ha descrito en el Ejemplo 7, pero en lugar del compuesto del Ejemplo 6 se usaron 126,36 g (0,2106 eq. de NCO bloqueado) de Desmodur® VP LS 2078 (trímero de IPDI bloqueado, Bayer AG, Leverkusen), así como 2002,1 g de agua desionizada. La dispersión obtenida poseía las siguientes propiedades:

| | |
|-----------------------|-------------|
| Contenido de sólidos: | 35 % |
| Valor de pH: | 8,24 |
| Viscosidad a 23 °C: | 23500 mPa·s |
| Tamaño de partícula | 1698 nm |

Ejemplo 13:

583,12 g (0,74 eq. de OH) del compuesto del Ejemplo 1 se disolvieron en 280,34 g de acetona. Después de la adición de 41,14 g (0,3 eq. de NCO) de isoforondiisocianato se hirvió a reflujo hasta que por espectroscopía IR ya no se detectaron grupos NCO (aproximadamente 5 horas). Luego se añadieron 132,24 g (0,185 eq. de NCO

5 bloqueado) del compuesto del Ejemplo 6, se agitó 10 minutos, luego se añadieron 44,20 g (0,496 moles) de dimetiletanolamina, se agitó 10 minutos y a continuación se dispersó con 1169,7 g de agua desionizada a temperatura ambiente, se agitó 1 hora a 50 °C, se enfrió a temperatura ambiente y se liberó a vacío de la acetona (finalmente 1 hora a 120 mbar (12 kPa)/40 °C). La dispersión se enfrió a continuación con agitación a temperatura ambiente (aproximadamente 4 horas). La dispersión obtenida poseía las siguientes propiedades:

| | |
|-----------------------|-------------|
| Contenido de sólidos: | 35 % |
| Valor de pH: | 8,45 |
| Viscosidad a 23 °C: | 15000 mPa·s |
| Tamaño de partícula | 3014 nm |

Ejemplo 14:

10 A 795,45 g (1,0 eq.) del compuesto 4 se añadieron a 23 °C con agitación 300,00 g (0,5 eq. de NCO bloqueado) de Desmodur® VP LS 2078 (trímero de IPDI bloqueado, Bayer AG, Leverkusen) y 53,45 g (0,6 moles) de dimetiletanolamina, se agitó 10 minutos y a continuación se dispersó con 483,82 g de agua desionizada a temperatura ambiente. Luego se agitó otra 1 hora a 23 °C. La dispersión obtenida poseía las siguientes propiedades:

| | |
|-----------------------|------------|
| Contenido de sólidos: | 50,7 % |
| Valor de pH: | 8,24 |
| Viscosidad a 23 °C: | 4170 mPa·s |
| Tamaño de partícula | 63 nm |

Ejemplo 15:

15 A 708,86 g (1,0 eq.) del compuesto 5 se añadieron a 23 °C con agitación 300,00 g (0,5 eq. de NCO bloqueado) de Desmodur® VP LS 2078 (trímero de IPDI bloqueado, Bayer AG, Leverkusen) y 43,64 g (0,49 moles) de dimetiletanolamina, se agitó 10 minutos y a continuación se dispersó con 527,54 g de agua desionizada a temperatura ambiente. Luego se agitó otra 1 hora a 23 °C. La dispersión obtenida poseía las siguientes propiedades:

| | |
|-----------------------|------------|
| Contenido de sólidos: | 48,6 % |
| Valor de pH: | 7,42 |
| Viscosidad a 23 °C: | 3700 mPa·s |
| Tamaño de partícula | 133 nm |

Ejemplo 16:

Preparación de un poliisocianato bloqueado A2):

20 315 g de Desmodur® N 3300 (trímero de HDI, sin bloquear, Bayer AG, Leverkusen, DE) se dispusieron bajo nitrógeno y se calentaron a 60 °C. Al poliisocianato se añadieron luego con agitación en porciones 187 g de ε-caprolactama. Después de terminar la adición se agitó a 60 °C hasta que la ε-caprolactama se había disuelto completamente. A continuación se calentó a 80 °C y se agitó a 80 °C hasta que por espectroscopía de IR ya no pudieron detectarse grupos NCO libres. Luego se añadieron 125 g de nafta disolvente 100 y se disolvió con
25 agitación. El producto se enfrió y se envasó. Se determinaron los siguientes datos característicos:

| | |
|---|-------------|
| Contenido de sólidos: | 80 % |
| Viscosidad a 23 °C: | 17520 mPa·s |
| Color: | incolore |
| Contenido de NCO bloqueado calculado aprox. | 12,4 % |

30 Ejemplos de aplicación:

Se prepararon barnices transparentes mediante mezcla íntima de las siguientes sustancias de aplicación a temperatura ambiente. A este respecto, en el caso de los Ejemplos 17 a 21 se trata de dispersiones de PUR de 1C según la invención y en el caso del Ejemplo 22 de una dispersión comparativa a base de una resina epoxídica habitual en el comercio.

| Formulación | Ejemplo 17 | Ejemplo 18 | Ejemplo 19 | Ejemplo 20 | Ejemplo 21 | Ejemplo comparativo 22 |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------------------|
| Poliéster Ejemplo 5 | 38,8 g | | | | | |
| Poliéster Ejemplo 4 | | 38,8 g | | | | |
| Poliéster Ejemplo 1 | | | 46,6 g | | | |
| Poliéster Ejemplo 3 | | | | 46,6 g | | |
| Producto del Ejemplo 15 | | | | | 84,2 g | |
| Desmodur® VP LS 2078 ¹⁾ | 14,6 g | | | | | |
| Poliisocianato bloqueado Ejemplo 6 | | 14,6 g | | | | |
| Poliisocianato bloqueado Ejemplo 16 | | | 11,5 g | 11,5 g | | |
| Butilglicol | 11,5 g | 11,5 g | 8,8 g | 8,8 g | | |
| Agua/butilglicol 85 : 15 | | | | | 15,8 g | |
| N,N-dimetiletanolamina, al 10 % en agua | 35,1 g | 35,1 g | 33,1 g | 33,1 g | | |
| Formaldehído/resina fenólica ²⁾ | | | | | | 13,8 g |
| Epikote® 1007 ³⁾ | | | | | | 82,9 g |
| Ácido fosfórico, al 10 % en n-butanol | | | | | | 3,3 g |
| ¹⁾ Poliisocianato alifático bloqueado (IPDI) de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE | | | | | | |
| ²⁾ Resistherm LVP BBB 2036, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE | | | | | | |
| ³⁾ Resina epoxídica de Resolution Europe BV, 3190 AN Hoogvliet Rt, NL | | | | | | |

5

Los barnices transparentes anteriores se aplicaron sobre planchas de chapa blanca E1 (Rasselstein Hoesch, Andernach, DE) con una rasqueta habitual en el comercio de la empresa Deka y se secaron al horno durante 10 minutos a 180 °C en hornos con circulación de aire. Resultaron espesores de capa de película seca de aproximadamente 8-10 µm.

10 **Resultados de los ensayos:**

Se determinaron las siguientes propiedades técnicas de barnices:

| Ejemplo | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | C22 |
|--|----|----|-------|-------|----|-------|
| Adhesión por corte cruzado ^{a)} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ensayo de flexión por impacto ^{b)} (mm desgarrados) | 20 | 20 | 30-40 | 20-30 | 20 | 20-30 |

| Ejemplo | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | C22 |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|--------------|
| Embutición profunda/copa circular ^{c)} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Resistencia al apilamiento ^{d)} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Ensayo de limpieza con MEK ^{e)} | 45-50 x | 35-40 x | 40-45 x | 50-55 x | 45-50 x | 80 x (suave) |
| Esterilización ^{f)} | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |

^{a)} La adhesión por corte cruzado (según DIN 53151), evaluación: 0= buena, 5= mala.

^{b)} Aparato de ensayo de pliegue por impacto tipo 471 de Erichsen (máquina de ensayo (Erichsen GmbH & Co KG, Hemer, DE), martillo de impacto 2300 g, altura de caída 650 mm, dato de la longitud de fisura en mm.

^{c)} Máquina de ensayo de embutición profunda-copa de Erichsen (Erichsen GmbH & Co KG, Hemer, DE), evaluación según DIN 53230.

^{d)} Cada 2 planchas recubiertas se apilaron con las caras barnizadas la una contra la otra. Entre las planchas recubiertas se dispuso un filtro de banda negra. La pila se cargó a continuación con una plancha de acero para una mejor distribución del peso y una pesa de 5 kg y se almacenó 16 h a 50 °C. Después del almacenamiento se puntuaron visualmente posibles daños de la película (como marcas de impresión del papel de filtro); evaluación: 0= buena, 5= mala.

^{e)} Un hisopo de algodón impregnado con metiletilcetona (MEK) se movió 100 veces hacia adelante y hacia atrás con una presión constante sobre la película de barniz (100 movimientos hacia adelante y hacia atrás). En el caso de que a menos de 100 movimientos hacia adelante y hacia atrás ya se observara un fuerte daño o desprendimiento, el ensayo se interrumpió. A continuación, las planchas se evaluaron visualmente para el enturbiamiento y/o desprendimiento de película.

^{f)} Los recubrimientos curados se trataron en un esterilizador (Aesculap JA 154, Aesculap AG, Tuttlingen, DE), 2 h a 1,2 bar (0,12 MPa) / 121 °C y a continuación la investigación del recubrimiento se realizó para la pérdida de adhesión (desprendimiento, de "stripping"), pérdida de brillo, manchas de agua, formación de burbujas; evaluación: 0= buena, 5= mala

Discusión de los resultados:

5 Todos los barnices probados tienen una adhesión muy buena sobre chapa blanca y muestran una buena elasticidad. La resistencia al apilamiento y las resistencias de los barnices son comparativamente buenas, mostrando el barniz comparativo C22 una resistencia a MEK algo mejor. Sin embargo, la ventaja especial en los barnices según la invención C17 a C21 es que están completamente libres de éter diglicídico de bisfenol A (BADGE), ya que no se basan en resinas epoxídicas como materias primas. El agente de bloqueo usado en la reticulación no pudo detectarse analíticamente en los recubrimientos.

10 Las planchas recubiertas según la invención se almacenaron 2 h a 121 °C en 120 ml de una mezcla del mismo volumen de etanol y agua. El líquido se analizó a continuación cromatográficamente para agente de bloqueo liberado. A un límite de detección de 3 µg/l no se encontró agente de bloqueo liberado.

REIVINDICACIONES

1.- Uso de un agente de recubrimiento acuoso que contiene

A) al menos un poliisocianato que contiene de media al menos dos grupos NCO por molécula en el que al menos el 85 % de los grupos NCO están bloqueados con un agente de bloqueo, siendo el agente de bloqueo ϵ -caprolactama y/o un ácido hidroxicarboxílico,

B) al menos un poliéster hidrofílico que contiene de media al menos dos grupos hidroxilo reactivos por molécula o mezcla de poliésteres hidrofílicos y no hidrofílicos con un índice de acidez de ≥ 15 mg de KOH/g, un índice de hidroxilo de 20 a 300 mg de KOH/g y un peso molecular ponderado medio M_w de > 1500 g/mol y

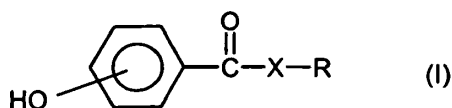
C) dado el caso coadyuvantes y aditivos,

ascendiendo la relación entre los grupos isocianato bloqueados (componente A) con respecto a todos los grupos reactivos con isocianatos a 0,5 a 5,0 con respecto a 1, para el recubrimiento interior de envases para alimentos.

2.- Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque los poliisocianatos (A) contienen

i) 100 % de equivalentes de poliisocianato,

ii) 60 - 100 % de equivalentes de derivados de ácido hidroxibenzoico de fórmula (I),



en la que

X significa oxígeno, NH o NR y

R significa hidrógeno, un resto alquilo C_1 a C_8 o cicloalquilo,

y/o ϵ -caprolactama,

iii) 0 - 40 % de equivalentes de un compuesto al menos difuncional que contiene grupos hidroxilo y/o amino, de peso molar promedio de 32 a 3000, así como

iv) dado el caso aditivos y coadyuvantes,

eligiéndose las relaciones cuantitativas de los correactantes de forma que la relación de equivalentes de grupos NCO del poliisocianato con respecto a grupos reactivos con isocianatos de los componentes ii) y iii) se encuentre en 1:0,8 a 1:1,2.

3.- Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque los poliésteres (B) se preparan mediante reacción de

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

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

a2) dado el caso ácidos monocarboxílicos aromáticos, cicloalifáticos y/o alifáticos

con

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

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

b2) dado el caso monoalcoholes alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos

y dado el caso

c) agua

d) neutralizantes y

e) dado el caso disolventes, coadyuvantes y aditivos.

- 5 4.- Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque los poliolésteres (B) presentan índices de acidez en el intervalo de 20 a 75 mg de KOH/g de resina sólida.
- 5.- Uso de agentes de recubrimiento acuosos según la reivindicación 1 para el recubrimiento de embalajes y para el recubrimiento interior de latas.
- 6.- Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de recubrimiento se aplica sobre un sustrato metálico, dado el caso previamente recubierto, y se cura a temperaturas elevadas.
- 10 7.- Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque el espesor de capa de película seca para el recubrimiento interior asciende a 1 a 50 μm .