

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 416 466**

51 Int. Cl.:

C09D 123/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2011 E 11160695 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2505625**

54 Título: **Fórmula de una laca para la superficie interior de un bote o tarro**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.08.2013

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE y
BALL PACKAGING EUROPE GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

KUNZ, ANDREAS;
PODWOISKI, PATRICK;
ENDRES, HOLGER;
SCHNEIDER, WOLFGANG y
STRUCK, BERND

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 416 466 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).

DESCRIPCION

Fórmula de una laca para la superficie interior de un bote o tarro

La presente invención hace referencia a una laca para el interior de los tarros o botes a base de agua que contiene un copolímero o una mezcla de copolímeros de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos una forma de ácido carboxílico α , β -insaturada dispersada en agua, donde el índice de acidez del copolímero o de la mezcla de copolímeros es al menos de 20 mg de KOH /g, pero no mayor de 200 mg de KOH/g, y al menos se elige un endurecedor dispersado en agua o soluble en agua del grupo de los aminoplastos y/o del grupo de las carbodiimidias. Las lacas para el interior de los tarros conforme a la invención se caracterizan por que como película endurecida poseen unas propiedades destacadas en lo que se refiere a flexibilidad, resistencia a la abrasión y capacidad de resistencia frente a los líquidos acuosos, debido a la buena humectación del copolímero o de la mezcla de copolímeros con el endurecedor sobre la superficie interior de los tarros metálicos. La presente invención plantea una alternativa al uso convencional de epóxidos a base de bisfenoles en las lacas del interior de los en la fabricación de composiciones adhesivas.

Una cinta de hojalata es el material adecuado en la industria de la alimentación para la fabricación de unidades de envasado para la toma o recepción de líquidos acuosos o de alimentos conservados, puesto que la hojalata debido a la capa de estaño electroquímicamente noble incluso durante un largo periodo de tiempo solamente libera pequeñas cantidades de sales de estaño potencialmente peligrosas para la salud que van a parar al producto alimenticio que está en contacto con la superficie de estaño. La cinta de hojalata es por lo tanto un producto de partida importante para los envases alimenticios, por ejemplo, para la fabricación de tarros para la ingesta de bebidas. La cinta de aluminio es también debido a su capa de óxido pasiva, un material de partida adecuado para la fabricación de tarros o botes para el rellenado de bebidas. Además, las sales de aluminio que son absorbidas en pequeñas cantidades por los líquidos, no preocupan desde el punto de vista de la salud.

La industria del envasado proporciona en la fabricación de los botes una capa orgánica protectora en la superficie interior del bote o bien emplea de forma alternativa un material para la cinta, dotado de una laca protectora orgánica para la fabricación de los tarros o botes. El revestimiento de la superficie interior con la laca orgánica impide que las superficies interiores metálicas del bote o tarro entren en contacto directo con el líquido. Así que por un lado se consigue una corrosión claramente reducida del material de base y por otro lado se minimiza el aporte de sales metálicas, de manera que no se altera negativamente el sabor del alimento incluso en un periodo de almacenamiento prolongado

Otro aspecto en la fabricación de los tarros hace referencia a la composición de la laca que convencionalmente consta de resinas epoxídicas a base de bisfenol A. Se sospecha que este tipo de epóxidos con bisfenol A como cuerpo de base actúa a modo de estrógeno y puede ser tóxico en la reproducción en el caso del ser humano. En el contacto de las fórmulas de lacas solidificadas con alimentos acuosos que contienen ácidos se puede liberar el bisfenol A de la laca y pasar al alimento almacenado. Además el endurecimiento de la laca y por tanto la reticulación correspondiente de los componentes de la laca casi nunca transcurre en su totalidad, de manera que los epóxidos a base de bisfenol A que no han reaccionado incluso pueden pasar a los alimentos por difusión. Existe por lo tanto la necesidad de fórmulas sin bisfenol A para el revestimiento interior de tarros o botes que almacenan alimentos de acuerdo con la legislación nacional y se hace referencia a la normativa europea 2002/72/EU para constatar los límites máximos de migración de bisfenol A de los envases para alimentos.

La US 2008/0193689 informa sobre una composición de laca a base de epóxidos, adecuada para la utilización como laca para tarros que contiene compuestos orgánicos de bajo peso molecular, mono- y difuncionales además de resina epoxídica modificada, capaces de reaccionar con la resina epoxídica. La laca tiene una fórmula tal que tras el endurecimiento solamente quedan en el revestimiento cantidades muy pequeñas de bisfenol A no reactivo, de manera que al utilizar la fórmula como laca interior del tarro solamente pueden quedar trazas de bisfenol A del revestimiento de laca endurecido en el alimento almacenado.

Por el contrario, la EP 2031006 propone lacas para el interior de los tarros a base de epóxidos alicíclicos específicos, para eludir de ese modo la fórmula única de epóxidos a base de bisfenol A.

La WO 2006/045017 prepara una fórmula de laca para botes de bebidas, que comprende los látex de los monómeros insaturados etilénicamente y una dispersión acuosa de un polímero funcional ácido en presencia de aminas, donde los látex para la reticulación están compuestos de al menos parcialmente monómeros con un grupo glicidilo. Este tipo de lacas para el interior de los tarros se puede formular sin epóxidos a base de bisfenol.

El cometido de la presente invención consiste en disponer de una alternativa a una laca para el interior de los tarros a base de epóxido, de manera que la fórmula de laca se pueda aplicar por pulverizado a las superficies del interior de los tarros y tras su solidificación forme una película de laca homogénea delgada con una gran flexibilidad y al mismo tiempo una adherencia excelente y una buena resistencia frente a los compuestos acuosos. Otro cometido es

el de poder renunciar al empleo de disolventes orgánicos y emulgentes en la formulación de lacas estables y aplicables al interior de tarros y botes.

Este cometido se resuelve mediante lacas a base de agua que además de agua contienen

a) Un copolímero o mezcla de copolímeros de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos una forma de ácido carboxílico α , β -insaturada dispersada en agua, donde el índice de acidez del copolímero o de la mezcla de copolímeros es al menos de 20 mg de KOH /g, pero no mayor de 200 mg de KOH/g, y los grupos ácidos del copolímero o de la mezcla de copolímeros en la forma dispersada en agua se presentan al menos parcialmente neutralizados, pero no en una proporción mayor del 70%, y

b) Al menos un endurecedor dispersado en agua o soluble en agua se elige del grupo de los aminoplastos y/o del grupo de las carbodiimidas.

Por tarros o botes se entienden recipientes metálicos conforme a la invención para el llenado, almacenamiento de alimentos, en particular de bebidas.

En este contexto, una laca para el interior de los tarros es una fórmula de laca que se aplica para la formación de un revestimiento lacado a la superficie interior de un tarro o bote, y se solidifica para impedir el contacto directo del alimento con el material metálico del tarro en el proceso de llenado, y almacenamiento del mismo.

Una laca a base de agua comprende una dispersión y/o emulsión conforme a la invención de polímeros orgánicos en una fase acuosa continuada, donde por fase acuosa se entiende en el ámbito de la presente invención una mezcla homogénea de agua y un disolvente miscible en agua. El concepto de "en una forma dispersable en agua" equivale por tanto a que el polímero correspondiente está disperso en la fase acuosa en forma sólida o líquida.

Como mezcla de copolímeros sirven las mezclas conforme a la invención de copolímeros de distinta naturaleza química y/o estructural de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos un ácido carboxílico α , β -insaturado. Así en una mezcla de copolímeros de una fórmula de laca conforme a la invención se pueden presentar como comonomeros distintos alquenos o diferentes ácidos carboxílicos α , β -insaturados, o bien un número diferente de comonomeros iguales o diferentes presentes en un copolímero.

El índice de acidez es una cifra característica que se determina experimentalmente, y es una medida del número de grupos ácidos libres en un copolímero o en la mezcla de copolímeros. El índice de acidez se determina de manera que se disuelve una cantidad pesada de copolímero o de mezcla de copolímeros en una mezcla de disolvente a base de metanol y agua destilada en una relación en volumen 3:1 y seguidamente se valora potenciométricamente con 0,05 moles de KOH en metanol. La medición potenciométrica se realiza con una cadena de medición (LL-Solvotrode® de Fa. Metrohm; electrolito de referencia: 0,4 mol/l de bromuro de tetraetilamonio en etilenglicol). El índice de acidez equivale a la cantidad que se va a añadir en KOH en miligramos por gramo de copolímero o de mezcla de copolímeros en un punto de inflexión de la curva de valoración potenciométrica.

El copolímero o la mezcla de copolímeros del alqueno alifático y acíclico con un ácido carboxílico α , β -insaturado y con el índice de acidez previsto muestra como una película delgada que se funde sobre la superficie metálica es una buena adherencia en particular a superficies de chapa blanda y aluminio. Además los grupos ácidos facilitan al copolímero o a la mezcla de copolímeros la propiedad inherente de ser autoemulsionables, de manera que en una fase acuosa incluso sin presencia de emulgentes se pueden formar grupos de micropartículas empleando fuerzas de cizalladura. La existencia de copolímeros o de una mezcla de copolímeros en forma de agregados o grupos de micropartículas proporciona a la laca conforme a la invención unas propiedades tixotrópicas, de manera que se puede aplicar una película húmeda homogénea de la laca a base de agua a la superficie interior del tarro, que se mantenga hasta su endurecimiento y no se amontone por la acción de la fuerza de cizalladura en el interior del tarro.

El índice de acidez de los copolímeros o de la mezcla de copolímeros de alquenos y ácidos carboxílicos α , β -insaturados se sitúa por debajo de 20 mg de KOH/g, por lo que una fórmula de laca endurecida posee según el modelo de la presente invención una adherencia insuficiente a las superficies metálicas y no es adecuada como componente formador de una película de lacas para el interior de tarros. Un índice de acidez de los copolímeros o de la mezcla de copolímeros de alquenos y ácidos carboxílicos α , β -insaturados situado por encima de los 200 mg de KOH/g como componente formador de una película en las lacas que revisten el interior de los tarros, actúa por el contrario como una acción de barrera solamente insuficiente frente a los iones que actúan de forma corrosiva en los medios acuosos y es además un revestimiento lacado que frente al agua a temperaturas superiores a 60°C es comparativamente poco resistente.

El porcentaje en peso de los alquenos alifáticos y acíclicos es en un copolímero o en una mezcla de copolímeros preferiblemente del 40% en peso como mínimo, en particular de al menos un 60% en peso, pero no es superior al 95% en peso. De este modo se garantiza que la permeabilidad de la laca solidificada en la superficie del interior del

tarro para los iones y el hinchado de la misma en el contacto con los medios acuosos se reduce al máximo para una capacidad de humectación y una adherencia de la laca suficientes al material del tarro.

5 Los alquenos alifáticos y acíclicos preferidos del copolímero o de la mezcla de copolímeros contenida conforme a la invención se eligen de los etenos, propenos, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno y/o 2-metil-buta-1,3-dieno, en particular del eteno. Los ácidos carboxílicos α,β -insaturados preferidos del copolímero o de la mezcla de copolímeros contenida conforme a la invención se eligen del ácido cinámico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido acrílico y/o metacrílico, en particular del ácido acrílico.

10 Otros comonómeros que pueden encontrarse en una laca del interior de un tarro conforme a la invención como componente adicional de los copolímeros o mezcla de copolímeros se eligen de los ésteres de los ácidos carboxílicos α,β -insaturados, preferiblemente de los ésteres alquílicos lineales o ramificados del ácido acrílico y/o metacrílico con no más de 12 átomos de carbono en un radical alifático. Este tipo de comonómeros mejoran la adherencia de la laca endurecida que reviste el interior del tarro a las superficies metálicas debido a una elevada
15 movilidad de la estructura polimérica, que de nuevo facilita la orientación de los grupos ácidos afines a la superficie hacia la superficie metálica. Este efecto se produce en particular para índices de acidez bajos del copolímero, por debajo de 100 mg de KOH/g. En general se demuestra que los índices de acidez bajos de copolímeros o de la mezcla de copolímeros mejoran la propiedad barrera de la fórmula de la laca conforme a la invención, endurecida, en su exposición a medios acuosos. Por lo tanto, los copolímeros o las mezclas de copolímeros que contienen los
20 comonómeros anteriormente descritos, con índices de acidez inferiores a 100 mg de KOH/g, en particular inferiores a 60 mg de KOH/g son los preferidos conforme a la invención.

El copolímero o la mezcla de copolímeros de la laca que reviste el interior del tarro o bote conforme a la invención contiene preferiblemente menos de un 0,05% en peso, en particular menos de un 0,01% en peso de oxígeno formando un enlace con el grupo epoxídico.
25

Para que se forme una buena película al endurecerse la laca es preciso que el copolímero dispersado en agua o bien la mezcla de copolímeros dispersada en agua de la laca que reviste el interior del tarro, una vez evaporada la fase acuosa, pase al estado líquido fundido. Para que esto se consiga se prefieren los copolímeros o mezclas de
30 copolímeros que presenten como tales una temperatura de transición vítrea no superior a 80°C, en particular no superior a 60°C. Normalmente los copolímeros o las mezclas de copolímeros poseen una combinación de alquenos y ácidos carboxílicos α,β -insaturados con un peso molecular medio M_w no superior a 20.000 y una temperatura de transición vítrea claramente inferior a 100°C, de manera se prefieren los copolímeros o las mezclas de copolímeros con un peso molecular medio no superior a 20.000 unidades, en particular no superior a 15.000 unidades en las
35 lacas conforme a la invención para el revestimiento interior de los tarros.

En la laca para el revestimiento interior de un bote conforme a la invención los grupos ácidos del copolímero dispersado en agua o de la mezcla de copolímeros dispersada en agua se encuentran parcialmente neutralizados. Esta medida aumenta la capacidad de los copolímeros para su autoemulsión en la fase acuosa, de manera que
40 resultan unas fórmulas de lacas más estables con tamaños de partícula más pequeños de los copolímeros dispersados. Por consiguiente, la laca del interior del bote contiene además preferiblemente un medio de neutralización. Como medios de neutralización que están contenidos en dicha fórmula preferida son muy adecuados el amoníaco, las aminas, el aluminio metálico y/o el zinc, preferiblemente en polvo, así como óxidos e hidróxidos solubles en agua de los elementos Li, Na, K, Mg, Ca, Fe(II) y Sn(II). En este punto el experto es consciente de que
45 los medios de neutralización de acuerdo con su función con los componentes de la laca conforme a la invención dan lugar a unas reacciones de neutralización y por lo tanto son detectables como tales en estas fórmulas preferidas solamente de forma indirecta es decir en la forma de sus productos de reacción. Por ejemplo, el aluminio metálico o el polvo de zinc reaccionan en la fase acuosa en la evolución del hidrógeno al correspondiente hidróxido, que se atribuye a la neutralización de los grupos ácidos del copolímero o de la mezcla de copolímeros, de manera que en la
50 laca conforme a la invención al final solamente se detectan los cationes de los elementos de aluminio o zinc. Por eso los medios de neutralización se entienden meramente como una ayuda para la fórmula de la laca de revestimiento del interior del tarro conforme a la invención. Los medios de neutralización especialmente preferidos son el amoníaco y las aminas, ya que éstos al endurecerse la laca a una temperatura elevada pasan a la fase gas y por tanto no se quedan en la laca solidificada del interior del bote. Las aminas preferidas que se pueden emplear como
55 medios de neutralización en las lacas del interior de los tarros solidificadas son la morfolina, hidracina, hidroxilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina y/o dietiletanolamina.

La neutralización de los grupos ácidos del copolímero o de la mezcla de copolímeros en una laca para el interior de los tarros conforme a la invención se realiza preferiblemente de tal modo que se neutralizan al menos un 20%,
60 preferiblemente al menos un 30% de los grupos ácidos. Los elevados grados de neutralización superiores al 70%, preferiblemente superiores al 60% se pueden evitar en una configuración preferida de la laca del interior del tarro, puesto que los copolímeros casi totalmente neutralizados ya se presentan disueltos en cantidades significativas en el agua, lo que tiene como consecuencia una elevada viscosidad de la laca y unos tamaños de partícula del copolímero o de la mezcla de copolímeros dispersada del orden de los submicrómetros, de manera que este tipo de

formulaciones son poco adecuadas como lacas de revestimiento debido a sus propiedades reológicas.

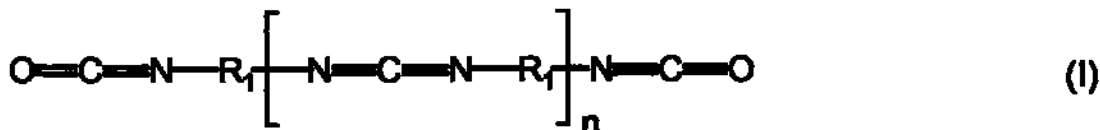
En este contexto es preferible que el medio de neutralización se añada a la laca del interior del tarro en una cantidad tal que respecto a 1 g de copolímero o de mezcla de copolímeros la cantidad contenida sea de cómo mínimo $4/z$ μmol , preferiblemente de cómo mínimo $6/z$ μmol , multiplicado por el índice de acidez del copolímero o de la mezcla de copolímeros, a poder ser no superior a $12/z$ μmol , y preferiblemente no superior a $10/z$ μmol , multiplicado por el índice de acidez del copolímero o de la mezcla de copolímeros. El divisor z es un número natural y equivale al número de equivalentes de la reacción de neutralización. El número de equivalentes se calcula a partir del número de moles de grupos ácidos de copolímero o de la mezcla de copolímeros que son capaces de neutralizar un mol de medio de neutralización.

El revestimiento lacado del tarro conforme a la invención contiene un endurecedor dispersado en agua o soluble en agua del grupo de los aminoplastos y/o del grupo de las carbodiimidias. El endurecedor es capaz de reticularse con el copolímero o con la mezcla de copolímeros en una reacción de condensación y de ese modo se forma una película de laca solidificada en la superficie del interior del tarro. Las propiedades barrera de la laca del interior del tarro conforme a la invención que se endurece formando una película son comparables a las de las películas de laca basadas en resinas epoxídicas endurecidas.

El endurecedor debe tener la propiedad conforme a la invención de reticularse, a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea, preferiblemente por encima de los 100°C , con el copolímero o con la mezcla de copolímeros a través de unas reacciones de condensación, puesto que de lo contrario se solidifica la película de laca antes de una laminación completa de los componentes poliméricos dispersados y se crean películas de laca muy heterogéneas.

Los endurecedores a base de aminoplastos más adecuados se basan en melamina, urea, dicianidamida, guanamina y/o guanidina. En particular se prefieren las resinas de melamina-formaldehído como endurecedor con una proporción molar de formaldehído: melamina, preferiblemente superior a 1,5.

Alternativa o adicionalmente el endurecedor de la laca del interior del tarro conforme a la invención es un carbodiimida. Los carbodiimidias presentan al menos de acuerdo con la invención unas unidades estructurales de diimida del tipo $-\text{C}=\text{N}=\text{C}-$. Pero se prefieren las unidades polifuncionales con un peso equivalente de diimida del orden de 300 a 500 gramos de enlace polifuncional por mol de grupo diimida. En particular, se prefieren las carbodiimidias que resultan de la descarboxilación de los isocianatos con al menos dos grupos isocianato, en particular las que tienen la fórmula estructural general (I):



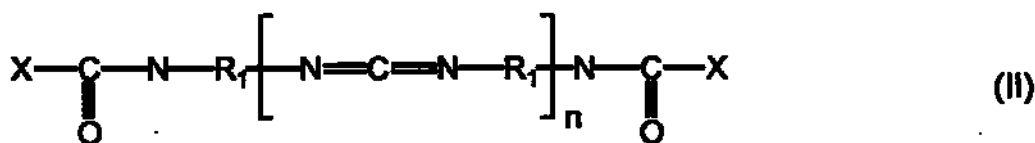
Con

n : número natural entero del 1 al 20.

R_1 : radical aromático, alifático o alicíclico con menos de 16 átomos de carbono.

Los grupos isocianato están preferiblemente bloqueados por grupos hidrófilos protectores, que como tales aportan a los carbodiimidias una capacidad mayor de dispersabilidad en agua o de solubilidad en agua. La utilización de estas carbodiimidias preferidas tiene la ventaja adicional de que la laca del interior del tarro se puede formular casi totalmente libre de disolventes orgánicos, puesto que estos carbodiimidias poseen una buena solubilidad en agua, sin reticularse con el copolímero o la mezcla de copolímeros en la formulación acuosa. En una configuración preferida de una laca del interior de un tarro conforme a la invención que contiene carbodiimidias como endurecedores, al menos parcialmente, la proporción de disolventes orgánicos se sitúa por debajo del 10% en peso, en particular preferiblemente por debajo del 4% en peso y preferiblemente la laca no contiene disolvente. Los grupos protectores adecuados con carácter hidrófilo son, por ejemplo, los ácidos hidroxialquilsulfónicos, hidroxialquilsulfónicos, hidroxialquilsulfónicos, y los polialquilenglicoles así como los alcoholes aminoalquiles terciarios o cuaternarios y las aminoalquilaminas.

En una configuración especialmente preferida de la laca del interior del tarro se elige el endurecedor de las carbodiimidias con grupos isocianato terminales bloqueados conforme a la fórmula estructural general (II):



Con

n: número natural entero del 1 al 20.

5

R₁: radical aromático, alifático o alicíclico con menos de 16 átomos de carbono.

X: -NH-R₁-N(R₁)₂, -O-R₁-N(R₁)₂, -NH-R₁-N(R₁)₃ Y, -O-R₁-N(R₁)₃Y, -O-R₁SO₃Z,

-O-R₁-O-PO₃Z, -O-R₁-PO₃Z, -O-(C₂H₄)_p-OH, -O-(C₃H₆)_p-OH

10

con Y: hidróxido, cloruro, nitrato, sulfato

con: Z: hidrógeno, amonio, metal alcalino o alcalinotérreo

15

con: p: número natural entero entre 1 y 6

20

Los diisocianatos preferidos, que se obtienen por descarboxilación de las correspondientes carbodiimidas, por ejemplo, del diisocianato de hexametileno, ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de xilileno, diisocianato de isoforona, dicitclohexilmetano-4,4-diisocianato, diisocianato de metilciclohexano y diisocianato de tetrametilxilileno, 1,5-naftilendiisocianato, diisocianato de 4,4-difenilmetano, diisocianato de 4,4-difenildimetilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4-toluenileno, diisocianato de 2,6-toluenileno.

25

Fundamentalmente es preferible que el endurecedor presente en una laca del interior del tarro conforme a la invención un peso molecular medio M_w no superior a 2500 u, en particular no superior a 1.500 u, para garantizar una reticulación satisfactoria con el copolímero o con la mezcla de copolímeros.

30

Las propiedades de fluidez de la laca conforme a la invención se ajustan de manera que por un lado se facilita una aplicación de la laca en un método de pulverizado y en particular en un procedimiento sin aire convencional en la industria de los frascos de bebidas, que equivale a un método de inyección pulverizador sin aire. Por otro lado, la película húmeda que se aplica en el interior del frasco debido a la acción de la fuerza de la gravedad puede formar un revestimiento poco homogéneo. Las propiedades óptimas de fluidez para una buena laminación de los componentes dispersados se consiguen en el caso de las lacas conforme a la invención, cuando sus componentes poliméricos dispersados presentan un valor D₉₀ no superior a 100 μm, preferiblemente no superior a 60 μm, de manera que el valor D₅₀ no es inferior a 10 μm. El valor D₉₀ o bien el valor D₅₀ indican que el 90% del volumen o el 50% del volumen de partículas dispersadas de la laca del interior del tarro presentan unas dimensiones inferiores al valor indicado.

35

El valor D₉₀ o bien el valor D₅₀ se puede averiguar a partir de las distribuciones de los tamaños de partículas acumulados respecto al volumen de manera que se mide una curva de distribución de los tamaños de las partículas con ayuda de métodos dinámicos de dispersión de la luz.

40

La laca del interior del tarro presenta preferiblemente una viscosidad tal que si se mide con un viscosímetro DIN de 4 mm de DIN EN ISO 2431 se obtiene un tiempo de marcha por propia inercia de 20 a 40 segundos. Si la viscosidad se mide como el tiempo de marcha del viscosímetro estándar por su propia inercia en este intervalo, entonces se observa un comportamiento de fluidez de la laca como una película delgada por el interior del tarro, en el cual se reduce una posible acumulación de la película húmeda y al mismo tiempo se garantiza la capacidad de aplicación de la laca por el interior del tarro en un procedimiento de pulverizado.

45

A la laca del interior del tarro conforme a la invención se pueden añadir emulgentes que respalden y ayudan a la dispersión del copolímero o de la mezcla de copolímeros. Para ello se emplean preferiblemente al menos un 0,1% en peso de emulgentes. Puede tratarse de anfífilos no iónicos con un valor HLB de cómo mínimo 8.

50

El valor HLB conforme a la presente invención se calcula según la fórmula siguiente y puede adquirir valores de 0 hasta 20 según una escala arbitraria.

55

HLB = 20 (1-M_i/M)

Con

M_i : masa molar del grupo lipófilo del anfífilo

M: masa molar del anfífilo

5 El porcentaje de estos emulgentes que se añaden a la laca del interior del tarro no suele ser superior al 5% en peso, y preferiblemente no es superior al 2% en peso. El copolímero o la mezcla de copolímeros empleada en una laca para el interior del tarro, conforme a la invención, se caracteriza por que posee unas propiedades autoemulsionables debido a sus grupos ácidos. Además se ha demostrado que el empleo de emulgentes va acompañado frecuentemente con una reducción de la adherencia de la laca del interior del tarro ya solidificada sobre la superficie de aluminio o de hojalata. En una configuración preferida de la laca del interior del tarro puede ocurrir que el índice de acidez del copolímero o de la mezcla de copolímeros sea mayor a 60 mg de KOH/g, preferiblemente mayor de 80 mg de KOH/g, o bien que el grado de neutralización del copolímero o de la mezcla de copolímeros con un índice de acidez inferior a 100 mg de KOH/g sea al menos del 30%, inferior al 0,1% en peso, en particular menor del 0,01% en peso, y que no existan emulgentes a base de anfífilos no iónicos con un valor de HLB de al menos 8.

15 Alternativa o adicionalmente al empleo de emulgentes, la laca del interior del tarro conforme a la invención puede contener disolventes orgánicos miscibles en agua, que disminuyan la polaridad de la fase acuosa, para que de este modo promuevan la emulsión del copolímero o de la mezcla de copolímeros. Para ello se tiene que añadir preferiblemente al menos un 1% en peso de disolvente orgánico miscible en agua. El disolvente miscible en agua tiene un punto de fusión en unas condiciones estándar preferiblemente inferior a 150°C. Los disolventes adecuados son los éteres de glicol, alcoholes y ésteres. El porcentaje de disolvente en una laca para el interior del tarro es preferiblemente no mayor del 40% en peso, en particular no mayor del 20% en peso.

25 Las lacas para el revestimiento interior conforme a la invención pueden contener los medios de neutralización ya mencionados, además de medios reticulantes, mejorantes de fluidez, antiespumantes, catalizadores, formadores de películas, estabilizadores. Este tipo de sustancias auxiliares son conocidas por el experto en el sector de productos para el lacado, de manera que por formadores de películas en la presente invención se entienden aquellos polímeros orgánicos, que se pueden reticular con el presente sistema endurecedor de la laca para el interior del tarro. El porcentaje de formadores de películas respecto al copolímero o a la mezcla de copolímeros es como máximo de un 20%, preferiblemente como máximo de un 10%.

Una formulación preferida de una laca conforme a la invención contiene además de al menos un 40% en peso de agua

35 a) 4-30% en peso, preferiblemente 10-20% en peso del copolímero o mezcla de copolímeros en forma dispersada,

b) 2-20% en peso, preferiblemente 4-12% en peso, de al menos un endurecedor,

40 c) No más del 5% en peso de emulgentes que se eligen entre los anfífilos no iónicos con un valor de HLB de al menos 8;

d) No más del 40% en peso, preferiblemente al menos un 1% en peso de disolventes orgánicos miscibles en agua

45 e) No más del 10% en peso de sustancias auxiliares que se eligen entre reticulantes, mejorantes de fluidez, antiespumantes, catalizadores, formadores de películas, estabilizadores y/o medios de neutralización, preferiblemente no más de $12/z$ μ moles multiplicado por el índice de acidez del copolímero o de la mezcla de copolímeros de medio de neutralización por gramo de copolímero o de mezcla de copolímeros con z como número de equivalentes de la correspondiente reacción de neutralización.

50 Una formulación sin disolvente especialmente preferida de una laca conforme a la invención contiene además de al menos un 40% en peso de agua

55 a) 4-30% en peso, preferiblemente 10-20% en peso del copolímero o mezcla de copolímeros en forma dispersada,

b) 2-20% en peso, preferiblemente 4-12% en peso, de al menos un endurecedor, del cual al menos un 40% en peso de una carbodiimida con grupos de isocianato terminales, bloqueados respecto al porcentaje total de endurecedor,

60 c) No más del 5% en peso de emulgentes que se eligen entre los anfífilos no iónicos con un valor de HLB de al menos 8;

d) No más del 10% en peso, preferiblemente al menos un 1% en peso de disolventes orgánicos miscibles en agua

e) No más del 10% en peso de sustancias auxiliares que se eligen entre reticulantes, mejorantes de fluidez, antiespumantes, catalizadores, formadores de películas, estabilizadores y/o medios de neutralización, preferiblemente no más de $12/z$ μ moles multiplicado por el índice de acidez del copolímero o de la mezcla de copolímeros de medio de neutralización por gramo de copolímero o de mezcla de copolímeros con z como número de equivalentes de la correspondiente reacción de neutralización.

Las lacas para el interior de los tarros conforme a la invención se caracterizan por que poseen unas propiedades barrera, importantes, debido a la buena reticulación del copolímero o de la mezcla de copolímeros con el endurecedor, como película que se solidifica en la superficie interior de los tarros metálicos. Como consecuencia de ello, el material de base metálico está protegido eficazmente de la corrosión y por otro lado el líquido almacenado en el tarro no absorbe sustancias extrañas. La presente invención es pues una alternativa al uso convencional de epóxidos, en particular de epóxidos a base de bisfenol A, en las lacas que revisten el interior de los tarros. A consecuencia de ello el porcentaje en oxígeno enlazado a grupos epóxido en las lacas que revisten el interior de los tarros conforme a la invención no es mayor del 0,1% en peso, en especial no es mayor del 0,01% en peso. Una laca que recubre el interior de un frasco conforme a la invención no presenta componentes orgánicos con grupos epóxido.

Preferiblemente las lacas que revisten el interior de los botes se fabrican en reactores a presión en un método cerrado utilizando fuerzas de cizalladura, de manera que todos los componentes de una laca para el interior de los tarros conforme a la invención son transferidos a un reactor a presión, para ser expuestos entonces a temperaturas del orden de 80-200°C y a una presión de 1—6 bar de una velocidad de cizalladura de al menos 1.000 s^{-1} , de manera que el aporte de energía es del orden de 10^3 - 10^5 J por segundo por litro de fórmula de laca. Alternativamente, se pueden dispersar los componentes sólidos junto con el resto de componentes de la laca incluso en un procedimiento abierto, en el cual el copolímero fundido o bien la mezcla de copolímeros fundida es transferida a la composición acuosa del resto de componentes de la laca bajo la acción de las fuerzas de cizalladura antes mencionadas. La velocidad de cizallamiento y la duración del tratamiento en el correspondiente método de dispersión se adaptarán preferiblemente de tal manera que, los componentes dispersados de la laca del interior del tarro presentarán un valor D_{90} no superior a $100 \mu\text{m}$, y un valor de D_{50} preferiblemente no inferior a $1 \mu\text{m}$.

La aplicación de una película húmeda de la laca del interior del tarro conforme a la invención se realiza preferiblemente en un proceso de pulverizado, en particular en el llamado procedimiento Airless, en el cual se pulveriza sin aire la laca del interior del tarro y de ese modo se aplica sobre la superficie del material. En este procedimiento de pulverizado se aplica una cantidad prevista de laca del interior del tarro por medio de pistolas de pulverizado al interior seco y limpio del tarro, mientras se va girando el tarro sobre su propio eje longitudinal para formar una película húmeda homogénea. A continuación se solidifica la película húmeda sobre la superficie interior del tarro en una estufa de secado a temperaturas entre 120 y 200°C (temperatura del objeto). El proceso de endurecimiento o solidificación comprende la fluidización de la fase acuosa así como la laminación y reticulación de los componentes poliméricos.

En otro aspecto la presente invención hace referencia al uso de un copolímero o de una mezcla de copolímeros de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos un ácido carboxílico α,β -insaturado en una forma dispersada en agua, donde el índice de acidez del copolímero o de la mezcla de copolímeros es de al menos 20 mg de KOH/g, pero no es mayor de 200 mg de KOH/g, y los grupos ácidos del copolímero o de la mezcla de copolímeros en una forma dispersada en agua se presentan neutralizados al menos un 20%, pero no más de un 70%, como componentes de la laca del interior del tarro a base de agua, donde las aplicaciones preferidas se pueden llevar a cabo mediante las configuraciones correspondientes anteriormente descritas de los copolímeros o de las mezclas de copolímeros.

En otro aspecto la presente invención hace referencia al uso de una laca del interior del tarro anteriormente descrita, que se aplica en un grosor de capa seca de al menos 5 g/m^2 , preferiblemente en un grosor no superior a 50 g/m^2 a la superficie interior de un bote de hojalata y en un grosor de capa seca de al menos $1,5 \text{ g/m}^2$, preferiblemente no mayor de 50 g/m^2 a la superficie interior de un bote de aluminio.

En la tabla 1 se indican las composiciones de las lacas que revisten el interior del tarro conforme a la invención, que se aplican por medio de un procedimiento de pulverizado como una película húmeda a la superficie interior de los botes de hojalata, para seguidamente endurecerse durante 40 segundos a 180°C y conseguir un revestimiento seco de un peso de capa de $6\text{-}7 \text{ g/m}^2$.

Las lacas del interior del tarro a base de agua se han fabricado en un reactor abierto mediante el dosificado continuo del copolímero fundido sobre una composición acuosa de los componentes residuales, bajo la acción de una fuerza

ES 2 416 466 T3

de cizalladura de 1500 s^{-1} a 95°C . La homogenización tras la dosificación del copolímero en un reactor abierto se ha llevado a cabo hasta conseguir una viscosidad constante de la fórmula de la laca. La viscosidad de las fórmulas de las lacas medida como el periodo de rodaje por su propia inercia por medio de un viscosímetro DIN 4 mm conforme a DIN EN ISO 2431 se sitúa en el intervalo de 25 a 28 segundos.

Las fórmulas de las lacas homogeneizadas de esta forma se han aplicado en un procedimiento de pulverización de dos etapas del interior del bote de hojalata, mientras se iba girando axialmente el bote e inicialmente se revestía la base del bote y la parte inferior del cuerpo del bote, y luego se pulverizaban la parte inferior del cuerpo del bote y la base del mismo. Seguidamente se procedía al endurecimiento de la lámina húmeda.

De la tabla 2 se deduce que los botes de hojalata revestidos de una laca conforme a la invención presentan una sorprendente flexibilidad (T-bend-test) y resistencia al agua (Koch-test). Únicamente se han hallado distintos resultados de prueba en la dureza y la resistencia del disolvente, que sin embargo, en ambos casos cumplen los requisitos de la industria del envasado de bebidas.

Tabla 1. Fórmulas a modo de ejemplo de las lacas del interior de los tarros conforme a la invención

Componente	Compuesto	Componentes en % en peso (agua residual)		
		B1	B2	B3
Copolímero	Etileno-ácido acrílico; índice de acidez 37-44 mg de KOH/g; grado de neutralización del 50% (dimetiletanolamina)	17,1	-	-
	Etileno-ácido acrílico; índice de acidez 37-44 mg de KOH/g; grado de neutralización del 30% (amoníaco)	-	21,3	21,5
Endurecedor	Resina de formaldehído de melamina, parcialmente metilada del tipo imino	9,0	-	4,5
	Polycarbodiimida con peso equivalente de diimida de 445 g/mol	-	4,0	4,0
Disolvente	Monopropilenglicolmonometileter	11,0	-	6,0
	Butilglicol	9,0	-	1,7
Antiespumante	Copolímero de polietersiloxano	0,63	0,5	0,5
Reticulante	Bis(2-etilhexil)sulfosuccinato, sal sódica	-	0,75	0,75

Tabla 2. Propiedades de las lacas del interior de los tarros solidificadas conforme a la tabla 1 en botes de hojalata

Propiedad	Prueba			
		B1	B2	B3
Adherencia de la laca ¹	T-bend conforme a DIN ISO 17132	0	0	0
	Corte reticular conforme a DIN 53151 (24h)	0	0	0
	Kochtest conforme a DIN 53151 (30 min a 85°C)	0	0	0
Dureza de la laca	Dureza del lápiz conforme a DIN ISO 15184	HB	B	B
Resistencia del disolvente	MEK-Test conforme a DIN EN A13523-11	90	90	100

¹ Subdivisión conforme al desprendimiento de la laca en tanto por ciento respecto a la zona analizada
0: ningún desprendimiento; 1: 5%; 2:15%; 3:35%; 4:<65%; 5:>65%

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva sensible a la presión que contiene materiales de relleno orgánicos, que se obtienen Laca a base de agua para el recubrimiento interior de un tarro, que además de agua comprende,
- 5 a) Un copolímero o mezcla de copolímeros de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos una forma de ácido carboxílico α , β -insaturada dispersada en agua, donde el índice de acidez del copolímero o de la mezcla de copolímeros es al menos de 20 mg de KOH /g, pero no mayor de 200 mg de KOH/g, y los grupos ácidos del copolímero o de la mezcla de copolímeros en la forma dispersada en agua se presentan al menos parcialmente neutralizados, pero no en una proporción mayor del 70%, y
- 10 b) Al menos un endurecedor dispersado en agua o soluble en agua se elige del grupo de los aminoplastos y/o del grupo de las carbodiimidias,
- 15 de manera que los componentes poliméricos dispersados de la laca a base de agua tienen un valor D_{90} no superior a 100 μm y un valor D_{50} no inferior a 10 μm .
2. Laca para la superficie interior de los tarros conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza por, que los grupos ácidos del copolímero o de la mezcla de copolímeros en la forma dispersada en agua se presentan neutralizados al menos hasta el 20%, preferiblemente al menos hasta el 30%, pero no más del 60% .
- 20 3. Laca para la superficie interior de los tarros conforme a la reivindicación 2, que se caracteriza por, que la laca para la superficie interior de los tarros contiene como medio de neutralización en la forma dispersada en agua, amoníaco, aminas, Al o Zn metálico y/o óxidos e hidróxidos solubles en agua de los elementos Li, Na, K, Mg, Ca, Fe(II), Sn(II), para la neutralización de los grupos ácidos del copolímero o de la mezcla de copolímeros.
- 25 4. Laca para la superficie interior de los tarros conforme a la reivindicación 3, que se caracteriza por, que el medio de neutralización se elige entre el amoníaco y/o las aminas, y de entre las aminas se eligen preferiblemente la morfolina, hidracina, hidroxilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina y/o dietiletanolamina.
- 30 5. Laca para la superficie interior de los tarros conforme a una o varias de las reivindicaciones, que se caracteriza por, que el copolímero o la mezcla de copolímeros presenta una temperatura de transición vítrea no superior a 80°C, preferiblemente no superior a 60°C.
- 35 6. Laca para la superficie interior de los tarros conforme a una o varias de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por, que los alquenos alifáticos y acíclicos se eligen entre el eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno y/o 2-metilbuta-1,3-dieno, preferiblemente el eteno.
- 40 7. Laca para la superficie interior de los tarros conforme a una o varias de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por, que los ácidos carboxílicos α , β -insaturados se eligen del ácido cinámico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido acrílico y/o ácido metacrílico, preferiblemente del ácido acrílico y/o metacrílico, en particular del ácido acrílico.
- 45 8. Laca para la superficie interior de los tarros conforme a una o varias de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por, que el porcentaje en peso de los alquenos alifáticos y acíclicos en un copolímero o en la mezcla de copolímeros es de cómo mínimo un 40% en peso, preferiblemente de al menos un 60% en peso, pero no superior al 95% en peso.
- 50 9. Laca para la superficie interior de los tarros conforme a una o varias de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por, que el copolímero o la mezcla de copolímeros consta además de comonómeros, que se eligen de los ésteres de los ácidos carboxílicos α , β -insaturados, preferiblemente de los ésteres alquílicos lineales o ramificados del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con no más de 12 átomos de carbono en un radical alifático, de manera que el copolímero o la mezcla de copolímeros presenta preferiblemente un índice de acidez inferior a 100 mg KOH/g, en particular inferior a 60 mg de KOH/g.
- 55 10. Laca para la superficie interior de los tarros conforme a una o varias de las reivindicaciones anteriores, que contiene al menos un 40% en peso de agua y
- 60 a) 4-30% en peso, preferiblemente 10-20% en peso del copolímero o mezcla de copolímeros en forma dispersada,
- b) 2-20% en peso, preferiblemente 4-12% en peso, de al menos un endurecedor,

ES 2 416 466 T3

- c) No más del 5% en peso de emulgentes que se eligen entre los anfífilos no iónicos con un valor de HLB de al menos 8;
- 5 d) No más del 40% en peso, preferiblemente al menos un 5% en peso de disolventes orgánicos miscibles en agua
- e) No más del 10% en peso de sustancias auxiliares que se eligen entre reticulantes, mejorantes de fluidez, antiespumantes, catalizadores, formadores de películas, estabilizadores y/o medios de neutralización.
- 10 11. Utilización de un copolímero o de una mezcla de copolímeros de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos un ácido carboxílico α , β -insaturado en una forma dispersada en agua, donde el índice de acidez del copolímero o de la mezcla de copolímeros es al menos de 20 mg de KOH/g, pero no mayor de 200 mg de KOH/g y los grupos ácidos del copolímero o de la mezcla de copolímeros en la forma dispersada en agua se presentan neutralizados en al menos un 20%, pero no más del 70%, como componentes de las lacas, a base de agua, para el revestimiento interior de tarros o botes de aluminio o de chapa blanda.
- 15
12. Utilización de una laca para la superficie interior de los tarros conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, que se caracteriza por, que el lacado interior se aplica en un grosor de película seca de al menos 5 g/m², preferiblemente en un grosor de película seca no superior a 50 g/m² sobre la superficie interior de un bote o tarro de chapa blanda.
- 20
13. Utilización de una laca para la superficie interior de los tarros conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, que se caracteriza por, que el lacado interior se aplica en un grosor de película seca de al menos 1,5 g/m², preferiblemente en un grosor de película seca no superior a 50 g/m² sobre la superficie interior de un bote o tarro de aluminio.
- 25
14. Utilización de una laca para la superficie interior de los tarros conforme a una o ambas de las reivindicaciones 12 y 13, que se caracteriza por, que el lacado interior se aplica en un procedimiento de pulverizado.