

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 233**

51 Int. Cl.:

B65D 25/14 (2006.01)

B65D 25/34 (2006.01)

C08G 63/692 (2006.01)

C09D 133/08 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

C09D 201/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2012 E 12726958 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2714535**

54 Título: **Poliésteres fosfatados y composiciones de revestimiento que los contienen**

30 Prioridad:

23.05.2011 US 201113113130

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

17.12.2015

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US**

72 Inventor/es:

**MOUSSA, YOUSSEF y
KNOTTS, CLAUDIA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 554 233 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

Poliésteres fosfatados y composiciones de revestimiento que los contienen

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a poliésteres fosfatados y a composiciones de revestimiento que contienen dichos poliésteres. Las composiciones son útiles para revestir recipientes de diversos tipos tales como recipientes alimentarios y de bebidas.

10

Antecedentes de la invención

Para revestir las superficies de recipientes alimentarios y de bebidas se han usado una amplia variedad de revestimientos. Por ejemplo, las latas metálicas a veces se revisten usando operaciones de revestimiento de bobina o de revestimiento de lámina, es decir, un plano o una bobina o una lámina de un sustrato adecuado, por ejemplo, acero o aluminio, se reviste con una composición adecuada y se cura. A continuación se conforma el sustrato revestido en la estructura en lata o en el extremo en lata. Como alternativa, la composición de revestimiento se puede aplicar a la lata formada, por ejemplo, mediante pulverización e inmersión, y a continuación se puede curar. Los revestimientos para recipientes alimentarios y de bebidas preferentemente se tienen que poder aplicar a alta velocidad al sustrato y proporcionar las propiedades necesarias cuando se curan para rendir en un uso final exigente. Por ejemplo, el revestimiento debe ser seguro para su contacto con alimentos y debe tener una adhesión excelente al sustrato.

15

20

25

30

35

Muchas de las composiciones de revestimiento para recipientes de alimentos y bebidas se basan en resinas epoxi que son los éteres de poliglicidilo de bisfenol A. El bisfenol A en revestimientos de envase bien en forma del propio bisfenol A (BPA) o de sus derivados, tales como éteres de diglicidilo de bisfenol A (BADGE), resinas epoxi de novolaca y polioles preparados con bisfenol A y bisfenol F son problemáticos. Sin embargo, el balance de evidencias científicas disponibles hasta la fecha indica que pequeñas cantidades traza de BPA o BADGE que pudieran liberarse de los revestimientos existentes no plantean riesgos sanitarios para los seres humanos. No obstante, algunas personas perciben estos compuestos como perjudiciales para la salud humana. En consecuencia, hay un gran deseo de eliminar estos compuestos de los revestimientos para recipientes alimentarios y de bebidas. Por consiguiente, lo que se desea es una composición de revestimiento de envases para recipientes alimentarios o de bebidas que no contenga cantidades extraíbles de BPA, BADGE u otros derivados de BPA y aun así tenga propiedades excelentes tales como una adhesión excelente al sustrato.

40

El documento EP 1.964.898 desvela mezclas para el revestimiento interior de latas que comprende resinas fenólicas y poliésteres saturados, en las que los poliésteres comprenden bloques de construcción derivados de ácidos dicarboxílicos alifáticos, alcoholes dihidricos cicloalifáticos, alcoholes dihidricos alifáticos lineales o ramificados y ácidos que contienen fósforo seleccionados del grupo constituido por ácido ortofosfórico, ácidos pirofosfóricos, ácido fosforoso, y sus ésteres. Los poliésteres tienen un índice de ácido inferior a 20 mg/g y un índice de hidroxilo inferior a 30 mg/g.

Sumario de la invención

45

La presente invención proporciona una composición de revestimiento que comprende un aglutinante resinoso y hasta el 10 % en peso de un poliéster fosfatado y artículos revestidos con la composición de revestimiento.

El poliéster fosfatado comprende el producto de reacción de

50

(a) un poliéster que tiene un Mn de 2000 a 10.000, un índice de hidroxilo de 20 a 75, y un índice de ácido de 15 a 25; el poliéster que es un policondensado de:

- (i) un componente polioli que comprende una mezcla de dioles y trioles,
- (ii) un componente poliácido que comprende un ácido policarboxílico etilénicamente α,β -insaturado, y

55

(b) un ácido fosforoso.

El artículo revestido comprende:

60

- (a) un sustrato, y
- (b) un revestimiento depositado sobre el mismo a partir de la composición de revestimiento mencionada inmediatamente más arriba.

65

La composición de revestimiento se puede formular de tal forma que se encuentre esencialmente libre de bisfenol A (BPA) y sus derivados tales como diglicidiléter de bisfenol A (BADGE).

Descripción detallada

- 5 Como se usa en el presente documento, a menos que se especifique expresamente lo contrario, todos los números tales como aquellos que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes se pueden leer como si estuvieran precedidos por la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece de forma expresa. Por otra parte, cabe señalar que los términos y/o frases en plural engloban sus equivalentes en singular, y viceversa. Por ejemplo, "un" polímero, "un" reticulante, y cualquier otro componente se refiere a uno o más de estos componentes.
- 10 Cuando se haga referencia a cualquier intervalo de valores, se entiende que dichos valores incluyen todos y cada uno de los números y/o fracciones entre el mínimo y el máximo del intervalo indicado.
- 15 Como se emplea en el presente documento, el término "poliol" o sus variaciones se refieren de forma amplia a un material que tiene una media de dos o más grupos hidroxilo por molécula. El término "ácido policarboxílico" se refiere a ácidos y sus derivados funcionales, que incluyen sus derivados de anhídrido cuando existan, y ésteres de alquilo inferior que tienen 1-4 átomos de carbono.
- 20 Como se usa en el presente documento, el término "polímero" se refiere de forma amplia a prepolímeros, oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros. El término "resina" se usa indistintamente con "polímero".
- 25 Los términos "acrílico" y "acrilato" se usan indistintamente (a menos que al hacerlo se altere el significado previsto) e incluyen ácidos acrílicos, anhídridos, y sus derivados, tales como sus ésteres de alquilo C₁-C₅, ácidos acrílicos de alquilo inferior sustituidos, por ejemplo, ácidos acrílicos C₁-C₂ sustituidos, tales como ácido metacrílico, ácido etacrílico, etc., y sus ésteres de alquilo C₁-C₅, a menos que se indique claramente lo contrario. Los términos "(met)acrílico" o "(met)acrilato" están destinados a cubrir tanto las formas acrílica/acrilato como metacrílica/metacrilato del material indicado, por ejemplo, un monómero de (met)acrilato. El término "polímero acrílico" se refiere a polímeros preparados a partir de uno o más monómeros acrílicos.
- 30 Como se usa en el presente documento, "un" y "al menos uno" y "uno o más" se usan indistintamente. Así, por ejemplo, una composición de revestimiento que comprende "un" polímero se puede interpretar que significa que la composición de revestimiento incluye "uno o más" polímeros.
- 35 Como se usa en el presente documento, los pesos moleculares se determinan mediante cromatografía de permeación de gel usando un patrón de poliestireno. A menos que se indique lo contrario, los pesos moleculares se basan en el numérico medio (Mn).
- 40 El poliéster fosfatado se prepara haciendo reaccionar una resina de poliéster precursora con un ácido fosforoso. La resina de poliéster contiene tanto funcionalidades hidroxilo como funcionalidades ácido carboxílico. La resina de poliéster normalmente tiene un índice de hidroxilo de 20 a 75 mg de KOH por gramo de resina de poliéster y un índice de ácido de 15 a 20 mg de KOH por gramo de resina de poliéster; cada uno de ellos medido basado en los sólidos no volátiles.
- Las resinas de poliéster tienen pesos moleculares numérico medio (Mn) de 2000 a 10.000 g/mol.
- 45 Las resinas de poliéster adecuadas normalmente se preparan por condensación (esterificación) de acuerdo con procesos conocidos [véase, por ejemplo, Zeno Wicks, Jr., Frank N. Jones y S. Peter Pappas, Organic Coatings: Science and Technology, Vol. 1, pp. 122-132 (John Wiley & Sons: Nueva York, 1992)]. La resina de poliéster normalmente procede de una mezcla de al menos un alcohol polifuncional (poliol), en general una mezcla de dioles y trioles esterificados con un poliácido o anhídrido. El componente poliácido comprende un ácido policarboxílico o anhídrido etilénicamente α,β -insaturado.
- 50 Las resinas de poliéster normalmente se preparan a partir de una mezcla de ácido policarboxílico etilénicamente α,β -insaturado, normalmente con un ácido policarboxílico aromático y/o alifático, y un componente poliol, normalmente una mezcla de un diol y un triol. El poliol y el ácido policarboxílico se combinan en las proporciones deseadas y se hacen reaccionar químicamente usando procedimientos de esterificación convencionales (condensación) para proporcionar un poliéster que tiene grupos tanto hidroxilo como ácido carboxílico en la resina de poliéster. Normalmente se usa un triol para proporcionar un poliéster ramificado, en contraposición a uno lineal.
- 55 Ejemplos de ácidos policarboxílicos o anhídridos adecuados incluyen, pero no están limitados a, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido trimelítico, ácido tereftálico, ácido naftalendicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido succínico, ácido sebácico y sus diversas mezclas.
- 60 Cuando se usa, el ácido policarboxílico aromático y/o alifático se usa en cantidades de hasta el 70 % en peso, normalmente del 50 al 65 % en peso basado en el peso total del ácido o anhídrido policarboxílico.
- 65 Ejemplos de dioles, trioles y polioles adecuados incluyen, pero no están limitados a, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-

propanodiol, glicerol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, trimetilolpropano, trimetiletano, tripropilenglicol, neopentilglicol, pentaeritrol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, hexilenglicol, ciclohexanodimetanol, y polietilen- o polipropilen-glicol.

- 5 Como se ha mencionado anteriormente, el componente polioli es una mezcla de un diol y un triol. La relación ponderal de diol a triol normalmente oscila entre 0,5 y 10 a 1.

La relación equivalente de componente polioli a ácido policarboxílico se encuentra entre 0,9 y 1,1 a 1,0.

- 10 El ácido fosforoso que se hace reaccionar con la resina de poliéster puede ser un ácido fosfínico, un ácido fosfónico o preferentemente es ácido fosfórico. El ácido fosfórico puede estar en forma de solución acuosa, por ejemplo, una solución acuosa al 85 % en peso, o puede ser ácido fosfórico o ácido superfosfórico al 100 %. El ácido se proporciona en cantidades de 0,2-0,5 equivalentes aproximadamente de ácido fosfórico por equivalente de hidroxilo de la resina de poliéster, es decir, 0,2-0,45 grupos P-OH por grupo hidroxilo.

- 15 La reacción del ácido fosforoso con la resina de poliéster normalmente se realiza en un disolvente orgánico. El disolvente orgánico normalmente es un disolvente aromático, una cetona o un éster que tiene un punto de ebullición de 65 a 250 °C. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen metiletilcetona, metilisobutilcetona, glicol acetato de butilo y acetato de metoxipropilo. El disolvente orgánico para la reacción normalmente se encuentra presente en cantidades del 20 al 50 % en peso basado en el peso total del ácido fosforoso, la resina de poliéster y el disolvente orgánico.

- 20 Los reactivos y el disolvente orgánico normalmente se mezclan a una temperatura entre 50 °C y 95 °C, y una vez que los reactivos se ponen en contacto, la mezcla de reacción preferentemente se mantiene a una temperatura entre 90 °C y 200 °C. Normalmente la reacción se deja evolucionar durante un periodo de 45 minutos a 6 horas.

- 30 El poliéster fosfatado normalmente se usa en pequeñas cantidades, en una composición de revestimiento en la que proporciona una adhesión mejorada del revestimiento resultante al sustrato. El poliéster fosfatado normalmente se encuentra presente en la composición de revestimiento en cantidades de hasta el 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso basado en el peso de los sólidos de resina en la composición de revestimiento. Cantidades inferiores a 0,1 % en peso producen una adhesión inferior de la composición de revestimiento al sustrato mientras que cantidades superiores al 10 % en peso no proporcionan ninguna ventaja adicional.

- 35 Aparte del poliéster fosfatado, la composición de revestimiento comprende un vehículo resinoso, un disolvente orgánico e ingredientes opciones adicionales.

- 40 El vehículo resinoso preferentemente es un polímero acrílico y/o un polímero de poliéster. El polímero acrílico preferentemente es un polímero derivado de uno o más monómeros acrílicos. Por otra parte, se pueden usar mezclas de polímeros acrílicos. Monómeros preferidos son el ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, penta acrilato, acrilato de hexilo, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, penta metacrilato y metacrilato de hexilo. El polímero acrílico también puede contener grupos hidroxilo que normalmente proceden de ésteres del ácido acrílico o metacrílico sustituidos por hidroxilo. Ejemplos incluyen acrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo. El peso molecular promedio en peso (Mw) del componente de polímero acrílico preferentemente es de al menos 5000 g/mol, más preferentemente de 15.000 a 100.000 g/mol.

- 50 El polímero acrílico normalmente tiene un índice de ácido de 30 a 70, tal como de 40 a 60 mg de KOH/g; un índice de hidroxilo de 0 a 100, tal como de 0 a 70 mg de KOH/g y una temperatura de transición vítrea (Tg) de -20 a +100 °C, tal como de +20 a +70 °C.

- 55 Los polímeros de poliéster se preparan mediante procesos muy conocidos en la técnica como se ha mencionado anteriormente que comprenden la reacción de polimerización por condensación de uno o más ácidos policarboxílicos con uno o más polioles. Ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados son el ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico, ácido succínico, ácido sebáico, ácido metiltetrahidroftálico, ácido metil hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido dodecano dioico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido naftileno dicarboxílico, ácido piromelítico, ácidos grasos diméricos y/o ácido trimelítico.

- 60 El componente polioli, por ejemplo, está seleccionado entre dioles y trioles. Ejemplos de polioles adecuados incluyen etilenglicol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexano dimetanol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano y glicerol. El polímero de poliéster preferentemente tiene un peso molecular numérico medio entre 1000 y 20.000 g/mol.

- 65 Los polímeros de poliéster normalmente tienen un índice de acidez de entre 0 y 20, tal como de 0 a 5 mg de KOH/g, un índice de hidroxilo de entre 50 y 200, tal como de 70 a 150 mg de KOH/g, una temperatura de transición vítrea (Tg) de entre -20 °C y + 50 °C, tal como -10°C y + 40 °C.

- En el vehículo resinoso normalmente hay presentes agentes de curado, que son reactivos con los polímeros acrílicos y de poliéster. Agentes de curado adecuados son fenoplastos o resinas de fenol-formaldehído y resinas aminoplásticas o de triazina-formaldehído. Las resinas de fenol-formaldehído preferentemente son de tipo resol. Ejemplos de fenoles adecuados son el propio fenol, butilfenol, xilenol y cresol. Con frecuencia se usan resinas de formaldehído-cresol, de los tipos normalmente eterificados con butanol. Para la química en la preparación de resinas fenólicas, se hace referencia a "The Chemistry and Application of Phenolic Resins or Phenoplasts", Vol. V, Parte I, editado por el Dr. Oldring; John Wiley & Sons/Cita Technology Limited, Londres, 1997. Ejemplos de resinas fenólicas disponibles en el mercado son PHENODUR® PR285 y BR612 y las resinas vendidas bajo la marca comercial BAKELITE®, normalmente BAKELITE 6581 LB.
- Ejemplos de resinas aminoplásticas son aquellas que se forman por reacción de una triazina tal como melamina o benzoguanamina con formaldehído. Preferentemente, estos condensados normalmente están eterificados con metanol, etanol, butanol, incluyendo sus mezclas. Para la preparación química y el uso de resinas aminoplásticas, consulte "The Chemistry and Applications of Amino Crosslinking Agents or Aminoplast", Vol. V, Parte II, página 21 y siguientes, editado por el Dr. Oldring.; John Wiley & Sons/Cita Technology Limited, Londres, 1998. Estas resinas están disponibles en el mercado bajo la marca comercial MAPRENAL® tales como Maprenal MF980 y bajo la marca comercial CYMEL® tales como CYMEL 303 y CYMEL 1128, disponible en Cytec Industries.
- Normalmente, el polímero acrílico y/o el polímero de poliéster se usan en cantidades del 40 al 90, preferentemente del 30 al 70 por ciento en peso, y el agente reticulante está presente en cantidades del 5 al 50, preferentemente del 20 al 40 por ciento en peso, con los porcentajes en peso basados en el peso de sólidos totales de resina en la composición de revestimiento.
- En la composición de revestimiento se pueden incluir ingredientes opcionales. Normalmente, la composición de revestimiento contendrá un diluyente, tal como agua, o un disolvente orgánico o una mezcla de agua y disolvente orgánico para disolver o dispersar el aglutinante resinoso y el poliéster fosfatado. El disolvente orgánico se selecciona para que tenga una volatilidad suficiente para que se evapore esencialmente por completo de la composición de revestimiento durante el proceso de curado, tal como durante el calentamiento de 175-205 °C durante 5 a 15 minutos aproximadamente. Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son hidrocarburos alifáticos tales como alcoholes minerales y nafta VM&P de alto punto de inflamación; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y nafta disolvente 100, 150, 200 y similares; alcoholes, por ejemplo, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol y similares; cetonas tales como acetona, ciclohexanona, metil isobutil cetona y similares; ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo, y similares; glicoles tales como butilglicol, éteres de glicol tales como metoxipropanol y monometil éter de etilenglicol y monobutil éter de etilenglicol y similares. También se pueden usar mezclas de diversos disolventes orgánicos. Para las composiciones acuosas, el vehículo resinoso normalmente tiene grupos ácidos, tales como polímeros acrílicos funcionales ácidos, que están al menos parcialmente neutralizados con una amina para ayudar en la dispersión o la disolución en el medio acuoso. Cuando están presentes, los diluyentes se usan en las composiciones de revestimiento en cantidades del 20 al 83, preferentemente del 30 al 70 por ciento en peso basado en el peso total de la composición de revestimiento.
- En las composiciones de revestimiento se pueden incluir resinas adyuvantes tales como polioles de poliéter y polioles de poliuretano para maximizar ciertas propiedades del revestimiento resultante. Cuando están presentes, las resinas adyuvantes se usan en cantidades de hasta el 50, normalmente del 2-50 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina de la composición de revestimiento.
- Otro ingrediente opcional que normalmente está presente en la composición de revestimiento es un catalizador para incrementar la velocidad de curado o de reticulación de las composiciones de revestimiento. Generalmente, se puede usar un catalizador ácido y normalmente está presente en cantidades del 0,05 al 5 por ciento en peso. Ejemplos de catalizadores adecuados son el ácido dodecibencenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido paratoluenosulfónico, ácido dinonilnaftalenodisulfónico y ácido fenilfosfónico. Se ha comprobado que la cantidad de catalizador ácido en las composiciones de revestimiento de la invención no es tan grande como cabría esperar normalmente debido a la presencia del poliéster fosfatado. El producto de reacción es ácido y se ha comprobado que contribuye al curado de la composición de revestimiento.
- Otro ingrediente opcional útil es un lubricante, por ejemplo, una cera que facilita la fabricación de cierres metálicos para conferir lubricidad a las láminas del sustrato metálico revestido. Los lubricantes preferidos incluyen, por ejemplo, cera de carnauba y lubricantes de tipo polietileno. Si se usa, el lubricante preferentemente está presente en las composiciones de revestimiento en al menos el 0,1 por ciento en peso basado en el peso de sólidos de resina en la composición de revestimiento.
- Otro ingrediente opcional útil es un pigmento tal como dióxido de titanio. Si se usa, el pigmento está presente en las composiciones de revestimiento en cantidades no superiores al 70 por ciento en peso, preferentemente no superiores al 40 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos en la composición de revestimiento.
- Opcionalmente se pueden añadir tensioactivos a la composición de revestimiento para ayudar a la fluidez y humectación del sustrato. Ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen, pero no están limitados a, poliéter de nonil

fenol y sus sales. Si se usa, el agente tensioactivo está presente en cantidades de al menos el 0,01 por ciento y no superiores al 10 por ciento basado en el peso de sólidos de resina en la composición de revestimiento.

5 En ciertas realizaciones, las composiciones usadas en la práctica de la invención están esencialmente libres, pueden estar esencialmente libres y pueden estar completamente libres de bisfenol A y sus derivados o de sus residuos, incluyendo bisfenol A ("BPA") y diglicidil éter de bisfenol A ("BADGE"). Dichas composiciones a veces se denominan "BPA no intencionado" porque el BPA, incluyendo sus derivados o residuos no se añaden intencionadamente pero pueden estar presentes en cantidades traza inevitables debido a la contaminación del medio ambiente. Las composiciones también pueden estar sustancialmente libres y pueden estar esencialmente
10 libres y pueden estar completamente libres de bisfenol F y sus derivados o residuos, incluyendo bisfenol F y diglicidil éter de bisfenol F ("BPFGE"). El término "sustancialmente libre" tal como se utiliza en este contexto significa que las composiciones contienen menos de 1000 partes por millón (ppm), "esencialmente libre" significa menos de 100 ppm y "completamente libre" significa menos de 20 partes por billón (ppb) de cualquiera de los derivados de los compuestos o sus residuos mencionados anteriormente.

15 Las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden aplicar a recipientes de todo tipo y están particularmente bien adaptadas para su uso en latas de alimentos y bebidas (por ejemplo, latas de dos piezas, latas de tres piezas, etc.). Además de los recipientes de alimentos y bebidas, las composiciones de revestimiento se pueden aplicar a recipientes para aplicaciones en aerosol, tales como desodorantes y pulverizadores para el cabello.

20 Las latas de dos piezas se fabrican uniendo el cuerpo de una lata (normalmente un cuerpo metálico estirado) con el extremo de una lata (normalmente un extremo metálico estirado). Los revestimientos de la presente invención son adecuados para su uso en situaciones de contacto con alimentos o bebidas y se pueden usar en el interior o en el exterior de dichas latas. Son adecuados para revestimientos aplicados por pulverización, revestimientos líquidos, revestimientos de lavado, revestimientos de lámina, revestimientos sobre barnices y revestimientos de junta lateral.

25 Revestimiento por pulverización incluye la introducción de la composición de revestimiento en el interior de un recipiente de envasado preformado. Recipientes de envasado preformados típicos adecuados para el revestimiento por pulverización incluyen latas de comida, cerveza y recipientes para bebidas, y similares. La pulverización preferentemente usa una boquilla de pulverización capaz de revestir uniformemente el interior del recipiente de envasado preformado. A continuación, el recipiente preformado pulverizado se somete a calor para separar los disolventes residuales y endurecer el revestimiento.

30 Como revestimiento se describe un revestimiento de bobina, normalmente mediante aplicación de revestimiento con rodillo, de una bobina continua compuesta de un metal (por ejemplo, acero o aluminio). Una vez revestida, la bobina de revestimiento se somete a un ciclo corto de curado térmico, ultravioleta, y/o electromagnético, para el endurecimiento (por ejemplo, secado y curado) del revestimiento. Los revestimientos de bobinas proporcionan sustratos de metal revestido (por ejemplo, acero y/o aluminio) que se pueden fabricar en artículos conformados, tales como latas de alimentos de dos piezas estiradas, latas de alimentos de tres piezas, extremos de latas de comida, latas estiradas y planchadas, extremos de latas de bebidas, y similares.

35 En el mercado se ha descrito un revestimiento de lavado como revestimiento exterior de las latas de dos piezas estiradas y planchadas ("D&I") con una fina capa de revestimiento protector. El exterior de estas latas D&I está "revestido por lavado" pasando las latas D&I preformadas de dos piezas bajo una cortina de una composición de revestimiento. Las latas se invierten, es decir, el extremo abierto de la lata se encuentra "hacia abajo" cuando pasa a través de la cortina. Esta cortina de la composición de revestimiento adopta el aspecto de una "cascada". Una vez que estas latas pasan bajo esta cortina de la composición de revestimiento, el material de revestimiento líquido reviste eficazmente el exterior de cada lata. El revestimiento en exceso se elimina con el uso de una "cuchilla de aire". Una vez se aplica la cantidad deseada de revestimiento al exterior de cada lata, cada lata se pasa a través de un horno de curado térmico, ultravioleta, y/o electromagnético para endurecer (por ejemplo, secar y curar) el revestimiento. El tiempo de residencia de la lata revestida dentro de los confines del horno de curado normalmente es de 1 minuto a 5 minutos. La temperatura de curado dentro de este horno normalmente oscilará entre 150 °C y 220 °C.

45 Se describe un revestimiento de láminas como revestimiento de piezas separadas de diferentes materiales (por ejemplo, acero o aluminio) que se han cortado previamente en "láminas" cuadradas o rectangulares. Las dimensiones típicas de estas láminas son de un metro cuadrado aproximadamente. Una vez revestida, cada lámina se cura. Una vez endurecidas (por ejemplo, secadas y curadas), las láminas del sustrato revestido se recogen y se preparan para su posterior fabricación. Los revestimientos de lámina proporcionan un sustrato metálico revestido (por ejemplo, acero o aluminio) que se puede fabricar con éxito en artículos conformados, tales como latas de comida estiradas de dos piezas, latas de comida de tres piezas, extremos de latas de comida, latas estiradas y planchadas, extremos de latas de bebida, y similares.

50 Se describe un revestimiento de junta lateral como la aplicación por pulverización de un revestimiento líquido sobre la zona soldada de latas de comida de tres piezas conformadas. Cuando se están preparando latas de comida de tres piezas, se forma una pieza rectangular de sustrato revestido en un cilindro. La formación del cilindro se vuelve

- permanente debido a la soldadura de cada lateral del rectángulo mediante soldadura térmica. Una vez soldada, cada lata normalmente requiere una capa de revestimiento líquido, que protege la "soldadura" expuesta al producto alimenticio contenido de la posterior corrosión u otros efectos. Los revestimientos líquidos que desempeñan este papel se denominan "bandas de junta lateral". Las bandas de junta lateral típicas se aplican por pulverización y se curan rápidamente mediante calor residual procedente de la operación de soldadura además de un pequeño horno térmico, ultravioleta y/o electromagnético.

Ejemplos

- Los siguientes ejemplos se ofrecen para ayudar en la comprensión de la presente invención y no se deben interpretar como limitantes del ámbito de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

Ejemplo A

Poliéster fosfatado

Se preparó una resina de poliéster fosfatado a partir de la siguiente mezcla de ingredientes:

| Ingrediente | Partes en peso |
|--|----------------|
| 2-metil-1,3-propanodiol | 19,90 |
| Trimetilolpropano | 3,01 |
| Ácido isoftálico | 14,35 |
| Óxido de dibutilestaño (catalizador) | 0,06 |
| Anhídrido maleico | 8,35 |
| Anhídrido ftálico | 7,30 |
| Aromatic 100 ¹ | 7,79 |
| Ácido fosfórico (85 % de disolventes) | 1,11 |
| Agua | 0,08 |
| 2-Butoxietanol | 4,26 |
| Monobutil éter de dietilenglicol | 33,80 |
| ¹ Disolvente Aromatic de Exxon Mobile | |

- Los dos primeros ingredientes se cargaron en un recipiente de reacción equipado con un agitador, una manta de nitrógeno y una instalación de destilación y se calienta a 50 °C. Una vez que se alcanza la temperatura, a continuación se añaden los siguientes cuatro ingredientes al recipiente y se calienta lentamente hasta destilación. La mezcla se esterifica en atmósfera de nitrógeno durante un periodo de aproximadamente doce (12) horas a una temperatura comprendida entre 180 °C y 240 °C.

- Quando el índice de ácido de la mezcla baja hasta 13,00 mg de KOH/g, la mezcla se enfría a 160 °C y a continuación se incorpora el disolvente Aromatic 100 (es decir, una mezcla disolvente de hidrocarburo aromático disponible en el mercado en Exxon Mobil) para la destilación azeotrópica de agua desprendida como subproducto condensado. A continuación, se añaden el ácido fosfórico y el agua y se prosigue con la destilación azeotrópica de agua hasta que el índice de ácido de la mezcla cae por debajo de 20 mg de KOH/g. A continuación, la resina de poliéster fosfatado resultante se disuelve en 2-butoxietanol y monometiléter de dietilenglicol para producir una composición que tenía un 50 por ciento en peso de sólidos.

- El peso molecular numérico medio del poliéster fosfatado resultante era 4500, el índice de ácido era 20 y el índice de hidroxilo era 45.

Ejemplo B (comparativo)

- Producto de reacción de ácido fosfórico y diglicidil éter de bisfenol A

- Se añaden al matraz 11,01 g de ácido ortofosfórico al 85 por ciento y 14,24 g de butanol. La mezcla se calienta a 230 °F (110 °C) en una manta inerte en nitrógeno. Cuando se alcanza la temperatura, la manta de nitrógeno se apaga y se introduce una premezcla de 45,64 g de diglicidil éter de bisfenol A (0,286 equivalentes de ácido fosfórico por equivalente de epoxi) y 22,53 g de butanol durante un periodo de 2 horas y 10 minutos. La temperatura del lote se mantiene por debajo de 245 °F. (118 °C) durante la adición. Después de finalizar la alimentación, se añaden 2,18 g de butanol al matraz y la temperatura se reduce a 219 °F. (104 °C) y se mantiene durante 2 horas más. Se añaden 2,76 g más de butanol al matraz y el producto de reacción resultante tenía un contenido de sólidos de resina del 55,92 por ciento en peso.

Ejemplos 1-3

5 Se preparan una serie de composiciones de revestimiento de recipientes a base de aglutinante que comprenden un poliol de poliéster y agentes de curado de aminoplasto y fenolplasto. Una composición (Ejemplo 1) contenía un promotor de la adhesión de poliéster fosfatado, una segunda composición (Ejemplo 2) contenía el promotor de la adhesión de diglicidiléter de bisfenol A (BADGE) y la tercera composición (Ejemplo 3, control) no contenía promotor de la adhesión.

10 Los ingredientes se añadieron a un recipiente con agitación suave para formar barnices claros. Cada uno de los barnices se estiró sobre paneles de aluminio tratados con zinc que se cocieron en un horno eléctrico de tiro forzado para dar una temperatura máxima del metal de 450 °F (232 °C). Los revestimientos curados se evaluaron a continuación para la adherencia y la veladura. Los resultados se presentan en la Tabla I a continuación.

Tabla I

| Ejemplo Nº | Peso de revestimiento ¹ | Frotamientos dobles con MEK ² | Propiedades de revestimiento | | | | | | | |
|-----------------|------------------------------------|--|---|-----------------------|--|----------|---|----------|--|----------|
| | | | 15 min de ebullición en Dowfax ³ | | 30 min de ebullición en ácido acético ⁴ | | 30 minutos a 121 °C (250 °F) Retort ⁵ : Agua desionizada | | 30 minutos a 121 °C (250 °F) Retort ⁵ : Agua pH=9 | |
| | | | Veladura ⁶ | Adhesión ⁷ | Veladura | Adhesión | Veladura | Adhesión | Veladura | Adhesión |
| 1 | 7,05 | 94 | 4 | 100% | 4 (micro-burbujas) | 100% | 8 | 100% | 6 | 100% |
| 2 (comparativo) | 7,05 | 40 | 3 | 100% | 7 | 100% | 3 | 5% | 1 | 80% |
| 3 (control) | 7,05 | 30 | 4 | 100% | 3 | 30% | 6 | 100% | 6 | 100% |

1 peso del revestimiento en miligramos por pulgada cuadrada.
 2 Una almohadilla de algodón impregnada con metil etil cetona (MEK) se pasa adelante y atrás a una presión constante sobre el revestimiento hasta que el revestimiento queda gravemente dañado. Después de 100 frotamientos dobles, se dio por terminada la prueba.
 3 Prueba detergente de Dowfax: La prueba de "Dowfax" está diseñada para medir la resistencia de un revestimiento a una solución detergente en ebullición. La solución se prepara mezclando 5 ml de Dowfax 2A1 (producto de Dow Chemical) en 3000 ml de agua desionizada. Los sustratos revestidos se sumergen en la solución de Dowfax en ebullición durante 15 minutos. Los sustratos se enjuagan y se enfrían en agua desionizada, se secan y a continuación se someten ensayo y se clasifica para la veladura y la adhesión.
 4 Tres (3) por ciento en peso de ácido acético en agua.
 5 Proceso o resistencia de Retort: Esta es una medida de la integridad del revestimiento del sustrato revestido después de la exposición a calor y presión con un líquido como agua. Para la presente evaluación, los sustratos revestidos se sumergieron en agua desionizada o en agua a un pH de 9 y se sometieron a calor de 121 °C (250 °F) y una presión de 1,05 kg/cm durante un periodo de 30 minutos. A continuación los sustratos se secan y se someten a ensayo para la adhesión y la veladura.
 6 Resistencia de la veladura: La resistencia de la veladura mide la capacidad de un revestimiento para resistir el ataque de diversas soluciones. Normalmente, la veladura se mide por la cantidad de agua absorbida en una película revestida. Cuando la película absorbe el agua, por lo general se vuelve turbia o se ve blanco. La veladura se mide visualmente utilizando una escala de 0 a 10, en la que una calificación de "10" indica que no hay veladura y una calificación de "0" indica blanqueamiento completo de la película.
 7 Adhesión: Se lleva a cabo el ensayo de adhesión para evaluar si el revestimiento se adhiere al sustrato revestido. El ensayo de adhesión se realiza de acuerdo con la norma ASTM D3359-Método de Ensayo B, usando cinta Scotch 610, disponible en 3M Company de Saint Paul, Minnesota. La adhesión en general se califica en una escala de 0 a 100, en la que una calificación de "100" indica que no hay pérdida de adhesión y una calificación de "90" indica que el 90% del revestimiento permanece adherido.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento que comprende:
- 5 (a) un aglutinante resinoso,
 (b) hasta el 10 por ciento en peso de un poliéster fosfatado que comprende un producto de reacción que comprende:
- 10 (i) un poliéster que tiene un peso molecular numérico medio (Mn) de 2000 a 10.000, un índice de hidroxilo de 20 a 75 mg de KOH por gramo de poliéster y un índice de ácido de 15 a 25 mg de KOH por gramo de poliéster, comprendiendo el poliéster un policondensado de:
- 15 (A) un componente poliol que comprende una mezcla de dioles y trioles,
 (B) un componente poliácido que comprende un ácido policarboxílico etilénicamente α,β -insaturado, y
- (ii) un ácido fosforoso.
2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 en la que el componente poliol comprende un poliol alifático opcionalmente con ramificaciones alquilo, y en el que el triol preferentemente comprende trimetilolpropano.
- 20 3. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 en la que el componente poliácido comprende una mezcla de un ácido policarboxílico alifático y/o aromático y un ácido policarboxílico etilénicamente α,β -insaturado.
4. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 en la que el ácido policarboxílico etilénicamente α,β -insaturado comprende ácido maleico.
- 25 5. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 en la que el ácido fosforoso comprende ácido fosfórico.
6. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 en la que el ácido fosforoso se usa en una cantidad de 0,2 a 0,5 equivalentes por equivalente de hidroxilo, es decir, de 0,2 a 0,5 P-OH por cada hidroxilo.
- 30 7. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 en la que el aglutinante resinoso comprende un polímero acrílico y/o un polímero de poliéster.
8. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 que además comprende un agente de reticulación, que preferentemente comprende un aminoplasto y/o un fenolplasto.
- 35 9. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 en la que el aglutinante resinoso está presente en cantidades del 40 al 90 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina en la composición de revestimiento.
- 40 10. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 que además comprende un agente de reticulación que está presente en cantidades del 5 al 50 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina en la composición de revestimiento.
- 45 11. Un artículo revestido que comprende:
- (a) un sustrato, y
 (b) un revestimiento depositado sobre el mismo a partir de la composición de revestimiento de la reivindicación 1.
- 50 12. El artículo revestido de la reivindicación 11, en el que el sustrato es un recipiente, preferentemente un recipiente para alimentos o bebidas.
- 55 13. El artículo revestido de la reivindicación 11, en el que el sustrato es una lata, en donde la composición de revestimiento preferentemente se deposita sobre las paredes exteriores de la lata.
14. El artículo revestido de la reivindicación 11, en el que el sustrato es un extremo de lata.
- 60 15. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, que está sustancialmente libre de bisfenol A y sus derivados, es decir, contiene menos de 1000 ppm de cualquiera de estos compuestos o sus derivados, y preferentemente está completamente libre de bisfenol A y sus derivados, es decir, preferentemente contiene menos de 20 ppb de cualquiera de estos compuestos o sus derivados.