

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 069**

51 Int. Cl.:

C08G 63/54 (2006.01)

C09D 167/06 (2006.01)

C08G 63/692 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2014 PCT/US2014/042882**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14205043**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2014 E 14739617 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 3010953**

54 Título: **Composiciones para el revestimiento de envases**

30 Prioridad:

21.06.2013 US 201313923404

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

15.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SENEKER, CARL;
WILLIAMSON, JESSICA M.;
KNOTTS, CLAUDIA y
MOUSSA, YOUSSEF**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 642 069 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

Composiciones para el revestimiento de envases

5 Referencia cruzada con solicitudes relacionadas

Esta solicitud es una continuación en parte de la Solicitud N.º de serie 13/113.130, presentada el 23 de mayo de 2011.

10 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones para revestimiento de envases a base de resinas de poliéster.

15 Antecedentes de la invención

Se han utilizado una amplia variedad de revestimientos para revestir las superficies de envases para alimentos y bebidas. Por ejemplo, las latas metálicas se revisten algunas veces utilizando operaciones de revestimiento en rollo o de revestimiento en láminas, es decir se reviste un rollo o una lámina de acero o aluminio con una composición adecuada y se cura. Después, el sustrato revestido se conforma en el cuerpo de la lata o en el extremo de la lata. En otra alternativa, la composición de revestimiento puede aplicarse, por ejemplo, pulverizando y sumergiendo la lata formada y después curándose. Los revestimientos para envases de alimentos y bebidas preferiblemente deben tener capacidad para aplicarse a alta velocidad al sustrato y proporcionar las propiedades necesarias al curarse para ejercer su función en un ambiente de uso final exigente. Por ejemplo, el revestimiento debe ser seguro para el contacto con alimentos y tener una excelente adhesión al sustrato.

Muchas de las composiciones de revestimiento para envases de alimentos y bebidas se basan en resinas epoxi que son los poliglicidil éteres de bisfenol A. El bisfenol A en revestimientos para envases, ya sea como el propio bisfenol A (BPA) o sus derivados, tales como diglicidil éteres de bisfenol A (BADGE), resinas epoxi novolac y polioles preparados con bisfenol A y bisfenol F son problemáticos. Aunque, el resto de los datos científicos disponibles hasta la fecha indican que las pequeñas cantidades traza de BPA o BADGE que pudieran liberarse de los revestimientos existentes no suponen un riesgo para la salud en humanos. Sin embargo, estos compuestos se perciben por algunos como nocivos para la salud humana. Consecuentemente, existe un fuerte deseo de eliminar estos compuestos de los revestimientos para envases de alimentos y bebidas. Por consiguiente, son deseables composiciones de revestimiento para envases de alimentos y bebidas que no contengan cantidades extraíbles de BPA, BADGE u otros derivados de BPA y que sigan conservando propiedades comercialmente aceptables.

Los poliésteres con grupos funcionales hidroxilo curables con agentes de curado de aminoplasto o fenoloplasto, tales como los dados a conocer en la patente EP 1 964 898 proporcionan composiciones adecuadas para el revestimiento de envases. Sin embargo, tales composiciones pueden exhibir baja estabilidad hidrolítica cuando se almacenan en condiciones con un alto nivel de humedad, limitando así su aplicabilidad comercial. Sería deseable formular una composición para revestimiento de envases con un aglutinante de resina de poliéster que tenga estabilidad hidrolítica mejorada cuando se almacena en condiciones con un alto nivel de humedad.

45 Sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición de revestimiento para su aplicación a la superficie de un envase para alimentos o bebidas o a una porción del mismo, que comprende:

(A) de 70 a 90 por ciento en peso de una resina de poliéster con grupos hidroxilo funcionales preparada a partir de:

- (i) de 0,1 a 8 por ciento en moles de un ácido dicarboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado que contiene de 4 a 5 átomos de carbono,
 - (ii) de 10 a 30 por ciento en moles de ácido naftalen-dicarboxílico incluyendo sus ésteres de alquilo inferior,
 - (iii) de 10 a 30 por ciento en moles de un ácido dicarboxílico aromático diferente a (ii),
 - (iv) de 40 a 60 por ciento en moles de un diol alifático que contiene grupos alquilo ramificados y
 - (v) de 0,2 a 4 por ciento en moles de un triol,
- estando basados los porcentajes en moles en los moles totales de (i)- (v),

(B) de 5 a 25 por ciento en peso de un agente de curado de tipo aminoplasto,

estando basados los porcentajes en peso de (A) y (B) en el peso de los sólidos de la resina en la composición de revestimiento.

La composición de revestimiento puede contener de 0, 1 a 20, tal como de 0,8 a 12, por ejemplo de 3 a 12 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de la resina de un poliéster fosfatado para optimizar las propiedades tales

como la adhesión del revestimiento resultante.

Las composiciones de la invención tienen una estabilidad hidrolítica mejorada cuando se almacenan en condiciones con un alto nivel de humedad.

5

Descripción detallada

Hay que señalar que los términos y/o las frases en plural abarcan sus equivalentes en singular y viceversa. Por ejemplo, "un" polímero, "un" reticulante y cualquier otro componente se refieren a uno o más de estos componentes.

10

Cuando se hace referencia a cualquier intervalo numérico de valores, se entiende que tales intervalos incluyen todos y cada uno de los números y/o fracciones entre el intervalo mínimo y máximo expresados.

15

Como se emplea en la presente memoria, el término "poliol" o variaciones del mismo se refiere ampliamente a un material que tiene un promedio de dos o más grupos hidroxilo por molécula. La expresión "ácido policarboxílico" se refiere a ácidos y derivados funcionales de los mismos, incluyendo derivados de anhídrido cuando existen y ésteres de alquilo inferior que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

20

Como se utiliza en la presente memoria, el término "polímero" se refiere ampliamente a prepolímeros, oligómeros y tanto a homopolímeros como a copolímeros. El término "resina" se utiliza de manera intercambiable con "polímero".

25

Como se utilizan en la presente memoria, "uno(una)" y "el (la) al menos uno(una)" y "uno(una) o más" se utilizan de manera intercambiable. Por tanto, por ejemplo, puede interpretarse que una composición de revestimiento que comprende "un" polímero significa que la composición incluye "uno o más" polímeros.

30

Como se utilizan en la presente memoria, los pesos moleculares se determinan por medio de cromatografía de permeación en gel utilizando un patrón de poliestireno. A menos que se indiquen de otra manera, los pesos moleculares están basados en el promedio en número (Mn).

35

Las resinas de poliéster adecuadas en la práctica de la invención pueden tener pesos moleculares promedio en número (Mn) de 9.000 a 16.000, tales como de 10.000 a 15.000 g/mol. Los pesos moleculares menores de 9.000 dan como resultado revestimientos con resistencia deficiente a la humedad a altas temperaturas, mientras los pesos moleculares superiores a 16.000 son difíciles de preparar en los reactores de tamaño comercial convencionales. La resina de poliéster útil en la práctica de la invención tiene grupos hidroxilo funcionales, aunque el índice de hidroxilo es generalmente menor de 15, tal como de 0,5 a 12 miligramos de KOH por gramos de sólidos de la resina de poliéster debido a su alto peso molecular.

40

Las resinas de poliéster adecuadas se preparan generalmente mediante condensación (esterificación) de acuerdo con procesos conocidos [ver, 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: New York, 1992)]. La resina de poliéster se prepara a partir de:

45

- (i) de 1 a 8 por ciento en moles de un ácido dicarboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado que contiene de 4 a 5 átomos de carbono,
- (ii) de 10 a 30 por ciento en moles de ácido naftalen-dicarboxílico incluyendo sus ésteres de alquilo inferior,
- (iii) de 10 a 30 por ciento en moles de un ácido dicarboxílico aromático diferente a (ii),
- (iv) de 40 a 60 por ciento en moles de un diol alifático que contiene grupos alquilo ramificados, y
- (v) de 0,2 a 4 por ciento en moles de un triol,

50

estando basados los porcentajes en moles en los moles totales de (i)-(v).

55

Entre los ácidos dicarboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados que pueden utilizarse se encuentran el ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico y ácido citrónico. La presencia de ácidos dicarboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados, particularmente ácido maleico, da como resultado revestimientos con una respuesta mejorada al curado como se evidencia por la resistencia a la empañadura. Cantidades menores de 1 mol por ciento no muestran una respuesta mejorada al curado suficiente; mientras que cantidades superiores a 8 por ciento en moles dan como resultado películas blandas que no resistirán las altas temperaturas del proceso de fabricación de la lata y del extremo de la lata.

60

Los ácidos naftalen-dicarboxílicos, particularmente su dimetil éster, son esenciales para la estabilidad hidrolítica cuando las composiciones de revestimiento se almacenan en condiciones con un alto nivel de humedad. Cantidades menores de 10 por ciento en moles dan como resultado una resistencia insuficiente a condiciones de humedad a altas temperaturas; mientras que cantidades mayores de 30 por ciento en moles dan como resultado poliésteres cristalinos que proporcionan películas manchadas con propiedades inferiores.

65

Ejemplos de los diferentes ácidos dicarboxílicos aromáticos son el ácido isoftálico y el ácido tereftálico. Estos ácidos

dicarboxílicos en las cantidades especificadas reducen la tendencia del poliéster a cristalizarse.

Ejemplos de dioles alifáticos que contienen ramificación alquilo son 2-metil-1,3-propanodiol y 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol. Estos dioles en las cantidades especificadas reducen la tendencia del poliéster a cristalizar.

5 Ejemplos de trioles son trimetilolpropano y trimetiloetano. La presencia de trioles en las cantidades especificadas proporciona una mejor resistencia química y la mezcla correcta de dureza y flexibilidad en el revestimiento curado necesaria en el proceso de fabricación de la lata.

10 Opcionalmente, la resina de poliéster puede prepararse con hasta 15 por ciento en moles de un ácido dicarboxílico alifático saturado que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, tal como el ácido adípico y el ácido sebácico. Otros reactantes opcionales son hasta 5 por ciento en moles de un diol cicloalifático, tal como ciclohexano dimetanol y hasta 15 por ciento en moles de un diol lineal, tal como etilenglicol y 1,4-butanodiol.

15 La resina de poliéster está presente en la composición de revestimiento en cantidades de 70 a 90, tal como de 80 a 90 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de la resina en la composición de revestimiento.

El agente de curado para el poliéster con grupos hidroxilo funcionales es una resina de aminoplasto. Algunas veces se utilizan resinas de fenoplasto para mejorar la adhesión, especialmente sobre aluminio tratado con Zr.

20 Ejemplos de resinas de aminoplasto son aquellas que se forman haciendo reaccionar una triazina tal como melanina o benzoguanamina con formaldehído. Preferiblemente, estos condensados se eterifican generalmente con metanol, etanol, butanol incluyendo mezclas de los mismos. Para la preparación química y el uso de resinas de aminoplasto, ver "The Chemistry and Applications of Amino Crosslinking Agents or Aminoplast". Vol. V, Parte II, página 21 y sig. editado por Dr. Oldring; John Wiley & Sons/Cita Technology Limited, London, 1998. Estas resinas están comercializadas con la marca comercial MAPRENAL[®] tal como MAPRENAL MF980 y con la marca comercial CYMEL[®] tal como CYMEL 303 y CYMEL 1128, disponibles de Cytec Industries.

30 Generalmente, el aminoplasto está presente en cantidades de 5 a 25, tal como de 10 a 20 por ciento en peso, estando basados los porcentajes en peso en el peso de los sólidos totales de la resina en la composición de revestimiento. Cantidades menores de 5 % proporcionan un curado insuficiente mientras que cantidades mayores de 25 % proporcionan revestimientos demasiado frágiles y que pueden volatilizarse en el horno de curado.

35 Generalmente, la composición de revestimiento contendrá preferiblemente un diluyente, tal como un disolvente orgánico, para disolver o dispersar los materiales resinosos. Se selecciona un disolvente orgánico que tenga la volatilidad suficiente para evaporarse básicamente en su totalidad de la composición de revestimiento durante el proceso de curado tal como durante un curado en rollo en el cual el metal se calienta a una temperatura pico del metal de 205-255 °C durante aproximadamente 5 a 30 segundos. Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son los hidrocarburos alifáticos tales como aguarrás y VMP nafta de alta temperatura de inflamación; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y disolvente nafta 100, 150, 200 y similares; alcoholes, por ejemplo, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol y similares; cetonas tales como acetona, ciclohexanona, metilisobutil cetona y similares; ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo, y similares; glicoles tales como butil glicol, éteres de glicol tales como metoxipropanol y monometil éter de etilenglicol y monobutil éter de etilenglicol y similares. También pueden utilizarse mezclas de varios disolventes orgánicos. Cuando están presentes, los diluyentes se utilizan en las composiciones de revestimiento en cantidades de aproximadamente 55 a 85, tal como de 65 a 75 por ciento en peso basado en el peso total de la composición de revestimiento.

50 Generalmente se incluye el poliéster fosfatado en la composición de revestimiento y mejora la adhesión de la composición de revestimiento al sustrato. El poliéster fosfatado puede prepararse haciendo reaccionar una resina de poliéster precursora con un ácido fosforoso. Los poliésteres fosfatados adecuados se describen en la Solicitud en trámite junto con la presente N.º de Serie 13/113.130 presentada el 23 de mayo de 2011.

55 La resina de poliéster precursora tiene generalmente un índice de hidroxilo de 20 a 75 mg de KOH por gramo de resina de poliéster y un valor ácido de 15 a 20 mg de KOH por gramo de resina de poliéster; medidos cada uno basándose en los sólidos no volátiles.

Las resinas de poliéster tienen pesos moleculares promedio en número (Mn) de 2.000 a 5.000 g/mol.

60 Las resinas de poliéster adecuadas se preparan generalmente como se ha descrito anteriormente, es decir, mediante condensación (esterificación) de acuerdo con procesos conocidos. La resina de poliéster se deriva comúnmente de una mezcla de al menos un alcohol polifuncional (poliol), generalmente una mezcla de dioles y trioles esterificados con un poliácido. El componente poliácido comprende un ácido o anhídrido policarboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado.

65 Las resinas de poliéster se preparan generalmente a partir de una mezcla del ácido policarboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado, comúnmente con un ácido policarboxílico aromático y/o alifático y un componente polioli,

generalmente 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 utilizando procedimientos convencionales de esterificación (condensación) para proporcionar un poliéster que tiene en la resina de poliéster tanto grupos hidroxilo como ácido carboxílico. Generalmente se utiliza un triol para proporcionar un poliéster ramificado, en contraste con uno lineal.

Ejemplos de ácidos o anhídridos policarboxílicos incluyen, pero no se limitan a, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido trimelítico, ácido tereftálico, ácido naftalen-dicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido succínico, ácido sebáico y varias mezclas de los mismos.

Cuando se utiliza, el ácido policarboxílico aromático y/o alifático se utiliza en cantidades de hasta 70 por ciento en peso, generalmente de 50 a 65 por ciento en peso basado en el peso total del ácido o anhídrido policarboxílico.

Ejemplos de dioles, trioles y polioles adecuados incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, glicerol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, trimetilopropano, trimetiletano, tripropilenglicol, neopentilglicol, pentaeritrol, 1,4-butanodiol, trimetilopropano, hexilenglicol, ciclohexano dimetanol y polipropilenglicol.

Como se mencionó anteriormente, el componente poliol es una mezcla de un diol y un triol. La proporción en peso entre el diol y el triol varía generalmente de 0,5 a 10 a 1.

La proporción equivalente entre el componente poliol y el ácido policarboxílico es de 0,9 a 1,1 a 1,0.

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

La reacción del ácido fosforoso con la resina de poliéster se lleva a cabo generalmente en un disolvente orgánico. El disolvente orgánico es generalmente un disolvente aromático, una cetona o un éster que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 65 a 250 °C. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetato de butil glicol y acetato de metoxipropilo. El disolvente orgánico para la reacción está presente generalmente en cantidades de aproximadamente 20 a 50 por ciento en peso basado en el peso total de ácido fosforoso, resina de poliéster y disolvente orgánico.

Los reactantes y el disolvente orgánico se mezclan generalmente a una temperatura entre 50 °C y 95 °C y, una vez que los reactantes entran en contacto, la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura preferiblemente entre 90 °C y 200 °C. Generalmente, la reacción se deja proceder durante un período de aproximadamente 45 minutos a 6 horas.

El poliéster fosfatado se utiliza, generalmente en cantidades menores, en una composición de revestimiento en donde proporciona una adhesión mejorada del revestimiento resultante al sustrato. El poliéster fosfatado se encuentra generalmente presente en la composición de revestimiento en cantidades de 0,1 a 20, tal como de 0,8 a 12, por ejemplo de 3 a 12 por ciento en peso, basado en el peso de los sólidos de la resina en la composición de revestimiento. Cantidades menores de 0,1 por ciento en peso dan como resultado una adhesión inferior de la composición de revestimiento al sustrato mientras cantidades mayores de 20 por ciento en peso afectan adversamente la adhesión.

Opcionalmente pueden añadirse tensioactivos y aditivos de flujo a la composición de revestimiento para favorecer el flujo y la humectación del sustrato. Ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, poliéter y sales de nonil fenol. Ejemplos de aditivos de flujo adecuados son los comercializados con la marca comercial DYNOADD de Dynea Industrial Coatings. Si se utiliza, el tensioactivo o aditivo de flujo está presente en cantidades de al menos 0,01 por ciento y no mayores de 10 por ciento basado en el peso de los sólidos de la resina en la composición de revestimiento.

En ciertas realizaciones, las composiciones usadas en la práctica de la invención están básicamente exentas, pueden estar esencialmente exentas y pueden estar completamente exentas de, bisfenol A y derivados o residuos del mismo, incluyendo bisfenol A ("BPA") y diglicidil éter de bisfenol A ("BADGE"). Algunas veces tales composiciones se refieren como "BPA no intencional" debido a que el BPA, incluyendo derivados o residuos del mismo, no se añade intencionadamente, pero pueden estar presentes en cantidades traza debido a la contaminación inevitable del ambiente. Las composiciones también pueden estar básicamente exentas y pueden estar esencialmente exentas y pueden estar completamente exentas de bisfenol F y derivados o residuos del mismo, incluyendo bisfenol F y diglicidil éter de bisfenol F ("BPFG"). La expresión "básicamente exentas" como se utiliza en este contexto significa que las composiciones contienen menos de 1.000 partes por millón (ppm), "esencialmente exentas" significa menos de 100 ppm y "completamente exentas" significa menos de 20 partes por mil millones.

(ppmm) de cualquiera de los compuestos, derivados o residuos antes mencionados de los mismos.

5 Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden aplicarse a envases de todo tipo y se adaptan particularmente bien para su uso en latas para alimentos y bebidas (por ej., latas de dos piezas, latas de tres piezas, etc.). Además de los envases para alimentos y bebidas, las composiciones de revestimiento pueden aplicarse a envases para aplicaciones en aerosol tales como desodorante y espray para el cabello.

10 Las latas de dos piezas se fabrican uniendo un cuerpo de lata (generalmente un cuerpo de metal estirado) con un extremo de lata (generalmente un extremo de metal estirado). Los revestimientos de la presente invención son adecuados para su uso en situaciones de contacto con alimentos o bebidas y pueden utilizarse en el interior o el exterior de tales latas. Éstos son adecuados para revestimientos líquidos, revestimientos metalizados, revestimientos en láminas, revestimientos sobre barniz y revestimientos con costura lateral aplicados por pulverización.

15 El revestimiento por pulverización incluye la introducción de la composición de revestimiento en el interior de un recipiente para envasado preformado. Los recipientes para envasado preformados adecuados para el revestimiento por pulverización incluyen latas para alimentos, envases para cerveza y bebidas, y similares. La pulverización utiliza preferiblemente una tobera de pulverización capaz de revestir de manera uniforme el interior del recipiente para envasado preformado. El envase preformado pulverizado se somete después a calor para eliminar los disolventes
20 residuales y endurecer el revestimiento.

25 Un revestimiento en rollo se describe como el revestimiento, generalmente mediante una aplicación de revestimiento por rodillo, de un rollo continuo compuesto de un metal (por ej., acero o aluminio). Una vez revestido, el rollo de revestimiento se somete a un corto ciclo de curado térmico, ultravioleta y/o electromagnético, para endurecer (por ej., secar y curar) el revestimiento. Los revestimientos en rollo proporcionan sustratos metálicos revestidos (por ej., de acero y/o aluminio) que pueden fabricarse en artículos conformados, tales como latas para alimentos embutidas de dos piezas, latas para alimentos de tres piezas, extremos de latas para alimentos, latas embutidas y planchadas, extremos de latas para bebidas, y o similares.

30 Un revestimiento metalizado se describe comercialmente como el revestimiento del exterior de latas embutidas y planchadas ("DI") de dos piezas con una delgada capa de revestimiento protector. El exterior de estas latas DI se "reviste mediante metalizado" pasando las latas DI 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 en la posición "inferior" cuando se pasa a través de la cortina. Esta cortina de composición de revestimiento tiene la apariencia de una
35 "cascada". Una vez que las latas pasan bajo esta cortina de composición de revestimiento, el material líquido de revestimiento reviste efectivamente el exterior de cada lata. El exceso de revestimiento se elimina mediante el uso de una "cuchilla de aire". Una vez aplicada la cantidad deseada del 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 ej., secar y curar) el revestimiento. El tiempo de residencia de la lata revestida dentro de los confines del horno de curado es
40 generalmente de 1 minuto a 5 minutos. La temperatura de curado dentro de este horno variará generalmente de 150 °C a 220 °C.

45 Un revestimiento en láminas se describe como el revestimiento de piezas separadas de varios materiales (por ej., acero o aluminio) que se han cortado previamente en "láminas" cuadradas o rectangulares. Las dimensiones típicas de estas láminas son de aproximadamente un metro cuadrado. Una vez revestida cada lámina, se cura. Una vez endurecidas (por ej., secadas y curadas), las láminas del sustrato revestido se recogen y se preparan para su fabricación posterior. Los revestimientos en láminas proporcionan un sustrato de metal (por ej., acero o aluminio) revestido que puede fabricarse con éxito en artículos conformados, tales como latas para alimentos embutidas de dos piezas, latas para alimentos de tres piezas, extremos de latas para alimentos, latas embutidas y planchadas,
50 extremos de latas para bebidas, y o similares.

55 Un revestimiento con costura lateral se describe como la aplicación por pulverización de un revestimiento líquido sobre el área soldada de las latas para alimentos de tres piezas conformadas. Cuando se preparan latas para alimentos de tres piezas, se introduce en un cilindro una pieza rectangular del sustrato revestido. La formación del cilindro se hace permanente debido a la soldadura de cada lado del rectángulo mediante soldadura térmica. Una vez soldada, cada lata requiere generalmente una capa de revestimiento líquido, que protege la "soldadura" expuesta de la consiguiente corrosión u otros efectos del alimento contenido. Los revestimientos líquidos que son aptos para esta función se denominan "tiras de costura lateral". Las tiras de costura lateral típicas se aplican por pulverización y se curan rápidamente mediante el calor residual de la operación de soldadura además de someterlas a un pequeño
60 horno térmico, ultravioleta y/o electromagnético.

Ejemplos

Métodos de prueba

65 Los siguientes métodos de prueba fueron utilizados en los Ejemplos siguientes.

- 5 A. Resistencia a la empañadura: La resistencia a la empañadura mide la capacidad de un revestimiento para resistir el ataque de diversas soluciones de prueba. Cuando la película revestida absorbe la solución de prueba, generalmente se vuelve turbia o adquiere un aspecto blanco. La empañadura se mide visualmente utilizando una escala de 1 a 10 en donde una puntuación de "10" indica que no existe empañadura y una puntuación de "0" indica el blanqueamiento completo de la película. Generalmente se desean puntuaciones de empañadura de al menos 7 para revestimientos comercialmente viables. El panel revestido probado es de 5 x 10 cm y la solución de prueba cubre la mitad del panel probado a fin de poder comparar la empañadura del panel expuesto con la porción no expuesta.
- 10 B. Adhesión: La prueba de adhesión se lleva a cabo para evaluar si el revestimiento se adhiere al sustrato. La prueba de adhesión se lleva a cabo de acuerdo con el Método de prueba B del ASTM D 3359, utilizando cinta Scotch 610, disponible de 3M Company de Saint Paul, Minn. La adhesión se puntúa generalmente en una escala de 0 a 10 en donde una puntuación de "10" indica que no existe fallo en la adhesión, una puntuación de "9" indica un 90 % de restos del revestimiento adheridos, una puntuación de "8" indica un 80 % de restos del revestimiento adheridos, etcétera.
- 15 Prueba del detergente Dowfax: La prueba "Dowfax" está diseñada para medir la resistencia de un revestimiento a una solución detergente hirviendo. La solución se prepara mezclando 5 gramos de DOWFAX 2A1 (producto de Dow Chemical) en 3.000 gramos de agua desionizada. Las tiras revestidas se sumergen en la solución Dowfax hirviendo durante 15 minutos. Después se enjuagan las tiras y se enfrían en agua desionizada, se secan, e inmediatamente se puntúa la empañadura como se describió previamente.
- 20 D. Prueba de detergente Joy: La prueba "Joy" está diseñada para medir la resistencia de un revestimiento a una solución detergente Joy calentada a 82 °C. La solución se prepara mezclando 30 gramos de lavavajillas Ultra Joy (producto de Procter & Gamble) en 3.000 gramos de agua desionizada. Las tiras revestidas se sumergen en la solución Joy a 82 °C durante 15 minutos. Después se enjuagan las tiras y se enfrían en agua desionizada, se secan, e inmediatamente se puntúa la empañadura como se describió previamente.
- 25 E. Prueba del ácido acético: La prueba del "ácido acético" está diseñada para medir la resistencia de un revestimiento a una solución de ácido acético al 3 % hirviendo. La solución se prepara mezclando 90 gramos de ácido acético glacial (producto de Fisher Scientific) en 3.000 gramos de agua desionizada. Las tiras revestidas se sumergen en la solución de ácido acético hirviendo durante 30 minutos. Después se enjuagan las tiras y se enfrían en agua desionizada, se secan, e inmediatamente se puntúa la empañadura como se describió previamente.
- 30 F. Prueba de retorta con agua desionizada: La prueba de "retorta con agua desionizada" está diseñada para medir la resistencia de un revestimiento al agua desionizada. Las tiras revestidas se sumergen en el agua desionizada y se colocan en una retorta de vapor durante 30 minutos a 121 °C. Después se enjuagan las tiras y se enfrían en agua desionizada, se secan, e inmediatamente se puntúa la empañadura como se describió previamente.
- 35 G. Prueba de la fracción de sol y prueba del peso de la película (mg/cm²): La fracción de sol es una prueba diseñada para medir el grado de curado de un revestimiento. Si el panel se reviste en ambos lados, se retira el revestimiento del lado del panel que no va a probarse. Se perfora un disco de 25 centímetros cuadrados en la perforadora. Se pesa el disco en una balanza de cuatro posiciones. Este es el "peso inicial". Las muestras se colocan en anaqueles y se empapan en MEK (metil etil cetona) durante 10 minutos. Se retiran las muestras y se colocan en un horno a 204 °C durante 2 minutos, se retiran, se enfrían y se pesan de nuevo. Este valor es el "peso post-horneado". Enseguida, se coloca el disco en ácido sulfúrico (A298-212 de grado técnico disponible de Fischer Scientific) durante 3 minutos para retirar el revestimiento del metal. El panel se enjuaga con agua para retirar el revestimiento completamente. Este es el "peso final". La ecuación utilizada para determinar la fracción de sol es:

$$45 \quad \frac{(\text{Peso inicial} - \text{Peso post horneado})}{(\text{Peso inicial} - \text{Peso final})} \times 100 = \text{Fracción de sol}$$

- 50 Cuanto más bajo sea el número para la fracción de sol, mejor es el curado. El peso de la película en miligramos/centímetros cuadrados (mg/cm²) = peso inicial (mg) - peso final (mg). Dado que el disco es de 25 centímetros cuadrados, se divide entre 4 para obtener el valor en mg/cm² (miligramos/centímetros cuadrados).
- 55 H. Prueba del clasificador de esmalte WACO: La prueba de clasificador de esmalte WACO determina la integridad de un extremo de lata fabricado cuantificando la exposición del metal. El extremo se asegura por vacío a una pieza fija de extremo llenada con electrolitos y que contiene electrodos. La pieza fija y la muestra se invierten de manera que el electrodo y el lado de producto del extremo entran en contacto con la solución de electrolitos y el borde de la muestra hace contacto con un buril metálico, completando el circuito. Después el instrumento aplica un voltaje constante (normalmente de 6,3 VCC) a través de la superficie revestida y mide la corriente resultante al estándar industrial de 4 segundos de duración. La magnitud de la lectura es directamente proporcional a la cantidad del metal expuesto en la muestra de prueba. Es deseable una lectura baja, ya que esto indica que existe muy poco metal expuesto en el extremo. Los extremos producidos para los experimentos en esta patente fueron extremos tipo B-64 producidos en una prensa Minster (Minster Machine Company de Minster, OH) y con herramientas B-64 diseñadas por DRT Mfg. Co. De Dayton, OH).
- 60 I. Kit de prueba con solución 85 ("Liquor 85") (L-85): Se utilizó una solución de prueba similar a la solución L-85 original excepto que esta tenía 10 veces el nivel de sal original. A continuación se muestra una solución madre:

Agua desionizada	917,3 gramos
Ácido cítrico	92,0 gramos
Ácido fosfórico al 85 %	33,3 gramos
Sal Morton (cloruro de sodio) sin yodo	71,0 gramos

5 A la lata para bebidas se añadieron 47 gramos de la solución madre anterior de L-85 y después se añadieron 308 gramos de agua con gas (agua carbonatada). Después se utilizó una soldadora tipo 202 para soldar el extremo sobre la lata. Después, las latas se colocaron boca abajo (invertidas) en un incubador a 38 °C durante un período de tiempo (habitualmente 6 o 7 días). Después se retiraron las latas del incubador, se abrieron, y después se midieron los calificadores de esmalte (exposición del metal) utilizando la prueba de clasificador de esmalte Waco antes mencionada. Un clasificador de esmalte aceptable después de la prueba del kit de L-85 es un número menor de 10 y preferiblemente menor de 5.

10 Ilustrando la invención se encuentran los siguientes ejemplos que no deben considerarse limitantes de la invención en sus detalles. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como a través de toda la memoria descriptiva, son en peso a menos que se indique de otra manera.

15 **Ejemplo A**

Polímero de poliéster

	Nombre	Cantidad
Carga N.º 1	2-Metil 1,3-propanodiol	539,26
Carga N.º 2	Titanato de butilo (catalizador)	2,5
Carga N.º 3	Éster dimetílico del ácido 2,6-naftalen dicarboxílico	883,76
Carga N.º 4	Trimetilol propano	11,62
Carga N.º 5	Ácido isoftálico	615,78
Carga N.º 6	2-Metil 1,3-propanodiol	381,91
Carga N.º 7	Ácido adípico	331,95
Carga N.º 8	Anhídrido maleico	33,20
Carga N.º 9	Octoato de estaño (catalizador)	1,40
Carga N.º 10	Aromatic 100 (diluyente aromático)	147,40
Carga N.º 11	Aromatic 100	612
Carga N.º 12	2-Butoxietanol	750
Carga N.º 13	Acetato de propilenglicol metil éter	490

- 20 1. Ajustar el reactor para una columna llena con temperatura de cabeza y encender el condensador y rociar con nitrógeno.
2. Añadir las cargas N.º 1, 2, 3, 4 al reactor. Calentar lentamente el reactor a 160 °C. Aumentar la temperatura de acuerdo con la máxima temperatura del reactor de 245 °C sin permitir que la temperatura de la columna exceda los 96 °C. Mantener una tasa de destilación estable y procesar hasta que el material sea transparente y hasta un valor ácido de 5 o menos.
- 25 3. Enfriar a 160 °C.
4. Añadir las cargas N.º 5, 6, 7, 8 y 9 al reactor. Calentar el reactor a 200 °C. Aumentar la temperatura de acuerdo con la máxima temperatura del reactor de 245 °C sin permitir que la temperatura de la columna exceda los 96 °C. Mantener una tasa de destilación estable y procesar hasta que el material sea transparente y hasta un valor ácido de 20 o menos.
- 30 5. Disminuir la temperatura del reactor a 180 °C. Bombear la carga N.º 10 en el reactor. Establecer la destilación azeotrópica sobre la columna llena rellenando el decantador con Aromatic 100. Aumentar la temperatura para mantener estable la temperatura de reflujo máxima del reactor sin exceder los 245 °C.
6. Hacer cortes de la muestra durante el proceso en esta proporción: muestra de 10 gramos (con 96 % de

sólidos) del reactor con 7,32 gramos de SZP-9406 con 55 % de sólidos.

7. Procesar el material hasta que el valor ácido sea de 4,00 en solución y hasta una viscosidad de Z_{6+} .

8. Disminuir la temperatura a 160 °C y después comenzar a añadir la Carga N.º 11, 12 y 13 lentamente y dejar mezclar durante 1 hora.

5 9. Filtrar a través de una bolsa de 5 micrómetros.

El peso molecular promedio en número resultante de este poliéster fue de 12.063 y el peso de sólidos fue de 54,81 %.

10 El % en moles para los reactantes fue el siguiente:

	% en moles
2-Metil 1,3-propanodiol	50,47
Éster dimetílico del ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico	17,88
Trimetilolpropano	0,44
Ácido isoftálico	18,32
Ácido adípico	11,21
Anhídrido maleico	1,68

Ejemplo B (Comparativo)

15

Polímero de poliéster

	Nombre	Cantidad
Carga N.º 1	2-Metil 1,3-propanodiol	370,44
Carga N.º 2	Óxido de dibutil estaño (catalizador)	0,34
Carga N.º 3	Ácido tereftálico	582,66
Carga N.º 4	Etilenglicol	260,64
Carga N.º 5	Ácido adípico	180,96
Carga N.º 6	Trimetilolpropano	22,28
Carga N.º 7	Ácido isoftálico	582,66
Carga N.º 8	Aromatic 150	489,42
Carga N.º 9	Propilenglicol metil éter	383,10
Carga N.º 10	Carbonato de propileno	817,28
Carga N.º 11	Aromatic 150	674,6

1. Ajustar el reactor para una columna llena con temperatura de cabeza y encender el condensador y rociar con nitrógeno.

20 2. Añadir las cargas N.º 1, 2, 3, 4 y 5 al reactor. Calentar lentamente el reactor a 160 °C. Aumentar la temperatura de acuerdo con la máxima temperatura del reactor de 245 °C sin permitir que la temperatura de la columna exceda los 96 °C. Mantener una tasa de destilación estable y procesar hasta que el material sea transparente y hasta un valor ácido de 3 o menos.

3. Enfriar a 160 °C.

25 4. Añadir las cargas N.º 6, 7 al reactor. Calentar el reactor a 200 °C.

Aumentar la temperatura de acuerdo con la máxima temperatura del reactor de 245 °C sin permitir que la temperatura de la columna exceda los 96 °C. Mantener una tasa de destilación estable y procesar hasta que el material sea transparente y hasta un valor ácido de 20 o menos.

30 5. Disminuir la temperatura del reactor a 180 °C. Bombear la carga N.º 8 en el reactor. Establecer la destilación azeotrópica sobre la columna llena rellenando el decantador con Aromatic 150. Aumentar la temperatura para mantener estable la temperatura de reflujo máxima del reactor sin exceder los 245 °C.

6. Hacer cortes de la muestra durante el proceso en esta proporción: muestra de 10 gramos (con 96 % de sólidos) del reactor con 14 gramos de SZP-9406 con 40 % de sólidos.

7. Procesar el material hasta que el valor ácido sea de 3 o inferior en solución y hasta una viscosidad de $Y+$.

8. Disminuir la temperatura a 160 °C y después comenzar a añadir la Carga N.º 9, 10 y 11 lentamente y dejar

mezclar durante 1 hora.

9. Filtrar a través de una bolsa de 5 micrómetros.

5 El peso molecular promedio en número resultante de este poliéster fue de 11.782 y el peso de sólidos fue de 43,92 %.

El % en moles para los reactantes fue el siguiente:

	% en moles
2-Metil 1,3-propanodiol	24,55
Ácido tereftálico	20,97
Etilenglicol	25,09
Ácido adípico	7,41
Trimetilolpropano	1,02
Ácido isoftálico	20,97

10 Ejemplo C

Polímero de poliéster

15 Se preparó un polímero de poliéster similar al del Ejemplo A pero sustituyendo el ácido naftalen-dicarboxílico por el dimetil éster.

El % en moles para los reactantes fue el siguiente:

	% en moles
2-Metil 1,3-propanodiol	50,52
Ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico	17,86
Trimetilolpropano	0,41
Ácido isoftálico	18,32
Ácido adípico	11,23
Anhídrido maleico	1,66

20 Ejemplo D

Poliéster fosfatado

25 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
Oxido de dibutilestaño (catalizador)	0,06
Anhídrido maleico	8,35
Anhídrido ftálico	7,30
Aromatic 100	7,79
Ácido fosfórico (85 %)	1,11
Agua	0,08
2-Butoxietanol	4,26
Monobutil éter de dietilenglicol	33,80

Los primeros dos ingredientes se cargaron en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un manto de nitrógeno y un aparato de destilación y se calentaron a 50 °C. Una vez alcanzada la temperatura, se añadieron los

siguientes cuatro ingredientes al recipiente y se calentó lentamente hasta la destilación. La mezcla se esterificó en una atmosfera de nitrógeno durante un periodo de aproximadamente doce (12) horas a una temperatura que varía entre 180 °C y 240 °C.

5 Cuando el valor ácido de la mezcla disminuyó hasta aproximadamente 13.00 mg de KOH/g, la mezcla se enfrió a aproximadamente 160 °C y después se incorporó el di solvente AROMATIC 100 (es decir, una mezcla de disolvente de hidrocarburo aromático comercializado de Exxon Mobil) para la destilación azeotrópica del agua y que evolucionó en forma de subproducto condensado. Después, se añadió la solución de ácido fosfórico y agua y la destilación azeotrópica del agua continuó hasta que el valor ácido de la mezcla disminuyó hasta menos de 20 mg de KOH/g. La resina de poliéster fosfatado resultante se disolvió entonces en el 2-butoxietanol y monobutil éter de dietilenglicol para producir una composición que fue de aproximadamente 50 por ciento en peso de sólidos.

15 El peso molecular promedio en número del poliéster fosfatado resultante fue de aproximadamente 4.500, el valor ácido fue de aproximadamente 20 y el valor hidroxilo fue de aproximadamente 80 basado en los sólidos de la resina. El peso de sólidos fue de 54,07 %. La proporción equivalente entre P-OH y OH en el poliéster fue de 1:2,3.

20 Las composiciones de revestimiento 1 a 5 se prepararon mezclando entre sí los ingredientes mostrados en la Tabla 1 siguiente. Las cantidades son en partes en peso. Los números entre paréntesis son % en peso basándose en los sólidos de la resina. El peso final teórico de sólidos de cada uno de los ejemplos es de 32,28 %.

TABLA 1

Ingredientes	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
(Resina de poliéster) Ejemplo A	48,24	50,32			
(Resina de poliéster) Ejemplo B			59,86	63,15	
(Resina de poliéster) Ejemplo C					47,21
(Poliéster fos.) Ejemplo D	2,39		2,39		2,39
Maprenal BF 892/68B	6,17	6,17	6,17	6,17	6,17
Luba-Print 254/K-PM	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65
Lanco TF1780 EF	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Santosol DME Éster dibásico DME	11,4	11,57	7,81	7,06	12,43
Metil etil cetona	6,32	6,32	4,53	4,53	6,32
Acetato de propilenglicol metil éter	5,64	5,64	4,04	4,04	5,64
Aromatic 100	5,74	5,74	4,11	4,11	5,74
Aromatic 150	11,16	11,16	8,00	8,00	11,16

Maprenal BF 892/68B es un reticulante de benzoguanamina butilada de Ineos.
Luba-Print 254/K-PM es una dispersión en cera de Munzig.
Lanco TF 1780 EF es una cera de polietileno de Lubrizol Corp.
El éster dibásico Santosol DME-1 es de Cytec Industries, Inc.
Aromatic 100 es un diluyente aromático de Exxon Mobil Co.
Aromatic 150 es un diluyente aromático de Exxon Mobil Co.

25 Los ejemplos 1 a 5 se embutieron con una barra enrollada en alambre N.º 24 sobre aluminio tratado con Cr (0,0208 cm) para proporcionar de 1,00 a 1,162 mg/cm² (miligramos/centímetro cuadrado), el grosor de película objetivo para revestimientos del extremo interior para bebidas. Un control epoxi de bisfenol A (BPA) disponible de PPG Industries como G1 también se revistió con este intervalo de grosor de película como control. La temperatura del horno fue de

332 °C, el tiempo de residencia fue de 10 segundos para proporcionar una temperatura pico del metal de 232 a 241 °C.

TABLA 2

Ejemplo	Nivel de políéster fosfatado en sólidos de resina (Ejemplo D)	Resina de políéster usada	Peso del revestimiento (mg/cm ²)	Prueba con detergente Joy (empañadura)	Prueba con detergente Dowfax (empañadura)	Prueba con ácido acético (empañadura)	Prueba de retorta con agua desionizada (empañadura)	Fracción de sol	Fracción de sol después de 4 semanas a 49 °C, 80 % de humedad
Control G1	N/A	N/A	1,085	8	5	7	5	N/A	N/A
1	4	Ejemplo A	1,100	6,5	4,75	6,5	5	10,6	12,4
2	0	Ejemplo A	1,089	4,5	4,5	6	4,25	13,88	22
3	4	Ejemplo B	1,043	4,25	5	6,75	4,75	7,43	10,8
4	0	Ejemplo B	1,038	4	5	4,75	4	11,19	21,7

5 Como puede observarse a partir de los datos de prueba en la Tabla 2, la presencia del poliéster fosfatado en los Ejemplos 1 y 3 mejora la resistencia a la empañadura. También, la presencia del poliéster fosfatado en los Ejemplos 1 a 3 mejora la fracción de sol después de 4 semanas a 49 °C/80 % de humedad. Los Ejemplos 2 y 4 sin el poliéster fosfatado se incrementaron significativamente en la fracción de sol después de 4 semanas a 49 °C/80 % de humedad. Cuanto más baja sea la fracción de sol, mejor es el curado. Por tanto, estos datos indican que sin el poliéster fosfatado, el curado disminuye significativamente después de la exposición a la humedad.

TABLA 3

Ejemplo	Nivel de poliéster fosfatado en sólidos de resina (Ejemplo D)	Resina de poliéster usada	Peso del revestimiento (mg/cm ²)	Kit de prueba inicial L 85 6 Días (Promedio de clasificadores de esmalte)	Panel plano 4 semanas 80 % de humedad a 49 °C, a continuación hacer extremos y kit de prueba L 85 6 días (Promedio de clasificadores de esmalte)	Panel plano 4 semanas a 49 °C, calor seco, a continuación hacer extremos y kit de prueba L 85 6 días (Promedio de clasificadores de esmalte)
Control G1	N/A	N/A	1,08	2,88	4,1	6,2
G1	4	Ejemplo A	1,10	3,48	2,1	3,1
3	4	Ejemplo B	1,043	18,5	500+	14,1
5	4	Ejemplo C	1,038	1,7	167,0	0,6

10 La Tabla 3 muestra los clasificadores de esmalte promedio después de utilizar tres maneras diferentes el kit L-85 de 6 días.

1. Kit inicial L-85 6 días.

15 2. L-85 6 días después de almacenar los paneles revestidos en plano durante 4 semanas a 49 °C/80 % de humedad, a continuación se hicieron los extremos y se realizó la prueba de L-85.

20 3. L-85 6 días después de almacenar los paneles revestidos en plano durante 4 semanas a 49 °C en seco, a continuación se hicieron los extremos y se realizó la prueba de L-85.

20 El Ejemplo 1 de pintura utilizando la resina de poliéster del Ejemplo A tuvo una eficacia igual o mejor que el control y fue mucho más superior al producto de poliéster del Ejemplo 3. También tuvo mayor eficacia que el Ejemplo 5 que utilizó un poliéster producido con ácido naftalen-dicarboxílico (versión diácido).

25 Ejemplo E

Polímero de poliéster

30 Se preparó un polímero de poliéster similar al del Ejemplo A pero con un Mn de 10.580 y un contenido de sólidos de la resina de 55,38 %.

El % en moles para los reactantes fue el siguiente:

	% en moles
2-Metil 1,3-propanodiol	50,62
Trimetilolpropano	0,17
Éster dimetílico del ácido 2,6-naftalen-dicarboxílico	17,93
Ácido isoftálico	18,34
Ácido adípico	11,28
Anhídrido maleico	1,66

Ejemplo F

Polímero de poliéster

5 Se preparó un polímero de poliéster similar al del Ejemplo A pero con un Mn de 14.439 y un contenido de sólidos de la resina de 53,95 %.

El % en moles para los reactantes fue el siguiente:

	% en moles
2-Metil 1,3-propanodiol	50,42
Éster dimetílico del ácido 2,6-naftalen-dicarboxílico	17,89
Trimetilolpropano	0,44
Ácido isoftálico	18,34
Ácido adípico	11,22
Anhídrido maleico	1,68

10

Ejemplo G

Polímero de poliéster

15 Se preparó un polímero de poliéster similar al del Ejemplo A pero con un Mn de 12.286 y un contenido de sólidos de la resina de 53,95 %.

El % en moles para los reactantes fue el siguiente:

	% en moles
2-Metil 1,3-propanodiol	20,76
Trimetilolpropano	0,86
Etilenglicol	21,23
Tereftalato de dimetilo	17,73
Ácido isoftálico	24,46
Ácido adípico	14,96

20

Las composiciones 6 a 11 se prepararon de acuerdo con la manera descrita para los Ejemplos 1 a 5 mezclando entre sí los ingredientes mostrados en la Tabla 4 siguiente. Las cantidades son en partes en peso.

TABLA 4

Ingredientes	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
(Resina de poliéster) Ejemplo E	47,75					
(Resina de poliéster) Ejemplo A		48,24				
(Resina de poliéster) Ejemplo F			49,15			
(Resina de poliéster) Ejemplo C				47,21		
(Resina de poliéster) Ejemplo B					58,02	

(Resina de poliéster) Ejemplo G						58,02
(Poliéster Fos,) Ejemplo D	2,39	2,39	2,39	2,39	1,66	1,66
Maprenal BF 892/68B	6,17	6,17	6,17	6,17	7,71	7,71
Phenodur PR 516/60B					0,50	0,50
Luba-Print 254/K-PM	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65
Lanco TF1780 EF	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Santosol DME Éster dibásico	11,9	11,4	10,5	12,43	8,48	8,48
Metil etil cetona	6,32	6,32	6,32	6,32	4,53	4,53
Acetato de propilenglicol metil éter	5,64	5,64	5,64	5,64	4,04	4,04
Aromatic 100	5,74	5,74	5,74	5,74	4,11	4,11
Aromatic 150	11,16	11,16	11,16	11,16	8,00	8,00
El Phenodur PR 516/60B se encuentra disponible de Cytec Industries, Inc.						

- 5 Los ejemplos 6 a 11 se embutieron con una barra enrollada en alambre N.º 24 sobre aluminio tratado con Zr (0,0208 cm) para proporcionar de 1,00 a 1,162 mg/cm² (miligramos/centímetros cuadrados), el grosor de película objetivo para los revestimientos interiores de extremos para bebidas. La temperatura del horno fue de 332 °C, e el tiempo de residencia fue de 10 segundos para proporcionar una temperatura pico del metal de 232 a 241 °C.

TABLA 5

Ejemplo	Nivel de poliéster fosfatado en los sólidos de resina (Ejemplo D)	Mn	Resina de poliéster	Panel plano almacenado 8 semanas a 38 °C/80 % de humedad, a continuación hacer extremos y L-85 6 días	Extremos de latas almacenados 8 semanas a 38 °C/80 % de humedad después L-85
6	4	10580	Ejemplo E (Dimetiléster de poliéster NDCA)	0,9	3,5
7	4	12063	Ejemplo A (Dimetiléster de poliéster NDCA)	2,3	8,1
8	4	14439	Ejemplo F	1,6	4,2
9	4	10688	Ejemplo C	49	2,3
10	2,8	11782	Ejemplo B	385	10,1
11	2,8	12826	Ejemplo G	42,5	5,8

- 10 A partir de los datos de la Tabla 5, la escala de peso molecular de los poliésteres de los Ejemplos 6 a 8 funcionó bien para la realización del kit L-85 en los tres Mn probados con los más altos niveles de poliéster fosfatado. Un resultado aceptable es clasificadores de esmalte menores de y preferiblemente menores de 5. El uso de los poliésteres a base de dimetil éster del ácido naftalen-dicarboxílico (Ejemplos 6 a 8) eliminó los problemas de almacenamiento en humedad.
- 15 Para los ejemplos de pintura mostrados en la Tabla 6, las cantidades se muestran en gramos.

TABLA 6

Ingredientes	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
(Resina de poliéster) Ejemplo A	34,78		34,92
(Resina de poliéster) Ejemplo B		38,67	
(Promotor de la adhesión de poliéster fos.) Ejemplo D	0,39	0,36	
Maprenal BF 892/68B	4,52	4,25	4,54
Microklear 116	0,10		0,10
Lanco TF 1780 EF		0,03	
MD471 Michelman Dispersión 471		0,88	
Methylon 75108	0,74	0,68	0,74
Solución de ácido dodecibencil sulfónico	0,03	0,03	0,03
Acetato de propilenglicol metil éter	0,09	0,03	0,09
Metil etil cetona	19,79	18,37	19,87
Aromatic 100	19,77	18,33	19,85
Dietilenglicol monobutil éter	19,79	18,37	19,87
Maprenal BF 892/68B es un reticulante de benzoguanamina butilada de Ineos. MicroKlear 116 es una cera de PE/carnauba de Micropowders. Methylon 75108 es un fenólico de Durez Co. La solución de ácido dodecibencil sulfónico es un catalizador de Capital Resin Corp. Aromatic 100 es de Exxon Mobil Co. Lanco TF 1780 EF es una cera de PE de Lubrizol Corp. La dispersión Mitchelman 471 MD471 es una cera de carnauba de Michelman.			

- 5 Los Ejemplos 12 y 14 se embutieron con una barra enrollada en alambre N.º 6 y el Ejemplo 13 se embutió con una barra enrollada en alambre N.º 5 sobre aluminio tratado con Cr (0,0208 cm) para proporcionar 0,23 mg/cm² (miligramos/centímetro cuadrado), el grosor de película objetivo para revestimientos transparentes exteriores embutidos-re-embutidos. El G1 de control epoxi de BPA de PPG Industries también se revistió a este intervalo de grosor de película como control. La temperatura del horno fue de 332 °C, el tiempo de residencia fue de 10 segundos para proporcionar una temperatura pico del metal de 232 °C.
- 10 El metal revestido se conformó en una copa cilíndrica embutida de 2,54 cm de diámetro y 3,17 cm de altura por medio de un proceso de embutido de 2 etapas utilizando un aparato Erichsen modelo 224. En un vaso de precipitado de acero, se sumergieron las copas en una solución tampón a pH 9 (4 g de solución por 100 g de agua DI) y se destilaron en retortas a 121 °C y 16 psi durante 60 minutos. Las copas se puntuaron inmediatamente en cuanto a la empañadura y adhesión utilizando el sistema de puntuación del ASTM. La prueba se repitió con una solución tampón a pH 10 (4 g de solución por 100 g de agua DI).
- 15

Ejemplo	2ª Etapa Copa Erichsen destilado en retorta a 121 °C (1,10 bar) durante 60 min. Sumergido en solución tampón a pH 9		2ª Etapa Copa Erichsen destilado en retorta a 121 °C (1,10 bar) durante 60 min. Sumergido en solución tampón a pH 10	
	Empañadura	Adhesión	Empañadura	Adhesión
12	9	10	8	10
13	9	10	7	10
G1	4	10	4	10

El ejemplo 12 tuvo mejores resultados de empañadura que el Ejemplo 13 y que el control epoxi GI.

- 20 La prueba de retorta con tampón de pH se repitió en muestras de revestimiento a temperatura ambiente y se envejecieron por calor a 49 °C durante 4 semanas.

Ejemplo	2ª Etapa Copa Erichsen destilado en retorta a 121 °C (1,10 bar) durante 60 min. Sumergido en solución tampón a pH 9	2ª Etapa Copa Erichsen destilado en retorta a 121 °C (1,10 bar) durante 60 min. Sumergido en solución tampón a pH 10
	Empañadura	Empañadura
12	9	6,3
12 Envejecido por calor	9	6,7
13	9	4,7
14 Envejecido por calor	9	4,7

El Ejemplo 12 a temperatura ambiente y envejecido por calor tuvo mejores resultados de empañadura que el Ejemplo 13 y el Ejemplo 14 envejecidos por calor.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento para su aplicación a la superficie de un envase para alimentos o bebidas o a una porción del mismo, que comprende:
- 5 (A) del 70 al 90 por ciento en peso de una resina de poliéster con grupos hidroxilo funcionales preparada a partir de:
- 10 (i) del 1 al 8 por ciento en moles de un ácido dicarboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado que contiene de 4 a 5 átomos de carbono,
- (ii) del 10 al 30 por ciento en moles de ácido naftalen-dicarboxílico incluyendo sus ésteres de alquilo inferior, en donde los ésteres de alquilo inferior tienen 1-4 átomos de carbono,
- (iii) del 10 al 30 por ciento en moles de un ácido dicarboxílico aromático diferente a (ii),
- 15 (iv) del 40 al 60 por ciento en moles de un diol alifático que contiene grupos alquilo ramificados y
- (v) del 0,2 al 4 por ciento en moles de un triol, estando basados los porcentajes en moles en los moles totales de (i)-(v),
- (B) del 5 al 25 por ciento en peso de un agente de curado de tipo aminoplasto, estando basados los porcentajes en peso de (A) y (B) en el peso de los sólidos de la resina en la composición de revestimiento.
- 20 2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la cual
- los sólidos de la resina se disuelven o se dispersan en un diluyente líquido a una concentración del 15 al 40 por ciento en peso basado en el peso total de la composición de revestimiento; o
- 25 - la resina de poliéster tiene un peso molecular promedio en número de 9.000 a 16.000 g/mol, determinado por permeación en gel usando un patrón de poliestireno; o
- la resina de poliéster tiene un índice de hidroxilo inferior a 15.
- 30 3. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la cual
- (i) el ácido dicarboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado es ácido maleico o
- (iii) se selecciona del grupo que consiste en ácido isoftálico y ácido tereftálico o
- 35 - (iv) se selecciona del grupo que consiste en 2-metil-1,3-propanodiol y 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol o
- (v) es trimetilolpropano.
4. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que la resina de poliéster se prepara adicionalmente a partir de:
- 40 - hasta el 15 por ciento en moles de un ácido dicarboxílico alifático saturado que contiene de 4 a 12 átomos de carbono o
- hasta el 5 por ciento en moles de un diol cicloalifático o
- hasta el 15 por ciento en moles de un diol lineal.
- 45 5. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, que comprende además un poliéster fosfatado.
6. La composición de revestimiento de la reivindicación 5, en la cual el poliéster fosfatado
- 50 - es el producto de reacción de un ácido fosforoso con un poliéster con grupos hidroxilo funcionales o
- está presente en cantidades del 0,1 al 20 por ciento en peso basado en el peso de sólidos de la resina.
7. La composición de revestimiento de la reivindicación 5, en la cual el poliéster fosfatado comprende un producto de reacción que comprende:
- 55 (i) un poliéster que tiene un Mn de 2.000 a 5.000, determinado por cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno, un índice de hidroxilo de 20 a 75 y un índice de acidez de 15 a 25; comprendiendo el poliéster un policondensado de:
- (A) un componente polioli que comprende una mezcla de dioles y trioles,
- 60 (B) un componente poliácido que comprende un ácido policarboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado, y
- (ii) un ácido fosforoso.
8. La composición de revestimiento de la reivindicación 7, en la cual
- 65 - el componente polioli comprende un polioli alifático opcionalmente con ramificación alquilo o

- el triol comprende trimetilolpropano o
- el componente poliácido comprende una mezcla de un ácido policarboxílico alifático y/o uno aromático y un ácido policarboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado o
- el ácido policarboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado comprende ácido maleico.

5
9. La composición de revestimiento de la reivindicación 7, en la cual el ácido fosforoso
10
- comprende ácido fosfórico o
- se utiliza en cantidades de 0,2 a 0,5 equivalentes por equivalente de hidroxilo, es decir, de 0,2 a 0,5 de P-OH por cada hidroxilo.

15
10. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, la cual está básicamente exenta o completamente exenta de bisfenol A y de sus derivados, en donde básicamente exenta significa que las composiciones contienen menos de 1.000 partes por millón (ppm) y completamente exentas significa menos de 20 partes por mil millones (ppmm) de cualquiera de los compuestos mencionados anteriormente.

11. Un artículo revestido que comprende:
20
(a) un sustrato, y
(b) un revestimiento depositado sobre el mismo de la composición de revestimiento de la reivindicación 1.

12. El artículo revestido de la reivindicación 11, en el cual el sustrato es un envase.

25
13. El artículo revestido de la reivindicación 12, en el cual el sustrato es un envase para alimentos o bebidas.

14. El artículo revestido de la reivindicación 11, en el cual el sustrato es una lata o un extremo de lata.

15. El artículo revestido de la reivindicación 14, en el cual la composición de revestimiento se deposita sobre las paredes interiores de la lata.