

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 222**

51 Int. Cl.:

C08G 63/189 (2006.01)

B65D 25/34 (2006.01)

C09D 167/02 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2013 PCT/JP2013/054685**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13145992**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2013 E 13768995 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2832763**

54 Título: **Resina de poliéster, composición de resina para pintura de latas, placa metálica pintada para lata, y lata**

30 Prioridad:

28.03.2012 JP 2012073858

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

12.12.2017

73 Titular/es:

**TOYOBO CO., LTD. (100.0%)
2-8 Dojima Hama 2-chome Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-8230, JP**

72 Inventor/es:

KAWAKUSU, TETSUO

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 646 222 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

Resina de poliéster, composición de resina para pintura de latas, placa metálica pintada para lata, y lata.

5 La presente invención se refiere a una resina de poliéster que puede formar una película de revestimiento con una capacidad de procesamiento, una curabilidad, una resistencia de retorta, una resistencia al contenido y una resistencia a la abolladura excelentes cuando la resina se utiliza como resina de base para añadirla a una composición de revestimiento (pintura) destinada a ser aplicada a latas de alimentos y bebidas. La presente invención se refiere particularmente a una resina de poliéster que puede utilizarse adecuadamente como resina de base para la composición de revestimiento de la superficie interior de las latas. Además, la presente invención se refiere a una composición de resina para el revestimiento de latas (pintura), a una placa metálica revestida (pintada) para latas y a latas.

15 Generalmente, el revestimiento se aplica a las superficies interiores de latas para alimentos y bebidas con el fin de impedir la corrosión del material que constituye la lata debido a la amplia variedad de contenidos de la misma. La composición de revestimiento que se aplica a las superficies interiores de las latas para alimentos y bebidas debe presentar las siguientes propiedades. En primer lugar, la composición de revestimiento no debe presentar toxicidad y debe tener una curabilidad suficiente (curabilidad); en segundo lugar, la composición de revestimiento debe tener una excelente capacidad de procesamiento durante el moldeo (procesabilidad), tolerancia durante la esterilización térmica (resistencia de retorta), no formar ampollas ni enrojecimientos cuando los contenidos que contienen sal o que presentan acidez se someten a esterilización térmica (resistencia al contenido), resistencia al impacto tras la esterilización térmica (resistencia a la abolladura) y similares. En los últimos años, se ha evitado el uso de resinas epoxi de tipo bisfenol y similares, ya que se teme que dichas resinas actúan como disruptores endocrinos de factor extrínseco (en lo sucesivo, pueden denominarse hormonas ambientales).

25 Actualmente, las resinas a base de cloruro de polivinilo y las resinas a base de epoxifenol se utilizan a menudo como resinas de base para composiciones de revestimiento para las superficies interiores de latas. Sin embargo, dado que estas resinas presentan los graves problemas indicados a continuación, existe la demanda de que se desarrolle un agente de revestimiento para superficies interiores que sustituya a las resinas mencionadas anteriormente.

35 Aunque las resinas a base de cloruro de polivinilo presentan una resistencia de retorta, una resistencia al contenido y una capacidad de procesamiento excelentes, se ha indicado que el monómero de cloruro de vinilo que permanece en las resinas supone graves riesgos para la salud, por ejemplo carcinogenicidad. Además, cuando se incineran las latas, existe el riesgo de que se generen gases de cloro altamente tóxicos y corrosivos, cloruro de hidrógeno gaseoso y dioxinas extremadamente tóxicas a partir de las resinas a base de cloruro de polivinilo, lo que puede dar lugar a la corrosión del incinerador y a contaminación ambiental. Además, las resinas a base de cloruro de polivinilo tienen una adhesión insuficiente con los metales, que son los materiales utilizados para las latas; por consiguiente, es necesario llevar a cabo un tratamiento superficial con una resina epoxi antes del revestimiento, lo que complica el proceso de revestimiento.

40 Las resinas a base de epoxifenol exigen una temperatura de cocción elevada; por consiguiente, es fácil que durante la misma se produzca un mal aspecto, tal como espumado. Además, tal como se ha descrito anteriormente, el bisfenol A contenido en las resinas epoxi puede actuar como hormona ambiental.

45 Además de la capacidad de procesamiento y la resistencia de retorta descritas anteriormente, necesarias para las composiciones de revestimiento para superficies interiores de latas, las composiciones de revestimiento para las superficies exteriores de las latas también deben presentar contramedidas contra las hormonas ambientales.

50 Para resolver los problemas anteriores, se ha intentado la aplicación de una resina a base de poliéster a una composición de revestimiento para las superficies interiores de latas, donde la resina a base de poliéster no genera ningún gas tóxico y/o ningún gas corrosivo durante la incineración y no contiene ninguna hormona ambiental, tal como el bisfenol A, en la película de revestimiento. Sin embargo, no se han obtenido una resina de composición de revestimiento y una composición de resina de composición de revestimiento que presenten simultáneamente una capacidad de procesamiento, una curabilidad, una resistencia de retorta, una resistencia al contenido y una resistencia a la abolladura satisfactorias y sean adecuadas para su utilización en latas.

55 La referencia de patente 1 da a conocer una resina de poliéster con una excelente conservación del sabor, que es respetuosa con el medio ambiente y altamente segura desde el punto de vista de la salud, en la que la resina de poliéster se utiliza para una composición de revestimiento para un envase metálico. La resina de poliéster se puede obtener copolimerizando un componente de ácido dicarboxílico compuesto por entre el 80% y el 100% en moles de ácido tereftálico y entre el 0% y el 20% en moles de ácido isoftálico, con un componente de glicol compuesto por entre el 60% y el 90% en moles de propilenglicol y entre el 10% y el 30% en moles de etilenglicol o 1,3-butilenglicol. Sin embargo, dicha técnica tiene desventajas relativas a la obtención de una procesabilidad o una curabilidad suficientes.

65

La referencia de patente 2 da a conocer una resina de poliéster para su utilización en una composición de revestimiento de latas, pudiéndose obtener la resina de poliéster mediante la reacción de un componente ácido compuesto por entre el 80% y el 100% en moles de ácido dicarboxílico aromático que contiene entre el 70% y el 95% en moles de ácido tereftálico y entre el 0% y el 20% en moles de ácido polibásico distinto del ácido dicarboxílico aromático con un componente de glicol que comprende 2-metil-1,3-propanodiol y 1,4-ciclohexanodimetanol como componentes esenciales, en la que, entre los componentes de glicol que constituyen la resina de poliéster, el contenido de 2-metil-1,3-propanodiol está comprendido entre el 25% y el 50% en moles con respecto a los componentes totales de glicol, y en la que el peso total de ácido tereftálico y 1,4-ciclohexanodimetanol está comprendido dentro del intervalo entre el 45% y el 65% en peso con respecto a la resina de poliéster. La referencia de patente 2 también da a conocer el hecho de que la resina de poliéster resultante tiene una procesabilidad y una resistencia a las manchas excelentes. Sin embargo, la técnica anterior presenta desventajas relativas a la obtención de una procesabilidad y/o una curabilidad satisfactorias.

La referencia de patente 3 da a conocer una composición de revestimiento que comprende una resina de poliéster que contiene hidroxil y resina de fenolformaldehído como componentes esenciales, y que comprende además una resina de benzoguanamina-formaldehído y/o poliisocianato bloqueado, etc. La referencia de patente 3 también da a conocer el hecho de que la composición de revestimiento resultante tiene una capacidad de procesamiento, una curabilidad y una resistencia de retorta excelentes. Sin embargo, la técnica anterior presenta desventajas relativas a la obtención de una procesabilidad y/o una curabilidad satisfactorias.

La referencia de patente 4 describe una composición de revestimiento de poliéster para una lámina metálica para una lata de dos piezas, así como una lámina metálica revestida con la composición.

La referencia de patente 5 describe una resina de copoliéster y un adhesivo que la utiliza.

La referencia de patente 6 describe una composición de resina de revestimiento para una superficie interior de una lata de tres piezas, así como una placa metálica revestida para una superficie interior de una lata de tres piezas revestida con la misma.

Referencias de patente

PTL 1: documento JP 2004-359759A

PTL 2: documento JP 2008-81617A

PTL 3: documento JP 2005-42110A

PTL 4: documento EP 0 538 774 A2

PTL 5: documento JP 2012-001688A

PTL 6: documento JP 2001-106968A

La presente invención se ha llevado a cabo teniendo en cuenta las desventajas de las técnicas según la técnica anterior. Específicamente, un objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer una resina de poliéster capaz de formar una película de revestimiento con una curabilidad extremadamente alta, así como una procesabilidad, una resistencia de retorta, una resistencia al contenido y una resistencia a la abolladura excelentes.

En el contexto de la presente invención se han realizado investigaciones con el fin de conseguir el objetivo anterior y, de este modo, completaron la presente invención. La presente invención presenta las siguientes características (1) a (7).

(1) Una resina de poliéster obtenida a partir de un componente de ácido policarboxílico y un componente de polioliol, en la que la resina de poliéster cumple las condiciones (i) a (iii) descritas a continuación:

(i) entre los componentes de ácido policarboxílico que constituyen la resina de poliéster, la relación de copolimerización total del componente de ácido tereftálico y del componente de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico es del 80% en moles o más;

(ii) entre los componentes de ácido policarboxílico que constituyen la resina de poliéster, la relación de copolimerización del componente de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico está comprendida entre el 2% y el 70% en moles; y

(iii) entre los componentes de polioliol que constituyen la resina de poliéster, la relación de copolimerización total del componente de etilenglicol y del componente de 1,2-propilenglicol es del 50% en moles o más, en la que la relación de copolimerización del componente de 1,2-propilenglicol está en exceso con respecto a la relación de copolimerización del componente de etilenglicol, en la que el límite inferior de la relación ponderal del etilenglicol que constituye la resina de poliéster, con respecto a los componentes de polioliol totales es de 5% en moles.

- 5 (2) La resina de poliéster según el punto (1), que tiene una viscosidad reducida comprendida entre 0,3 dl/g y 0,7 dl/g, una temperatura de transición vítrea de 70°C o más, una gravedad específica (30°C) de 1,245 o más y un índice de acidez de 200 eq/t o menos, en la que, para la medición de la viscosidad reducida, se disolvieron 0,1 g de muestra de resina de poliéster en una mezcla de disolventes (25 cm³) de fenol/tetracloroetano (relación de pesos 6/4), y la medición se llevó a cabo a 30°C.
- 10 (3) Una composición de resina para el revestimiento de latas, que comprende la resina de poliéster según los puntos (1) o (2) y un agente de curado, que contiene la resina de poliéster y el agente de curado en una relación ponderal de resina de poliéster/agente de curado = 98/2 a 50/50 (partes en peso).
- 15 (4) La composición de resina para el revestimiento de latas según el punto (3), en la que el agente de curado es un compuesto de isocianato bloqueado.
- (5) Un procedimiento para producir una placa metálica revestida para latas, que comprende una etapa de aplicación de la composición de resina para el revestimiento de latas según los puntos (3) o (4) sobre una placa metálica y el curado de la composición de resina.
- 20 (6) Una placa metálica revestida para latas sobre la que se coloca una capa que comprende la resina de poliéster según los puntos (1) o (2) como reactivo y un agente de curado como reactivo sobre la superficie de la placa metálica.
- (7) Una lata que comprende la placa metálica revestida para latas según el punto (6) como material constituyente.

25 La composición de resina utilizada para la composición de revestimiento de la presente invención comprende una resina de poliéster y un agente de curado, tiene una curabilidad extremadamente alta y permite que la película de revestimiento resultante tenga una excelente capacidad de procesamiento, así como una resistencia de retorta, una resistencia al contenido y una resistencia a la abolladura notables. Por consiguiente, la composición de resina de la presente invención es adecuada para su utilización como composición de revestimiento de latas.

30

La resina de poliéster de la presente invención puede obtenerse por reacción de un componente de ácido policarboxílico con un componente de polioliol, en la que la resina de poliéster cumple las siguientes condiciones (i) a (iii).

35

- (i) Entre los componentes de ácido policarboxílico que constituyen la resina de poliéster, la relación de copolimerización total del componente de ácido tereftálico y del componente de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico es del 80% en moles o más;
- 40 (ii) entre los componentes de ácido policarboxílico que constituyen la resina de poliéster, la relación de copolimerización del componente de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico está comprendida entre el 2% y el 70% en moles; y
- 45 (iii) entre los componentes de polioliol que constituyen la resina de poliéster, la relación de copolimerización total del componente de etilenglicol y del componente de 1,2-propilenglicol es del 50% en moles o más, donde la relación de copolimerización del componente de 1,2-propilenglicol está en exceso con respecto a la relación de copolimerización del componente de etilenglicol, donde el límite inferior de la relación de copolimerización del etilenglicol que constituye la resina de poliéster, con respecto a los componentes de polioliol totales, es del 5% en moles.
- 50

Entre los ejemplos de componentes de ácido policarboxílico que constituyen la resina de poliéster de la presente invención se incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido fenilendicarboxílico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico; ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico y ácido dimérico; ácidos dicarboxílicos alicíclicos, tales como ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroisofaftálico y ácido 1,2-ciclohexenodicarboxílico; y ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como ácido fumárico, ácido maleico y aducto de ácido terpénico-maleico. Se pueden seleccionar uno, dos o más de los ácidos anteriores para su utilización. Entre estos, en términos de procesabilidad, resistencia de retorta y resistencia al contenido, es preferente la utilización de ácido tereftálico y/o ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

55

60

La relación de copolimerización total de ácido tereftálico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico que constituye la resina de poliéster de la presente invención, con respecto a los componentes ácidos totales (componentes totales de ácido policarboxílico), está comprendida preferentemente entre el 80% y el 100% en moles, más preferentemente entre el 85% y el 100% en moles, aún más preferentemente entre el 90% y el 100% en moles, y de forma particularmente preferente entre el 95% y el 100% en moles. Una relación de copolimerización total

65

inferior a los intervalos mencionados anteriormente puede dar lugar a una procesabilidad y/o una resistencia a la abolladura inadecuadamente bajas.

El límite inferior de la relación de copolimerización de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico que constituye la resina de poliéster de la presente invención, con respecto a los componentes ácidos totales (componentes totales de ácido policarboxílico), es del 2% en moles. Una relación de copolimerización de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico inferior a los intervalos mencionados anteriormente puede dar lugar a una solubilidad en el disolvente y/o a una estabilidad de la composición de revestimiento inadecuadamente bajas, o puede disminuir indeseablemente la capacidad de procesamiento, la curabilidad y/o la resistencia a la abolladura. El límite superior de la relación de copolimerización de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico con respecto al componente ácido total es de 70% en moles. Una relación de copolimerización de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico inferior a los intervalos mencionados anteriormente puede dar lugar a una solubilidad en el disolvente y/o a una estabilidad de la composición de revestimiento inadecuadamente bajas, y/o puede disminuir indeseablemente la capacidad de procesamiento y/o la resistencia a la abolladura.

Entre los ejemplos de los componentes de polioli que constituyen la resina de poliéster de la presente invención se incluyen glicoles alifáticos, tales como etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 2,4-dietil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1-metil-1,8-octanodiol, 3-metil-1,6-hexanodiol, 4-metil-1,7-heptanodiol, 4-metil-1,8-octanodiol, 4-propil-1,8-octanodiol y 1,9-nonanodiol; polieterglicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol y politetrametilenglicol; y polioles alicíclicos, tales como 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, triclodecánoglicoles y bisfenoles hidrogenados. Se pueden seleccionar uno, dos o más componentes de polioli de entre los anteriores para su utilización. Entre estos, la utilización de etilenglicol y/o 1,2-propilenglicol es preferente en términos de resistencia de retorta y resistencia al contenido.

La relación de copolimerización total de etilenglicol y 1,2-propilenglicol que constituye la resina de poliéster de la presente invención, con respecto a los componentes de polioli totales, está comprendida preferentemente entre el 50% y el 100% en moles, más preferentemente entre el 60% y el 100% en moles, aún más preferentemente entre el 70% y el 100% en moles, de forma particularmente preferente entre el 80% y el 100% en moles y de la forma más preferente entre el 90% y el 100% en moles. Una relación de copolimerización total inferior a los intervalos anteriores puede disminuir desfavorablemente la Tg y puede afectar negativamente a la resistencia de retorta y/o la resistencia al contenido, disminuyendo en consecuencia la resistencia a la abolladura.

El límite inferior de la relación de copolimerización de etilenglicol que constituye la resina de poliéster de la presente invención, con respecto a los componentes de polioli totales, es preferentemente del 5% en moles. Si la relación de copolimerización del etilenglicol es inferior a los intervalos mencionados anteriormente, puede disminuir la curabilidad y también la Tg, lo que provoca una resistencia de retorta y/o una resistencia al contenido desfavorables. El límite superior de la relación de copolimerización de etilenglicol, con respecto a los componentes de polioli totales, es preferentemente del 45% en moles, más preferentemente del 40% en moles y aún más preferentemente del 35% en moles. Si la relación de copolimerización es superior a los intervalos mencionados anteriormente, la cristalinidad de la resina de poliéster se volverá inadecuadamente alta y la solubilidad en el disolvente y/o la estabilidad de la composición de revestimiento pueden verse reducidas.

El límite inferior de la relación de copolimerización de 1,2-propilenglicol que constituye la resina de poliéster de la presente invención, con respecto a los componentes de polioli totales, es preferentemente del 45% en moles, más preferentemente del 50% en moles, aún más preferentemente del 55% en moles, de forma particularmente preferente del 65% en moles y de la forma más preferente del 65% en moles. Si la relación de copolimerización es inferior a los intervalos mencionados anteriormente, la solubilidad en el disolvente y/o la estabilidad de la composición de revestimiento pueden verse reducidas. El límite superior de la relación de copolimerización de 1,2-propilenglicol con respecto a los componentes de polioli totales es, preferentemente, del 95% en moles, más preferentemente del 90% en moles, aún más preferentemente del 85% en moles y de forma particularmente preferente del 80% en moles. Si la relación de copolimerización es superior a los intervalos mencionados anteriormente, la capacidad de procesamiento y/o la curabilidad se pueden reducir.

Para formar la resina de poliéster de la presente invención es necesario que la relación de copolimerización del componente de 1,2-propilenglicol esté en exceso con respecto a la relación de copolimerización del componente de etilenglicol. El límite inferior del valor restado de la relación de copolimerización (relación molar) de 1,2-propilenglicol a la relación de copolimerización de etilenglicol es, preferentemente, del 10% en moles, más preferentemente del 20% en moles, aún más preferentemente del 30% en moles y de forma particularmente preferente del 35% en moles. Si el valor es inferior a los intervalos mencionados anteriormente, la cristalinidad de la resina de poliéster se vuelve inadecuadamente alta, la solubilidad en el disolvente y/o la estabilidad de la composición de revestimiento pueden disminuir y la capacidad de procesamiento y/o la resistencia a la abolladura también pueden disminuir.

- 5 Para formar la resina de poliéster de la presente invención, se pueden copolimerizar un componente de ácido policarboxílico y/o un componente de poliol con un componente trifuncional o de grado funcional superior. Entre los ejemplos de componentes de ácidos policarboxílicos trifuncionales o de grado funcional superior se incluyen el ácido trimelítico, el ácido piromelítico y el ácido benzofenona-tetracarboxílico. Entre los ejemplos de polioles trifuncionales o de grado funcional superior se incluyen el glicerol (glicerina), el trimetiloletano, el trimetilolpropano, el manitol, el sorbitol, el pentaeritritol y el α -metilglucósido. La utilización de estos componentes aumenta la densidad de reticulación cuando se somete a curado la composición de revestimiento, mejorando de este modo la procesabilidad.
- 10 La relación de copolimerización de un componente ácido trifuncional o de grado funcional superior (componente de ácido policarboxílico funcional) y un componente de glicol (componente de poliol), en componentes ácidos o de glicol, está comprendida preferentemente entre el 0% y el 5% en moles, más preferentemente entre el 0% y el 4% en moles, aún más preferentemente entre el 0% y el 3% en moles, y de forma particularmente preferente anterior-
15 mente, se pierde la flexibilidad de la resina de poliéster, con lo que disminuye la capacidad de procesamiento y/o la resistencia a la abolladura o se produce una gelificación durante la polimerización del poliéster.
- 20 Se puede añadir por cualquier método un índice de acidez a la resina de poliéster de la presente invención. Proporcionar un índice de acidez consigue los efectos siguientes. En concreto, mejora la curabilidad de la resina de poliéster con agente reticulante y mejora la adhesión al material metálico para latas o similares. Entre los ejemplos de métodos para proporcionar un índice de acidez se incluyen un método de despolimerización, en el que se añade anhídrido de ácido carboxílico polivalente en la segunda mitad del proceso de policondensación, y un método en el que se hace que un prepolímero (oligómero) tenga un índice de acidez elevado seguido de
25 policondensación, a fin de obtener una resina de poliéster con índice de acidez. El anterior método de despolimerización es más preferente debido a la sencillez de su operación y a su capacidad para obtener un índice de acidez predeterminado.
- 30 Entre los ejemplos de los anhídridos de ácidos carboxílicos polivalentes que pueden utilizarse para la adición de ácido en dicho método de despolimerización se incluyen el anhídrido ftálico, el anhídrido tetrahidroftálico, el anhídrido succínico, el anhídrido trimelítico, el anhídrido piromelítico y el anhídrido hexahidroftálico. Entre estos, es preferente el anhídrido trimelítico.
- 35 Entre las propiedades de la resina de poliéster de la presente invención, el índice de acidez está comprendido, preferentemente, entre 0 eq/t y 200 eq/t, más preferentemente entre 0 eq/t y 180 eq/t, aún más preferentemente entre 0 eq/t y 160 eq/t, e incluso más preferentemente entre 0 eq/t y 150 eq/t. Si el índice de acidez es superior a los intervalos mencionados anteriormente, la resistencia de retorta y/o la resistencia al contenido pueden volverse desfavorables.
- 40 Entre las propiedades de la resina de poliéster de la presente invención, el límite inferior de la viscosidad reducida (dl/g) es preferentemente de 0,3. Si la viscosidad reducida es inferior al valor mencionado anteriormente, la capacidad de procesamiento y la curabilidad se pueden reducir indeseablemente. El límite superior de la viscosidad reducida (dl/g) es, preferentemente, de 0,7. Si la viscosidad reducida es superior al valor mencionado anteriormente, puede verse reducida la solubilidad en el disolvente. Esto puede afectar
45 negativamente a la estabilidad de la composición de revestimiento y la operabilidad de revestimiento. En la presente invención, el término "viscosidad reducida" se define como el valor medido de acuerdo con el método descrito en los ejemplos.
- 50 Entre las propiedades de la resina de poliéster de la presente invención, el límite inferior de la temperatura de transición vítrea (T_g) es, preferentemente, de 70°C, más preferentemente de 75°C, aún más preferentemente de 78°C y de forma particularmente preferente de 80°C. Si la temperatura de transición vítrea (T_g) es inferior a los intervalos anteriores, la resistencia de retorta y/o la resistencia al contenido pueden volverse indeseablemente bajas. El límite superior de la temperatura de transición vítrea (T_g) es, preferentemente, de 120°C, más preferentemente de 100°C, y aún más preferentemente de 105°C. Superar el intervalo anterior no es deseable
55 desde el punto de vista económico y de la productividad. En la presente invención, el valor de la T_g es casi el mismo que el de la T_{ig} , definida por la norma JISK7121-1987; sin embargo, estrictamente, el valor se define como el valor medido por el método descrito en los ejemplos.
- 60 Entre las propiedades de la resina de poliéster de la presente invención, el límite inferior de la gravedad específica es, preferentemente, de 1,245, más preferentemente de 1,248, aún más preferentemente de 1,250, de forma particularmente preferente de 1,255 y de la forma más preferente de 1,260. Si la gravedad específica es inferior a los intervalos mencionados anteriormente, la capacidad de procesamiento y la curabilidad se pueden reducir indeseablemente. La gravedad específica es, preferentemente, de 1,400. La producción de una resina con una gravedad específica superior al intervalo mencionado anteriormente es difícil desde el punto de vista
65 técnico. En la presente invención, la gravedad específica se define como el valor medido por el método descrito en los ejemplos.

Entre las propiedades de la resina de poliéster de la presente invención, la temperatura de transición vítrea (Tg) se puede controlar variando los componentes de copolimerización y las proporciones de los mismos. Por ejemplo, la Tg tiende a ser más alta al aumentar, como componente de ácido policarboxílico que constituye la resina de poliéster, la relación de copolimerización de ácido policarboxílico aromático o ácido policarboxílico alicíclico. La Tg también tiende a ser más alta al aumentar, como componente de poliol que constituye la resina de poliéster, la relación de copolimerización de un poliol alicíclico o poliol alifático cuya cadena principal tiene 3 átomos de carbono o menos. Por el contrario, la Tg tiende a disminuir al aumentar la relación de copolimerización, como componente de ácido policarboxílico que constituye la resina de poliéster, de ácido policarboxílico alifático. La Tg también tiende a disminuir al aumentar la relación de copolimerización, como componente de poliol que constituye la resina de poliéster, de una resina de poliéster de poliol alicíclico cuya cadena principal tiene 4 átomos de carbono o más.

Entre las propiedades de la resina de poliéster de la presente invención, la gravedad específica se puede controlar variando los componentes de copolimerización y las proporciones de los mismos. Por ejemplo, la gravedad específica tiende a ser más alta al aumentar la relación de copolimerización, como componentes de poliol que constituyen la resina de poliéster, de un poliol alifático cuya cadena principal tiene 3 átomos de carbono o menos y cuya cadena lateral tiene 2 átomos de carbono o menos. Por el contrario, la gravedad específica tiende a disminuir al aumentar la relación de copolimerización, como componentes de ácido policarboxílico que constituyen la resina de poliéster, de un ácido policarboxílico alifático cuya cadena principal tiene 4 átomos de carbono o más, con o sin cadena lateral. La gravedad específica también tiende a disminuir al aumentar la relación de copolimerización de, como componentes de poliol que constituyen la resina de poliéster, un poliol alifático cuya cadena principal tiene 4 o más átomos de carbono, con o sin una cadena lateral, o al aumentar la relación de copolimerización de un poliol alifático cuya cadena principal tiene 3 o más átomos de carbono y cuya cadena lateral tiene 3 o más átomos de carbono.

La resina de poliéster de la presente invención se puede producir por un procedimiento de policondensación de poliésteres conocido. Por ejemplo, se puede utilizar un procedimiento de polimerización directa, en el que un componente de ácido policarboxílico y un componente de poliol se esterifican para obtener un oligómero. El oligómero obtenido de este modo se somete a continuación a policondensación en estado fundido a presión reducida y temperatura elevada. Otro ejemplo es un procedimiento de transesterificación en el que el éster de alquilo inferior C₁₋₂ obtenido a partir de ácido policarboxílico se somete a transesterificación con un componente de poliol para obtener un oligómero, y el oligómero resultante se somete a continuación a policondensación en estado fundido a presión reducida y temperatura elevada. La resina de poliéster de la presente invención se puede producir por cualquiera de los métodos, dado que no existen diferencias apreciables entre sus propiedades y las propiedades de la composición de resina resultante para el revestimiento de latas.

En cuanto a la solubilidad en el disolvente y la estabilidad de la composición de revestimiento, las propiedades de la resina de poliéster de la presente invención son preferentemente de tal naturaleza que no se observan picos claros del punto de fusión (Tm) medido por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Si la resina de poliéster muestra un punto de fusión y tiene cristalinidad, la solubilidad en el disolvente y/o la estabilidad de la composición de revestimiento se reducen, lo que puede provocar una disminución de la capacidad de procesamiento y/o la resistencia a la abolladura.

El agente de curado que constituye la composición de resina para el revestimiento de latas según la presente invención no está particularmente limitado mientras pueda reaccionar con la resina de poliéster de la presente invención y formar una estructura de reticulación. Entre los ejemplos preferentes del mismo se incluyen un compuesto de isocianato, una resina fenólica, una resina amino y una resina epoxi. En cuanto a la capacidad de procesamiento, el agente de curado que constituye la composición de resina para el revestimiento de latas según la presente invención es, preferentemente, un compuesto de isocianato y, más preferentemente, un compuesto de isocianato bloqueado.

Entre los ejemplos de compuestos de isocianato se incluyen isocianatos, por ejemplo, diisocianatos aromáticos, tales como diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, 1,4-diisocianato de xileno, 1,3-diisocianato de xileno, diisocianato de tetrametilxileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difeniléter, 4,4'-diisocianato de 2-nitrodifenilo, 4,4'-diisocianato de 2,2'-difenilpropano, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilpropano, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de p-fenileno, 1,4-diisocianato de naftileno, 1,5-diisocianato de naftileno y 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetoxidifenilo; poliisocianatos aromáticos, tales como poliisocianato de polimetileno y diisocianato de tolileno bruto; diisocianatos alifáticos, tales como diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de decametileno y diisocianato de lisina; diisocianatos alicíclicos, tales como diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de tolileno hidrogenado, diisocianato de xileno hidrogenado y diisocianato de difenilmetano hidrogenado; productos modificados con biuret de los isocianatos mencionados anteriormente; productos modificados con uretodiona de los isocianatos mencionados anteriormente; productos modificados con carbodiimida de los isocianatos mencionados anteriormente; productos modificados con isocianurato de los isocianatos mencionados anteriormente; productos modificados con uretodiona de los isocianatos mencionados

anteriormente; aductos de los isocianatos mencionados anteriormente con poliol; y mezclas de los productos modificados.

5 Entre estos, se pueden seleccionar uno, dos o más para su utilización. Además, pueden utilizarse en forma de precursores de uretano, tales como prepolímeros, modificaciones, derivados y mezclas de un compuesto de isocianato con un compuesto que contiene grupos hidrógeno, tal como un poliol o una poliamina.

10 Entre los ejemplos preferidos de agentes de curado contenidos en las composiciones de resina para el revestimiento de latas según la presente invención se incluyen un compuesto de isocianato bloqueado, en el que los grupos NCO terminales del compuesto de isocianato están bloqueados. Entre los ejemplos de agentes bloqueantes se incluyen compuestos a base de fenol, tales como fenol, cresol, etilfenol y butilfenol; compuestos a base de alcohol, tales como 2-hidroxipiridina, butil celosolve, éter monometílico de propilenglicol, alcohol bencílico, metanol, etanol, n-butanol, isobutanol y 2-etilhexanol; compuestos a base de metileno activo, tales como malonato de dimetilo, malonato de dietilo, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo y acetilacetona; 15 compuestos a base de mercaptano, tales como butil mercaptano y dodecil mercaptano; compuestos ácidos a base de amida, tales como acetanilida y amida de ácido acético; compuestos a base de lactama, tales como ϵ -caprolactama, δ -valerolactama y γ -butirolactama; compuestos a base de imidazol, tales como imidazol y 2-metilimidazol; compuestos a base de urea, tales como urea, tiourea y etilenurea; compuestos a base de oxima, tales como formamidaxima, acetaldehidoxima, acetona oxima, metil etil cetona oxima, metil isobutil cetona oxima y ciclohexanona oxima; y compuestos a base de amina, tales como difenilaminilina, anilina, carbazol, etilenimina y polietilenimina. Dichos compuestos pueden utilizarse solos o combinados.

20 Se puede llevar a cabo una reacción de un agente bloqueante de este tipo con un componente de agente de curado de isocianato, por ejemplo, a entre 20°C y 200°C, utilizando un disolvente inactivo y/o un catalizador conocidos, si es necesario. Preferentemente, el agente bloqueante se utiliza en una cantidad entre 0,7 y 1,5 veces mayor en moles que la de los grupos isocianato terminales.

30 La relación de composición (relación de pesos) del compuesto de isocianato bloqueado utilizado en la presente invención es resina de poliéster/compuesto de isocianato bloqueado = 98/2 a 50/50 (partes en peso), y más preferentemente es resina de poliéster/agente de curado = 95/5 a 60/40 (partes en peso). Si la relación de composición del compuesto de isocianato bloqueado es inferior a 2 partes en peso con respecto a 98 partes en peso de resina de poliéster, no se puede alcanzar una curabilidad satisfactoria y la capacidad de procesamiento, la resistencia de retorta, la resistencia al contenido y/o la resistencia a la abolladura pueden verse indeseablemente reducidas. Si la relación de composición del compuesto de isocianato bloqueado es mayor de 35 50 partes en peso con respecto a 50 partes en peso de la resina de poliéster, permanecen en la misma componentes de agente de curado sin reaccionar, lo que puede hacer disminuir indeseablemente la resistencia de retorta y/o la resistencia al contenido.

40 Dependiendo de las propiedades requeridas, la composición de resina para el revestimiento de latas según la presente invención se puede combinar con pigmentos inorgánicos conocidos, tales como óxido de titanio y sílice; aditivos conocidos, tales como ácido fosfórico y productos esterificados del mismo; catalizadores de curado, tales como compuestos organoestánicos; y aditivos conocidos, tales como suavizantes de superficie, agentes antiespumantes, dispersantes y lubricantes. En particular, los lubricantes son importantes para proporcionar 45 lubricidad a las películas de revestimiento necesarias para formar latas DI, latas DR (o DRD) u otras latas. Entre los ejemplos preferidos de los mismos se incluyen cera de éster de ácido graso, que es un producto esterificado de un compuesto de poliol y un ácido graso, cera a base de silicona, cera a base de flúor, ceras de poliolefina, tales como polietileno, cera a base de lanolina, cera montana, cera microcristalina y cera de carnauba. El lubricante puede utilizarse individualmente o combinando dos o más de ellos.

50 Con la composición de resina para el revestimiento de latas según la presente invención puede formarse una composición de revestimiento, con la condición de que se disuelva en un disolvente orgánico conocido. Entre los ejemplos de disolvente orgánico que puede utilizarse para formar una composición de revestimiento se incluyen tolueno, xileno, compuestos hidrocarbonados aromáticos, acetato de etilo, acetato de butilo, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona, isoforona, metil celosolve, butil celosolve, acetato de éter monoetílico de 55 etilenglicol, acetato de éter monoetílico de dietilenglicol, monoacetato de etilenglicol, metanol, etanol, butanol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol y similares. Entre estos, se seleccionan uno, dos o más compuestos por su solubilidad, velocidad de vapor, etc., y luego se utilizan.

60 Pueden añadirse otras resinas a la composición de resina para el revestimiento de latas según la presente invención con el fin de mejorar las propiedades, tal como aumentar la flexibilidad de la película de revestimiento, aplicar adhesión o similares. Entre los ejemplos de las otras resinas se incluyen un copolímero de etileno copolimerizado y ácido carboxílico insaturado polimerizable, y un ionómero de un copolímero de etileno copolimerizado y ácido carboxílico polimerizable. Mediante la adición, por lo menos, de una resina seleccionada 65 entre las anteriores, puede aplicarse la flexibilidad y/o adhesión de la película de revestimiento.

La composición de resina para el revestimiento de latas según la presente invención puede aplicarse a una superficie, a las dos superficies o a los bordes de las mismas, si es necesario, de cualquier placa metálica compuesta por cualquier metal que pueda utilizarse para artículos tales como latas para bebidas, latas para alimentos enlatados, tapas y cierres de las mismas, o similares. Entre los ejemplos de materiales metálicos se incluyen placa de estaño, acero sin estaño y aluminio. La placa metálica compuesta por los materiales mencionados anteriormente puede someterse previamente a un tratamiento con fosfato, un tratamiento con cromato de ácido crómico, un tratamiento con cromato de ácido fosfórico, un tratamiento de prevención de la corrosión con un agente de prevención de la oxidación y un tratamiento superficial para mejorar la adhesión de la película de revestimiento.

La placa metálica revestida de la presente invención puede obtenerse aplicando la composición de revestimiento de la presente invención a una placa metálica mediante aplicación de revestimiento por rodillo, aplicación por pulverización u otros métodos de revestimiento conocidos. El espesor del revestimiento no está particularmente limitado; sin embargo, el grosor está comprendido, preferentemente, entre 3 μm y 18 μm como espesor de película seca, y más preferentemente entre 3 μm y 10 μm . Generalmente, las condiciones de cocción de la película de revestimiento son de aproximadamente entre 100°C y 300°C durante aproximadamente entre 5 segundos y 30 minutos, y más preferentemente de aproximadamente entre 150°C y 250°C durante aproximadamente entre 1 minuto y 15 minutos.

La presente invención se explica a partir de los ejemplos. Sin embargo, el alcance de la presente invención no se limita a los mismos. La evaluación del valor característico en cada ejemplo se midió, respectivamente, sobre la base de los métodos descritos a continuación.

(1) Medición de la composición de resina

Se disolvió una muestra de resina de poliéster en cloroformo deuterado y se llevó a cabo un análisis de $^1\text{H-RMN}$ con un sistema de resonancia magnética nuclear (RMN) 400-MR (fabricado por Varian Inc.). La razón molar se calculó a partir de la relación del valor integrado obtenido de este modo.

(2) Medición del peso molecular promedio en número

Una muestra de ensayo de resina de poliéster se disolvió y/o diluyó con tetrahidrofurano de tal modo que la concentración de resina de la misma fuera de aproximadamente el 0,5% en peso, y la muestra se filtró con un filtro de membrana compuesto por tetrafluoruro de polietileno con un tamaño de poro de 0,5 μm para obtener la muestra de ensayo para la medición. El peso molecular se midió utilizando cromatografía de permeación sobre gel (GPC) con tetrahidrofurano como fase móvil y un refractómetro diferencial como detector. El caudal fue de 1 ml/min y la temperatura de la columna se ajustó a 30°C. Como columnas, se utilizaron las columnas KF-802, 804L y 806L, fabricadas por Showa Denko K. K. Se utilizó poliestireno monodisperso para el patrón de peso molecular.

(3) Medición de la viscosidad reducida (unidad: dl/g)

Se disolvieron 0,1 g de muestra de resina de poliéster en un disolvente mixto (25 cm^3) de fenol/tetracloroetano (relación de pesos 6/4) y se llevó a cabo la medición a 30°C.

(4) Medición de la temperatura de transición vítrea (Tg)

La temperatura de transición vítrea (Tg) se midió con un calorímetro de barrido diferencial (fabricado por Seiko Instruments Inc.; DSC-200). Se colocó una muestra de resina de poliéster (5 mg) en un recipiente de aluminio de tipo tapa a presión y se cerró. Utilizando nitrógeno líquido, la muestra se enfrió a -50°C y a continuación se calentó a 150°C a razón de 20°C/min. En la curva endotérmica obtenida en este proceso, se determinó que la temperatura en la intersección de la línea basal antes de la aparición de un pico endotérmico y la tangente que se extiende hacia un pico endotérmico era una temperatura de transición vítrea (Tg, unidad: °C).

(5) Medición del índice de acidez

Se disolvieron 0,2 g de muestra de resina de poliéster en 40 ml de cloroformo y la solución obtenida se sometió a valoración utilizando una solución de hidróxido de potasio 0,01 N en etanol, obteniéndose un equivalente por 10^6 g de resina que contiene grupos carboxi (equivalentes/ 10^6 g). Se utilizó fenolftaleína como indicador.

(6) Producción de la pieza de ensayo

Se aplicó una composición de revestimiento a una superficie de una placa de estaño (JISG3303SPTE, 70 mm x 150 mm x 0,3 mm) con un dispositivo de revestimiento de barras, de tal modo que el espesor de la película después del secado fue de entre 5 μm y 8 μm , y a continuación se llevó a cabo un curado por cocción a 205°C durante 10 minutos, obteniéndose una pieza de ensayo (en lo sucesivo, la misma se denomina pieza de ensayo).

(7) Evaluación de la capacidad de procesamiento

5 Cada una de las piezas de ensayo obtenidas de este modo se doblaron 180° en la dirección en la que la película de revestimiento mira hacia el exterior. La capacidad de procesamiento se evaluó midiendo el valor de la corriente eléctrica en las grietas de la película de revestimiento generadas en la parte doblada. Se colocó una esponja (anchura: 20 mm, profundidad: 50 mm, espesor: 10 mm) empapada en una solución acuosa de NaCl al 1% sobre un electrodo de placa de aluminio (anchura: 20 mm, profundidad: 50 mm, espesor: 0,5 mm). La parte central de la parte doblada de la pieza de ensayo se hizo contactar con la esponja de tal modo que se encontrara en posición paralela al lado de 20 mm de la esponja. Se aplicó una tensión de corriente continua de 5,0 V a través del electrodo de placa de aluminio y la superficie posterior de la pieza de ensayo, y a continuación se midió el valor de la corriente de flujo. Cuanto menor sea el valor de la corriente de flujo, mejor es la propiedad de flexión.

15 Criterios

A: Menos de 0,5 mA

20 B: 0,5 mA o más, pero menos de 1,0 mA

C: 1,0 mA o más, pero menos de 2,0 mA

D: 2,0 mA o más

25 (8) Evaluación de la curabilidad

30 Se presionó un fieltro de gasa empapado en metiletilcetona contra la superficie de la película de revestimiento de la pieza de ensayo, de tal manera que el área de contacto fue de 1 cm², y a continuación se llevó a cabo un ensayo de frotamiento con una carga de 500 g. Se contó el número de frotaciones hasta que la película de revestimiento se desprendió (un frotamiento de ida y vuelta se contó como un frotamiento). Los resultados se evaluaron a través de los siguientes criterios.

Criterios

35 A: La película de revestimiento no se desprendió ni siquiera tras frotar 50 veces o más, y no se observó ningún cambio en la película de revestimiento.

40 B: La película de revestimiento se desprendió tras frotar de 25 a 49 veces y la placa de estaño quedó al descubierto.

C: La película de revestimiento se desprendió tras frotar de 16 a 24 veces y la placa de estaño quedó al descubierto.

45 D: La película de revestimiento se desprendió tras frotar 15 veces o menos y la placa de estaño quedó al descubierto.

(9) Evaluación de la resistencia de retorta

50 Cada una de las piezas de ensayo se colocó individualmente en un vaso de acero inoxidable. Se vertió agua de intercambio iónico en el vaso hasta que la superficie del agua alcanzó la mitad de la altura del mismo. El resultado se colocó en un autoclave de una máquina de ensayo de retorta (Tommy Industry Co., Ltd, ES-315) y a continuación se sometió a un tratamiento de retorta a 125°C durante 90 minutos. La evaluación tras el tratamiento se llevó a cabo en la parte en la que el vapor estaba en contacto, que es la parte de una película de revestimiento que se suele suponer expuesta a condiciones más duras. El enrojecimiento de la película de revestimiento y la aparición de ampollas se observaron visualmente y se evaluaron a través de los siguientes criterios.

Criterios

60 A: Excelente

B: Se observó un ligero enrojecimiento, pero no se observaron ampollas

65 C: Se observaron cierto enrojecimiento y/o alguna ampolla

D: Se observaron un enrojecimiento notable y/o un número notable de ampollas

(10) Evaluación de la resistencia al contenido

Cada una de las piezas de ensayo se colocó individualmente en un vaso de acero inoxidable. Se vertió en el vaso una solución acuosa que contenía el 3% en peso de sal común y el 3% en peso de ácido cítrico, hasta que toda la pieza de ensayo quedó sumergida por la solución. El resultado se colocó en un autoclave de una máquina de ensayo de retorta (Tommy Industry Co., Ltd, ES-315) y a continuación se sometió a un tratamiento de retorta a 125°C durante 90 minutos. A continuación, el enrojecimiento de la película de revestimiento y la aparición de ampollas se observaron visualmente y se evaluaron a través de los siguientes criterios.

Criterios

A: Excelente

B: Se observó un ligero enrojecimiento, pero no se observaron ampollas

C: Se observaron cierto enrojecimiento y/o alguna ampolla

D: Se observaron un enrojecimiento notable y/o un número notable de ampollas

(11) Evaluación de la resistencia a la abolladura

Se llevó a cabo el siguiente ensayo con un medidor de impacto de DuPont. La pieza de ensayo que se sometió al tratamiento de retorta descrito en el punto (9) se colocó con la superficie de revestimiento hacia abajo. En la pieza de ensayo, se presionó un troquel de caída con una porción de cabeza que tenía un diámetro de 1/2 pulgada contra la parte no pintada dentro del área que estaba en contacto con vapor. Se dejó caer un peso de 1 kg sobre la pieza de ensayo desde una altura de 50 cm para aplicar un impacto. A continuación, se colocó una esponja (anchura: 20 mm, profundidad: 50 mm, espesor: 10 mm) empapada en una solución acuosa de NaCl al 1% en peso sobre un electrodo de placa de aluminio (anchura: 20 mm, profundidad: 50 mm, espesor: 0,5 mm). La parte convexa de la pieza de ensayo, a la que se aplicó el impacto, se hizo contactar con la esponja. Se aplicó una tensión de corriente continua de 5,0 V a través del electrodo de placa de aluminio y la parte no pintada de la superficie posterior de la pieza de ensayo a fin de medir el valor de la corriente eléctrica. Cuanto menor sea el valor de la corriente eléctrica, mejor es la propiedad de flexión.

Criterios

A: Menos de 0,5 mA

B: 0,5 mA o más, pero menos de 1,0 mA

C: 1,0 mA o más, pero menos de 2,0 mA

D: 2,0 mA o más

Ejemplo sintético (1) de resina de poliéster por un método de polimerización directa

En un autoclave de 10 litros se introdujeron ácido tereftálico (2.251 partes en peso), ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (189 partes en peso), anhídrido trimelítico (28 partes en peso), etilenglicol (344 partes en peso), 1,2-propilenglicol (1.795 partes en peso) y, como catalizador, 1,0 parte en peso de titanato de tetra-n-butilo (en adelante, puede denominarse TBT) (0,02% en moles con respecto a los componentes ácidos totales). Se llevó a cabo una reacción de esterificación a la vez que se aplicó nitrógeno a presión a 343,23 kPa (3,5 kg/cm²) y se calentó progresivamente hasta 235°C a lo largo de 3 horas. A continuación, la presión del sistema interior se redujo gradualmente a lo largo de una hora hasta 10 mmHg para llevar a cabo la polimerización por reducción de la presión. Al mismo tiempo, la temperatura se aumentó a 250°C. La pospolimerización se llevó a cabo a un vacío de 1332 Pa (1 mmHg) o menor durante 70 minutos, obteniéndose la resina de poliéster de la presente invención (ejemplo sintético (1)). La resina de poliéster obtenida de este modo tenía un peso molecular promedio en número de 21.000, una viscosidad reducida de 0,63 dl/g, una temperatura de transición vítrea (T_g) de 85°C, un índice de acidez de 15 eq/t y una gravedad específica (30°C) de 1,280.

Ejemplos sintéticos (2) a (5), (7) y (8), ejemplo sintético de referencia (6) y ejemplos sintéticos comparativos (1) a (6) por un método de polimerización directa

Las resinas de poliéster de la presente invención (ejemplos sintéticos (2) a (5), (7) y (8), ejemplo sintético de referencia (6) y ejemplos sintéticos comparativos (1) a (6)) se obtuvieron por el mismo método de polimerización directa que en el ejemplo sintético (1), excepto porque la composición de los materiales de partida se modificó de tal modo que las resinas resultantes tuvieran las composiciones indicadas en las tablas 1 y 2.

Ejemplo sintético (9) de resina de poliéster por transesterificación

5 En un matraz de 3 litros equipado con un agitador, un condensador y un termómetro, se introdujeron tereftalato de dimetilo (878 partes en peso), 2,6-naftalenodicarboxilato de dimetilo (71 partes en peso), anhídrido trimelítico (9 partes en peso), etilenglicol (115 partes en peso), 1,2-propilenglicol (599 partes en peso) y, como catalizador, 0,3 partes en peso de titanato de tetra-n-butilo (en adelante, puede denominarse TBT) (0,02% en moles con respecto a los componentes ácidos totales). La reacción de transesterificación se llevó a cabo mientras se calentaba de 160°C a 220°C a lo largo de 4 horas. A continuación, la presión del sistema interior se redujo gradualmente a lo largo de 20 minutos hasta 5 mmHg para llevar a cabo una polimerización inicial por reducción de la presión. Al mismo tiempo, la temperatura se aumentó a 250°C. La pospolimerización se llevó a cabo a un vacío de 1 mmHg o menor durante 70 minutos, obteniéndose la resina de poliéster de la presente invención (ejemplo sintético (9)).

Tabla 1

Composición de la resina		Ejemplo sintético 1	Ejemplo sintético 2	Ejemplo sintético 3	Ejemplo sintético 4	Ejemplo sintético 5	Ejemplo sintético de referencia 6	Ejemplo sintético 7	Ejemplo sintético 8	Ejemplo sintético 9
Componentes de ácido poliacrílico	Acido tereftálico	93	88	79	60	98		90	65	93
	Acido 2,6-naftalenodicarboxílico	6	12	18	20	2	80	9,5	35	6
	Acido isoftálico			3	9,2		10			
	Acido trimelítico	1			0,8			0,5		1
	Acido sebáico				10		10			
	Acido trimelítico (adición postsíntesis)						1			
	Etilenglicol	25	30	10	20	18		35	12	25
	1,2-propilenglicol	75	69,5	79,3	70	66,4	99	45	64,4	75
	Neopentilglicol					5				
	1,4-ciclohexanodimetanol			10		10			20	
2-metil-1,3-propanodiol				10						
Trimetilolpropano		0,5	0,7			0,6	1		0,6	
Características de la resina	Peso molecular promedio en número	21.000	12.500	13.000	14.500	11.000	8.000	13.500	19.000	21.000
	Viscosidad reducida (dl/g)	0,63	0,48	0,50	0,53	0,45	0,4	0,51	0,61	0,63
	Tg (°C)	85	86	87	72	82	80	90	97	85
	Índice de acidez (eq/t)	15	14	5	4	6	85	3	5	15
	Gravedad específica (30°C)	1,280	1,278	1,268	1,260	1,261	1,262	1,260	1,260	1,254

Tabla 2

Composición de la resina		Ejemplo sintético comparativo 1	Ejemplo sintético comparativo 2	Ejemplo sintético comparativo 3	Ejemplo sintético comparativo 4	Ejemplo sintético comparativo 5	Ejemplo sintético comparativo 6
Componentes de ácido poliacrílico	Acido tereftálico	99,5	99,8		45	82	55
	Acido 2,6-naftalenedicarboxílico			100	15	18	45
	Acido isoftálico				40		
	Acido trimelítico	0,5	0,2				
	Acido sebáico				10		10
	Acido trimelítico (adición postsíntesis)						
	Etilenglicol	10	25	35	20	15	40
	1,2-propilenglicol	75	75	44,3	69,5	25	34,5
	Neopentilglicol						
	1,4-ciclohexanodimetanol	15		20			25
Componentes de polialcohol (polio)	2-metil-1,3-propanodiol					60	
	Trimetilolpropano			0,7	0,5		0,5
Características de la resina	Peso molecular promedio en número	16.000	18.000	5.000	13.000	16.000	12.000
	Viscosidad reducida (dl/g)	0,55	0,58	0,32	0,50	0,55	0,47
	Tg (°C)	83	77	115	82	65	108
	Índice de acidez (eq/t)	5	17	7	18	10	3
	Gravedad específica (30°C)	1,248	1,275	1,256	1,272	1,246	1,280

Ejemplo de producción de barniz de resina

5 Las resinas de poliéster producidas en los ejemplos sintéticos (1) a (5) y (7) a (9), el ejemplo sintético de referencia (6) y los ejemplos sintéticos comparativos (1) a (6) se disolvieron en ciclohexanona/Solvesso™ 150 = 1/1 (relación ponderal), obteniéndose barnices de resina con un contenido de sólidos del 40% en peso.

Ejemplo (1)

10 Se mezclaron el barniz de resina del ejemplo sintético (1) (45 partes), isocianato bloqueado basado en IPDI (fabricado por Bayer MaterialScience, Desmodur VP LS 2078/2, contenido de sólidos del 60% en peso, 3,3 partes), y DBTL (dilaurato de dibutilestano, 0,02 partes). La mezcla resultante se diluyó con ciclohexanona/Solvesso™ 150 = 1/1 (relación de pesos) hasta que su viscosidad se volvió deseable para el revestimiento, obteniéndose la composición de revestimiento de la presente invención. La composición obtenida
15 de ensayo de la placa metálica revestida de la presente invención. Las tablas 3 y 4 indican las proporciones de los componentes de cada composición de revestimiento y los resultados de la evaluación de las piezas de ensayo.

Ejemplos (2) a (5), (7) y (8), ejemplo sintético de referencia (6) y ejemplos comparativos (1) a (7)

20 La composición de resina para el revestimiento de latas según la presente invención se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo (1), excepto porque las composiciones se cambiaron por las indicadas en las tablas 3 o 4. A continuación, la aplicación y la cocción se realizaron de la misma manera descrita anteriormente, obteniéndose una pieza de ensayo de la placa metálica revestida de la presente invención. La tabla 3 muestra
25 las proporciones de los componentes de cada composición de revestimiento y los resultados de la evaluación de las piezas de ensayo.

Tabla 3

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo de referencia 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Composición de revestimiento	Relación de pesos componentes/sólidos	Ejemplo sintético 1	Ejemplo sintético 2	Ejemplo sintético 3	Ejemplo sintético 4	Ejemplo sintético 5	Ejemplo sintético de referencia 6	Ejemplo sintético 7	Ejemplo sintético 8	Ejemplo sintético 9
	Tipo de resina de poliéster	90	83	75	85	70	65	85	80	90
Rendimiento de la película	Cantidad de resina de poliéster			25		30				
	Compuesto de isocianato bloqueado				15		35		20	
		10	17					15		10
	Catalizador	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Capacidad de procesamiento	A	A	A	B	B	B	B	B	A
Curabilidad	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A
Resistencia de retorta	A	A	A	B	A	A	A	A	B	A
Resistencia al contenido	A	A	A	B	A	A	A	A	B	A
Resistencia a la abolladura	A	A	A	B	B	B	B	B	B	A

Tabla 4

		Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6	Ej. comp. 7	
Composición de revestimiento Relación de pesos componentes/sólidos	Tipo de resina de poliéster	Ejemplo sintético comparativo 1	Ejemplo sintético comparativo 2	Ejemplo sintético comparativo 3	Ejemplo sintético comparativo 4	Ejemplo sintético comparativo 5	Ejemplo sintético comparativo 6	Ejemplo sintético 1	
	Cantidad de resina de poliéster	80	90	60	75	88	80	100	
	Compuesto de isocianato bloqueado	Coronate 2513			40				
		VESTANAT B 1370	20				12		
		DESMODUR VPLS 2078/2		10		25		20	
	Catalizador	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
	Rendimiento de la película	Capacidad de procesamiento	D	C	D	D	B	D	D
		Curabilidad	D	D	B	A	B	A	D
		Resistencia de retorta	A	B	A	A	D	A	C
		Resistencia al contenido	A	B	A	A	D	A	D
Resistencia a la abolladura		C	C	C	D	C	C	D	

Coronate 2513: fabricado por Nippon Polyurethane Industry Co. Ltd., compuesto de isocianato bloqueado a base de HDI

5 Vestanat B 1370: fabricado por Evonik Industries AG, compuesto de isocianato bloqueado a base de IPDI

Desmodur VP LS 2078/2: fabricado por Bayer MaterialScience, compuesto de isocianato bloqueado a base de IPDI

10 DBTL: dilaurato de dibutilestano

Tal como se aprecia a partir de las tablas 3 y 4, la película de revestimiento obtenida a partir de la composición de resina para el revestimiento de latas que utiliza la resina de poliéster de la presente invención muestra excelentes propiedades de capacidad de procesamiento, curabilidad, resistencia de retorta, resistencia al contenido y resistencia a la abolladura.

15 El producto de la presente invención es una resina de poliéster, una composición de resina para el revestimiento de latas y una placa metálica revestida para latas a la que se ha aplicado el revestimiento para latas, presentando dicho revestimiento para latas una capacidad de procesamiento, una curabilidad, una resistencia de retorta, una resistencia al contenido y una resistencia a la abolladura excelentes. El producto de la presente
20 invención se utiliza adecuadamente como componente principal de una composición de revestimiento que se aplica a latas de alimentos y bebidas, etc.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Resina de poliéster obtenida a partir de un componente de ácido policarboxílico y un componente de poliol, en la que la resina de poliéster cumple las condiciones (i) a (iii) descritas a continuación:
- (i) entre los componentes de ácido policarboxílico que constituyen la resina de poliéster, la relación de copolimerización total del componente de ácido tereftálico y el componente de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico es 80% en moles o más;
- 10 (ii) entre los componentes de ácido policarboxílico que constituyen la resina de poliéster, la relación de copolimerización del componente de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico es de 2 a 70% en moles; y
- (iii) entre los componentes de poliol que constituyen la resina de poliéster, la relación de copolimerización total del componente de etilenglicol y el componente de 1,2-propilenglicol es de 50% en moles o superior,
- 15 en la que la relación de copolimerización del componente de 1,2-propilenglicol es excesiva con respecto a la relación de copolimerización del componente de etilenglicol,
- en la que el límite inferior de la relación de copolimerización del etilenglicol que constituye la resina de poliéster, con respecto a los componentes de poliol totales, es de 5% en moles.
- 20 2. Resina de poliéster según la reivindicación 1, que presenta una viscosidad reducida de 0,3 a 0,7 dl/g, una temperatura de transición vítrea de 70°C o superior, una gravedad específica (30°C) de 1,245 o superior y un índice de acidez de 200 eq/t o inferior,
- 25 en la que para la medición de la viscosidad reducida, se disolvieron 0,1 g de muestra de resina de poliéster en un disolvente de mezcla (25 cm³) de fenol/tetracloroetano (relación ponderal 6/4), y la medición se llevó a cabo a 30°C.
- 30 3. Composición de resina para el revestimiento de latas que comprende la resina de poliéster según la reivindicación 1 o 2 y un agente de curado, que contiene la resina de poliéster y el agente de curado en una relación ponderal de resina de poliéster/agente de curado = 98/2 a 50/50 (partes en peso).
- 35 4. Composición de resina para el revestimiento de latas según la reivindicación 3, en la que el agente de curado es un compuesto de isocianato bloqueado.
5. Procedimiento para producir una placa metálica revestida para lata, que comprende una etapa de aplicar la composición de resina para el revestimiento de latas según la reivindicación 3 o 4 a una placa metálica y curar la composición de resina.
- 40 6. Placa metálica revestida para lata sobre la que se coloca una capa que comprende la resina de poliéster según la reivindicación 1 o 2 como reactivo y un agente de curado como reactante sobre la superficie de la placa metálica.
- 45 7. Lata que comprende la placa metálica revestida para lata según la reivindicación 6 como un material constitutivo.