

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 299**

51 Int. Cl.:

C09D 123/08 (2006.01)

B05D 7/22 (2006.01)

B65D 25/14 (2006.01)

B65D 1/12 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2013 PCT/EP2013/076963**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14095912**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2013 E 13811191 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2931819**

54 Título: **Formulación de laca altamente reticulante para las superficies internas de las latas**

30 Prioridad:

17.12.2012 DE 102012223355

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

30.07.2019

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

DE ZEEUW, ARD;

SCHNEIDER, WOLFGANG;

MÖLLER, THOMAS y

AUWEILER, NICOLE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 721 299 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

Formulación de laca altamente reticulante para las superficies internas de las latas

5 La presente invención se refiere a una laca interior para latas a base de agua basada en un copolímero o una mezcla de copolímeros de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos un ácido carboxílico α,β -insaturado en forma dispersada en agua, en donde la laca interior para latas contiene un agente endurecedor soluble en agua seleccionado de compuestos inorgánicos de los elementos Zr y/o Ti, por lo que se puede prescindir en gran medida de los sistemas endurecedores orgánicos. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para el revestimiento interior de latas de hojalata o aluminio, en el que la laca interior para latas mencionada anteriormente se aplica directamente a las superficies internas metálicas de las latas y se endurece sin la necesidad de hacer una adhesión de laca que mejore el tratamiento de conversión de las superficies internas de las latas.

15 La banda de hojalata se considera en la industria alimentaria como un material adecuado para la producción de unidades de envasado para alojar líquidos acuosos o alimentos en conserva, ya que la hojalata emite solo pequeñas cantidades de sales de estaño potencialmente dañinas debido a la capa de estaño electroquímicamente noble durante un periodo de tiempo prolongado de tiempo hasta el contacto con el producto alimenticio de la superficie de la lata. La banda de hojalata es, por lo tanto, un importante material de partida para el envasado de alimentos, por ejemplo, para la producción de latas para bebidas. Debido a su capa de óxido pasivo, la banda de aluminio también es un material de partida adecuado para la producción de latas de bebidas. Además, las sales de aluminio, que son absorbidas en pequeñas cantidades por el líquido, no son dañinas para la salud. En la industria de fabricación de latas, la industria de envasado aplica un revestimiento protector orgánico a la superficie interior de la lata o, alternativamente, utiliza material de cinta ya provisto de una resistencia orgánica para la producción de latas. El recubrimiento de las superficies internas con la laca orgánica evita que las superficies internas metálicas de la lata entren en contacto directo con el líquido. Así, por un lado, se logra una corrosión significativamente reducida del material de base y, por otro lado, se minimiza la introducción de sales metálicas, de modo que el sabor del alimento no se vea afectado negativamente incluso durante el almacenamiento prolongado o el almacenamiento de las latas de bebidas.

30 Otro aspecto en la fabricación de latas se refiere a la composición de la laca que está compuesta convencionalmente por resinas epoxídicas basadas en bisfenol A. Se sospecha que dichos epóxidos con cuerpo de bisfenol A actúan como estrógenos y son tóxicos para la reproducción en los hombres. Tras el contacto de las formulaciones de recubrimiento endurecedor con alimentos acuosos, el bisfenol A puede liberarse de la pintura al alimento almacenado. El endurecimiento de la laca y la reticulación asociada de los componentes de la laca prácticamente nunca se completa, de modo que los epóxidos a base de bisfenol A que no han reaccionado también pueden penetrar en los alimentos por difusión. Por lo tanto, existe la necesidad de formulaciones sin bisfenol A para el revestimiento interno de latas para el almacenamiento de alimentos, especialmente porque varias iniciativas legislativas nacionales, entre otras, impulsadas por la Directiva de la UE 2002/72/UE, establecen límites máximos para la migración del bisfenol A desde envases externos a los alimentos.

40 US 2008/0193689 describe una composición de revestimiento a base de epoxi adecuada para utilizar como una laca para latas que, además de la resina epoxi modificada, contiene compuestos orgánicos monofásicos y difuncionales de bajo peso molecular capaces de reaccionar con la resina epoxi. La laca está formulada de modo que solo una pequeña cantidad de epóxidos a base de bisfenol A que no han reaccionado permanecen en el recubrimiento después del endurecimiento, de modo que cuando se utiliza la receta como laca interior para latas, solo se pueden obtener trazas de bisfenol A del recubrimiento de laca endurecida en los alimentos almacenados.

Por otro lado, el documento EP 2031006 propone lacas internas para latas basadas en epóxidos alicíclicos específicos para así evitar la formulación de epóxidos a base de bisfenol A.

50 WO 2006/045017 proporciona una formulación de laca para latas de bebidas que comprende látex de monómeros etilénicamente insaturados y una dispersión acuosa de un polímero ácido-funcional en presencia de aminas, donde los látices para la reticulación están compuestos al menos en parte de monómeros que tienen un grupo glicidilo. Estas lacas interiores para latas pueden formularse sin epóxidos a base de bisfenol A.

55 Además, en la técnica se conocen alternativas a las lacas interiores para latas basadas en epoxi, que se pueden aplicar por pulverización, dan una formación de película homogénea durante el endurecimiento y tienen una gran flexibilidad con al mismo tiempo una buena adhesión de la laca y resistencia a las composiciones acuosas.

60 Por lo tanto, EP 2505625 describe una laca interior para latas a base de agua que comprende un copolímero o una mezcla de copolímero de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos un ácido carboxílico α,β -insaturado en forma dispersada en agua, en donde el número de ácido copolímero o la mezcla de copolímeros es al menos 20 mg KOH/g, sin embargo, no más de 200 mg KOH/g, y al menos un endurecedor dispersado en agua o soluble en agua seleccionado del grupo de aminoplastos y/o el grupo de carbodiimidias.

JP 2006 022127 A y JP 2005 075879 A describen composiciones de revestimiento acuosas en general para metales que contienen, además de un ionómero parcialmente neutralizado, por ejemplo, a base de ácido metacrílico, un compuesto de Zr soluble en agua.

5 El objetivo de la presente invención es, por un lado, proporcionar una laca interior para latas alternativa que sea adecuada para lacas a base de epoxi, que se caracteriza en el proceso de endurecimiento por formar recubrimientos de pintura homogéneos y bien reticulados con alta resistencia a los líquidos. y, por otro lado, las propiedades anticorrosivas del recubrimiento de laca y la adherencia de la laca continúan mejorando. Además, la formulación de la pintura debe aplicarse por pulverización en la superficie interior de las latas y, para evitar que la laca salte durante la formación del cilindro de la lata, dar después del endurecimiento de películas delgadas de laca con alta flexibilidad.

10 Sorprendentemente, se ha encontrado que el uso de un sistema endurecedor basado en compuestos inorgánicos de los elementos Zr y/o Ti permite una excelente reticulación de copolímeros dispersados en agua por debajo de la micra basados en ácidos carboxílicos α,β -insaturados, de modo que se puede prescindir completamente de los sistemas de endurecimiento orgánico para endurecer las lacas para latas. Debido al hecho de que ahora se utiliza esencialmente un componente aglutinante en el revestimiento del interior de la lata, se pueden producir películas de revestimiento extremadamente químicamente homogéneas. Además, debido a la proporción del endurecedor inorgánico en la laca para latas, la superficie interna de la lata en contacto con líquidos está excelentemente protegida contra la corrosión y la adhesión de la laca se mejora de tal manera que puede omitirse una etapa de pretratamiento con productos químicos húmedos, de otra manera habitual en el recubrimiento de la lata, para la aplicación de una base adhesiva de laca que protege contra la corrosión.

15 El objetivo de la presente invención se logra, por lo tanto, por medio de una laca interior para latas a base de agua que además del agua contiene

25 a) un copolímero o una mezcla de copolímeros de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos un ácido carboxílico α,β -insaturado en forma dispersada en agua, en donde el número de ácido del copolímero o la mezcla de copolímeros es de al menos 20 mg de KOH/g, pero no más de 200 mg KOH/g, y los grupos ácidos del copolímero o la mezcla de copolímeros en forma dispersada en agua forman al menos el 20 %, pero no más del 60 % neutralizado, y

30 b) al menos un endurecedor soluble en agua a base de compuestos inorgánicos de los elementos Zr y/o Ti, en donde los constituyentes poliméricos dispersos de la laca a base de agua tienen un valor D_{50} de menos de 1 μm , y en donde la fracción en peso del endurecedor de acuerdo con el componente b) se determina como la fracción en peso de los elementos Zr y/o Ti en relación con el contenido de sólidos del copolímero o la mezcla de copolímeros de acuerdo con el componente a) dividido entre el número de ácido sin dimensiones del copolímero o la mezcla de copolímeros de acuerdo con el componente a) en gramos KOH/g mayor que $0,04 \cdot X_{\text{Zr}} + 0,02 \cdot X_{\text{Ti}}$, pero menor que $0,12 \cdot X_{\text{Zr}} + 0,06 \cdot X_{\text{Ti}}$, donde X_{Zr} y X_{Ti} se refieren a las fracciones de masa respectivas de los elementos Zr o Ti del endurecedor de acuerdo con el componente b) basados en el contenido total de los elementos Zr y Ti del endurecedor, y en donde no incluyen más de un 0,1 % en peso de endurecedores orgánicos solubles en agua y dispersados en agua que tienen grupos amino, grupos imina o grupos carbodiimida.

45 Como latas de acuerdo con la invención, se conocen recipientes metálicos para llenado, estocaje y almacenamiento de alimentos, especialmente de bebidas.

50 En este contexto, una laca interior para latas es una formulación de laca que se aplica a las superficies internas de la lata, se filtra y se endurece para formar una capa de laca para evitar el contacto inmediato del alimento con el material metálico de la lata durante el llenado, estocaje y almacenamiento.

55 De acuerdo con la invención, una laca a base de agua comprende una dispersión y/o emulsión de polímeros orgánicos en una fase acuosa continua, en la que una fase acuosa en el contexto de la presente invención también se entiende que significa una mezcla homogénea de agua y un disolvente miscible en agua. El término "en forma dispersada en agua" significa, por lo tanto, que el polímero respectivo es un sólido o líquido disperso en la fase acuosa continua.

60 De acuerdo con la invención, las mezclas de copolímeros químicamente y/o estructuralmente distintos de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos un ácido carboxílico α,β -insaturado se consideran mezclas de copolímeros. Así, por ejemplo, los copolímeros que contienen distintos alquenos o distintos ácidos carboxílicos α,β -insaturados como comonómeros o que tienen un número distinto de comonómeros idénticos en el copolímero, pueden estar presentes al mismo tiempo en una mezcla de copolímero de una formulación de recubrimiento de acuerdo con invención.

65 El índice de acidez es, de acuerdo con la invención, un índice determinado experimentalmente, que es una medida del número de grupos de ácido libre en el copolímero o en la mezcla de copolímero. El índice de acidez se determina disolviendo una cantidad pesada del copolímero o la mezcla de copolímero en una mezcla de disolventes de metanol y agua destilada en la proporción de volumen 3: 1 y luego titulando potenciométricamente con 0,05 mol/l de KOH en

metanol. La medición potenciométrica se realiza con un electrodo de combinación (LL-Solvotrode® de Metrohm; electrolito de referencia: 0,4 mol/l de bromuro de tetraetilamonio en etilenglicol). El índice de acidez corresponde a la cantidad añadida de KOH en miligramos por gramo de copolímero o mezcla de copolímero en el punto de inflexión de la curva de titulación potenciométrica.

5 El valor D_{50} indica que el 50 % en volumen de los constituyentes poliméricos dispersos de la laca interior para latas tiene un tamaño inferior al valor indicado.

10 El valor D_{50} se puede determinar a partir de las distribuciones de tamaño de partícula acumuladas ponderadas por volumen, donde el experto en la materia conoce los procedimientos de dispersión de luz dinámica correspondientes, por medio de los cuales puede medir la curva de distribución del tamaño de partícula.

15 Los constituyentes poliméricos dispersos de la laca a base de agua tienen un valor D_{50} inferior a 1 μm y, por lo tanto, pueden reticularse óptimamente en presencia del endurecedor inorgánico de acuerdo con el componente b) durante el secado y el endurecimiento de una película húmeda de la laca interna para latas de acuerdo con la invención. Una dispersión más gruesa de los constituyentes poliméricos, en particular los copolímeros o la mezcla de copolímeros de acuerdo con el componente a) de la presente invención, complica una reticulación homogénea, ya que una penetración del agente de curado soluble en agua con los componentes poliméricos dispersados en agua de acuerdo con el componente a) se puede hacer solo en un grado muy limitado. De acuerdo con la invención, a este respecto, se da preferencia a una dispersión de este tipo de los constituyentes poliméricos en los que se ha realizado un valor D_{50} inferior a 0,5 μm . A la inversa, la viscosidad de la laca interior para latas aumenta incluso con una dispersión finamente dividida de los constituyentes poliméricos, por lo que el valor D_{50} preferiblemente no cae por debajo de 0,1 μm para continuar asegurando la fácil aplicación de la laca interior para latas.

25 El copolímero o la mezcla de copolímeros del alqueno alifático y acíclico con un ácido carboxílico α,β -insaturado que tiene el índice de ácido predeterminado, como una película delgada fundida sobre superficies metálicas, ya presenta una buena adherencia de la laca, particularmente en superficies de hojalata y aluminio. Además, los grupos ácidos imparten al copolímero o la mezcla de copolímeros la propiedad inherente de ser autoemulsionante, de modo que se pueden formar agregados microparticulados en la fase acuosa incluso sin la presencia de emulsionantes cuando se aplican fuerzas de cizallamiento. La presencia de los copolímeros o mezcla de copolímeros en forma de agregados microparticulados imparte propiedades tixotrópicas a la laca de la invención, de modo que se puede aplicar una película húmeda homogénea de la laca a base de agua a las superficies internas de la lata, que persiste hasta su filmación y endurecimiento y no converge bajo el efecto de la gravedad en el interior de la lata.

35 Si el índice de acidez de los copolímeros o la mezcla de copolímeros de alquenos y ácidos carboxílicos α,β -insaturados está por debajo de 20 mg KOH/g, se trata de una formulación de laca endurecida de acuerdo con la naturaleza de la presente invención con una adhesión insuficiente a las superficies metálicas y, por lo tanto, no es adecuado como componente formador de película de laca interior para latas. A la inversa, un índice de acidez de los copolímeros o la mezcla de copolímeros de alquenos y ácidos carboxílicos α,β -insaturados por encima de 200 mg KOH/g como componente formador de película en lacas interiores para latas produce un efecto barrera inadecuado contra los iones corrosivos en medios acuosos y también un recubrimiento de laca comparativamente menos resistente al agua a temperaturas superiores a 60 °C.

45 La proporción en peso de los alquenos alifáticos y acíclicos en el copolímero o en la mezcla de copolímeros es preferiblemente al menos un 40 % en peso, más preferiblemente al menos un 60 % en peso, pero preferiblemente no más del 95 % en peso. Esto asegura que la permeabilidad del endurecimiento en la superficie interna de la lata para los iones y la hinchazón de los mismos al entrar en contacto con medios acuosos al mismo tiempo, reduzcan al máximo la capacidad de humectación y la adhesión de la laca al material de la lata.

50 Los alquenos alifáticos y acíclicos preferidos de los copolímeros de acuerdo con la invención o de la mezcla de copolímeros se seleccionan entre eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno y/o 2-metilbuta-1,3-dieno, particularmente preferiblemente eteno. Los ácidos carboxílicos α,β -insaturados preferidos de los copolímeros de acuerdo con la invención o de la mezcla de copolímeros se seleccionan entre ácido cinámico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido acrílico y/o ácido metacrílico, particularmente ácido acrílico. y/o ácido metacrílico, en particular ácido acrílico.

55 Otros comonómeros que pueden ser constituyentes adicionales de los copolímeros o la mezcla de copolímeros en una laca interna para latas de acuerdo con la invención se seleccionan entre ésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados, preferiblemente ésteres alquílicos lineales o ramificados de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con no más de 12 átomos de carbono en el radical alifático. Dichos comonómeros mejoran la adhesión de la laca interior endurecida a las superficies metálicas debido a la mayor movilidad de la estructura del polímero, lo que a su vez facilita la orientación de las afinidades ácidas de la superficie a la superficie metálica. Este efecto es particularmente notable con bajos niveles de ácido del copolímero por debajo de 100 mg KOH/g. En general, se muestra que los bajos números de ácido de los copolímeros o de la mezcla de copolímeros mejoran las propiedades de barrera de la formulación de laca endurecida de acuerdo con la invención en la exposición a medios acuosos. Por consiguiente, se prefieren copolímeros o mezclas de copolímeros que contienen adicionalmente los comonómeros descritos anteriormente con

un índice de acidez por debajo de 100 mg KOH/g, en particular por debajo de 60 mg KOH/g, de acuerdo con la invención.

5 El copolímero o la mezcla de copolímero del revestimiento interno de la lata de acuerdo con la invención contiene preferiblemente menos de un 0,05 % en peso, en particular preferiblemente menos de un 0,01 % en peso, de oxígeno unido a epóxido.

10 Para una buena formación de película durante el endurecimiento de la laca interior para latas, es necesario que el copolímero dispersado en agua o la mezcla de copolímero dispersada en agua de la laca interior para latas cambie al estado fundido después de la volatilización de la fase acuosa. Para cumplir con este requisito, se prefieren copolímeros o mezclas de copolímeros que, como tales, tengan una temperatura de transición vítrea de no más de 80 °C, más preferiblemente no más de 60 °C. Por lo general, los copolímeros o mezclas de copolímeros compuestos de alquenos y ácidos carboxílicos α,β -insaturados que tienen un peso molecular promedio no superior a 20.000 μ tienen 15 temperaturas de transición vítrea muy por debajo de 100 °C, por lo que se prefieren copolímeros o mezclas de copolímeros que tienen un peso un peso molecular medio de no más de 20.000 μ , en particular de no más de 15.000 μ , en lacas interiores para latas.

20 Los grupos ácidos del copolímero dispersado en agua o de la mezcla de copolímero dispersado en agua de la laca interior para latas de acuerdo con la invención están presentes al menos parcialmente neutralizados. Esta medida aumenta la capacidad de los copolímeros para autoemulsionarse en la fase acuosa, lo que da como resultado formulaciones de laca más estables con tamaños de partículas más pequeños de los copolímeros dispersos. Por consiguiente, la laca interior para latas preferiblemente contiene adicionalmente un agente neutralizante.

25 Los agentes neutralizantes adecuados que están adicionalmente contenidos en la laca interior para latas en una formulación preferida de este tipo son preferiblemente amoníaco, aminas, aluminio metálico y/o zinc, preferiblemente en forma de polvo, y óxidos e hidróxidos solubles en agua de los elementos Li, Na, K, Mg, Ca, Fe(II) y Sn(II). El experto en la materia es consciente en este punto de que los agentes neutralizantes experimentan reacciones de neutralización de acuerdo con su función con los constituyentes de la laca de acuerdo con la invención y, por lo tanto, como tales, son opcionalmente detectables solo indirectamente en forma de sus productos de reacción en estas 30 formulaciones preferidas. Por ejemplo, el polvo metálico de aluminio o zinc en la fase acuosa reacciona con la evolución del hidrógeno para formar los hidróxidos correspondientes, lo que a su vez provoca la neutralización de los grupos ácidos del copolímero o la mezcla del copolímero, de modo que finalmente solo los cationes de los elementos aluminio o zinc son detectables en la laca de acuerdo con la invención. Por lo tanto, los agentes neutralizantes deben entenderse simplemente como un adyuvante de formulación de la laca interior para latas de acuerdo con la invención.

35 Agentes neutralizantes particularmente preferidos son amoníaco y aminas, ya que estos se endurecen en la laca a temperatura elevada en la fase gaseosa y, por lo tanto, no permanecen en la laca interior para latas endurecida. Las aminas preferidas que pueden utilizarse como agentes neutralizantes en lacas interiores para latas de acuerdo con la invención son morfolina, hidrazina, hidroxilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 40 dimetiletanolamina y/o dietil-etanolamina.

45 La neutralización de los grupos ácidos del copolímero o la mezcla de copolímeros en la laca interior para latas de acuerdo con la invención se lleva a cabo de tal manera que al menos el 20 %, preferiblemente al menos el 30 %, de los grupos ácidos se neutralicen. Se deben evitar altos grados de neutralización por encima del 50 %, preferiblemente por encima del 40 %, en una realización preferida de la laca interior para latas, ya que los copolímeros casi completamente neutralizados ya están disueltos en agua en cantidades significativas y por lo tanto no se dispersan, lo que resulta en una alta viscosidad de la laca tal que tales formulaciones son menos adecuadas como lacas internas para latas debido a sus propiedades reológicas.

50 A este respecto, es preferible agregar el agente neutralizante a la laca interior para latas en una cantidad tal que, en base a 1 g del copolímero o la mezcla de copolímeros, al menos $4/z$ μmol , preferiblemente al menos $6/z$ μmol cada uno multiplicado por el índice de acidez del copolímero o la mezcla de copolímeros incluye un agente neutralizante, pero preferiblemente no más de $10/z$ μmol , más preferiblemente no más de $8/z$ μmol , multiplicado por el valor ácido del copolímero o la mezcla de copolímero. El divisor z es un número natural y corresponde al número equivalente de 55 la reacción de neutralización. El número equivalente indica cuántos moles de grupos ácidos del copolímero o de la mezcla de copolímeros pueden neutralizar un mol del agente neutralizante.

60 Una laca interior para latas de acuerdo con la invención contiene como endurecedor compuestos inorgánicos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti. Dichos compuestos inorgánicos son solubles en agua en el sentido de la presente invención, si su solubilidad en agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{S cm}^{-1}$) a 20 °C en cada caso es de al menos 1 g/l basada en el elemento respectivo Zr y/o Ti. Los representantes preferidos de estos endurecedores inorgánicos solubles en agua se seleccionan de alcóxidos y/o carbonatos, más preferiblemente de tetrabutoxicirconato, tetrapropoxicirconato, tetrabutoxititanato, tetrapropoxititanato, amonio de carbonato de circonio y/o amonio de carbonato de titanio, 65 particularmente preferiblemente amonio de carbonato de circonio.

Para una suficiente reticulación del copolímero o la mezcla de copolímero de acuerdo con el componente a) de la laca interior para latas por un lado y una buena adherencia de la laca por otro lado, lo que proporciona una adherencia adicional a la laca que mejora el pretratamiento de las superficies interiores de la lata antes de que la aplicación de la laca interior para latas sea innecesaria, es necesario que la fracción en peso del endurecedor de acuerdo con el componente b) se determine como la fracción en peso de los elementos Zr y/o Ti en función del contenido de sólidos del copolímero o la mezcla de copolímeros de acuerdo con el componente a) dividido por el número de ácido adimensional del copolímero o la mezcla de copolímeros de acuerdo con el componente a) en gramos KOH/g sea mayor que $0,04 \cdot X_{Zr} + 0,02 \cdot X_{Ti}$. A la inversa, es necesario que esta relación en peso dividida por el índice de acidez del copolímero o la mezcla de copolímeros de acuerdo con el componente a) en gramos KOH/g sea menor que $0,12 \cdot X_{Zr} + 0,06 \cdot X_{Ti}$ para obtener formulaciones estables de la laca interior para latas. X_{Zr} y X_{Ti} son las fracciones en masa respectivas de los elementos Zr o Ti del endurecedor de acuerdo con el componente b) de acuerdo con el contenido total de los elementos Zr y Ti del endurecedor.

Una ventaja adicional de las lacas internas para latas de acuerdo con la invención es que se puede prescindir completamente de los endurecedores orgánicos que tienen grupos amino, grupos imina o grupos carbodiimida. En una realización preferida de la laca interior para latas de acuerdo con la invención, por lo tanto, están contenidos menos de un 0,01 % en peso y, en particular, preferiblemente no se contienen endurecedores orgánicos solubles en agua y dispersados en agua con grupos amino, grupos imina o grupos carbodiimida.

Sin embargo, la laca interior para latas de la invención puede contener adicionalmente uno o más polímeros o copolímeros orgánicos que tienen grupos hidroxilo pero no basados en epóxidos aromáticos, preferiblemente polímeros y/o copolímeros de alcohol vinílico, en donde el índice de hidroxilo de los polímeros o copolímeros orgánicos es preferiblemente al menos 100 mg KOH/g. En presencia del endurecedor inorgánico soluble en agua, tales polímeros o copolímeros aumentan de nuevo el grado de reticulación durante el endurecimiento de la laca interior para latas. Sin embargo, la proporción en peso de estos polímeros y/o copolímeros basados en la fracción en peso del copolímero o la mezcla de copolímeros de acuerdo con el componente a) de la laca interior para latas de acuerdo con la invención es preferiblemente no más del 20 %, con un total preferiblemente no superior al 5 % en peso, particularmente preferiblemente no superior en conjunto a un 1 % en peso de polímeros orgánicos o copolímeros, que contienen grupos hidroxilo, que no están basados en epóxidos aromáticos, incluidos adicionalmente.

El índice de hidroxilo es una medida del número de grupos hidroxilo libres en el polímero o en una mezcla de polímeros y se determina experimentalmente mediante valoración potenciométrica. Para este propósito, una cantidad pesada del polímero o la mezcla de polímeros se calienta en una disolución de reacción de 0,1 mol/l de anhídrido ftálico en piridina a 130 °C durante 45 minutos y primero con 1,5 veces el volumen de la disolución de la reacción de piridina y luego con 1,5 veces el volumen de la disolución de la reacción de agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$). La cantidad liberada de ácido ftálico se valora en esta mezcla por medio de una solución de hidróxido de sodio 1 M. La medición potenciométrica se realiza con un electrodo de combinación (LL-Solvotrode® de Metrohm; electrolito de referencia: 0,4 mol/l de bromuro de tetraetilamonio en etilenglicol). El índice de hidroxilo corresponde a la cantidad añadida de NaOH por gramo de polímero o mezcla de polímeros en el punto de inflexión de la curva de titulación potenciométrica.

Una laca interior para latas preferida de acuerdo con la laca interior para latas de la invención contiene al menos un 40 % en peso de agua y

a) 4-30 % en peso, preferiblemente 10-20 % en peso, del copolímero descrito anteriormente o de la mezcla de copolímero descrita anteriormente en forma dispersa,

b) 0,05-4 % en peso, preferiblemente 0,1-2 % en peso, de al menos un agente de endurecimiento basado en compuestos inorgánicos de los elementos Zr y/o Ti,

c) no más del 0,1 % en peso de endurecedores orgánicos solubles en agua que tienen grupos amino, grupos imina o grupos carbodiimida;

d) no más del 5 % en peso de emulsionantes seleccionados de anfífilos no iónicos que tienen un valor HLB de al menos 8;

e) no más del 10 % en peso, preferiblemente no más del 5 % en peso, de disolventes orgánicos miscibles con agua;

f) no más del 10 % en peso de excipientes seleccionados de agentes humectantes, niveladores, desespumantes, catalizadores, creadores de película, estabilizadores y/o agentes neutralizantes.

La presente invención comprende además un procedimiento para el revestimiento interior de latas de hojalata o aluminio, en el que las superficies internas de las latas se limpian opcionalmente primero y luego, con o sin la etapa de enjuague que interviene, se aplica una laca interior para latas a las superficies internas de la lata, donde

5 a) un copolímero o una mezcla de copolímeros de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos un ácido carboxílico α,β -insaturado en forma dispersada en agua, en donde el número de ácido del copolímero o la mezcla de copolímeros es de al menos 20 mg de KOH/g, pero no más de 200 mg KOH/g, y los grupos ácidos del copolímero o la mezcla de copolímeros en forma dispersada en agua forman al menos el 20 %, pero no más del 60 % neutralizado, y

b) contiene al menos un agente de endurecimiento soluble en agua basado en compuestos inorgánicos de los elementos Zr y/o Ti.

10 Particularmente adecuados en un procedimiento de acuerdo con la invención son aquellas lacas internas para latas que de acuerdo con la presente invención se consideran inventivos.

15 En un procedimiento preferido de la invención, antes de la aplicación de la laca interior para latas, la lata limpia no experimenta tal etapa de tratamiento químico húmedo que efectúa un recubrimiento de conversión de al menos 5 mg/m² en relación con dichos elementos metálicos, que no son componentes del material de la lata. En particular, no hay etapas de tratamiento químico húmedo con composiciones acuosas libres de cromo que comprenden compuestos solubles en agua de los elementos Zr, Ti y/o Si y preferiblemente menos del 0,1 % en peso de polímeros orgánicos. De acuerdo con la invención, una limpieza de las superficies internas de la lata antes de la aplicación de la laca interior para latas sirve para proporcionar una superficie metálica que sustancialmente no contiene componentes orgánicos y se lleva a cabo preferiblemente con limpiadores acuosos alcalinos a neutros conocidos en el tratamiento superficial de aluminio.

20 En el proceso de acuerdo con la invención, la laca interior para latas se aplica preferiblemente a la superficie interna de la lata en un espesor de película seca de al menos 1 g/m², pero preferiblemente en un espesor de la película seca de no más de 10 g/m². La aplicación de una película húmeda de la laca interior para latas se lleva a cabo preferiblemente por pulverización, particularmente de preferencia mediante el proceso denominado sin aire, en el que la laca interior para latas se atomiza sin aire y se aplica a la superficie del material. En estas pulverizaciones se introduce una cantidad predeterminada de laca interior para latas por medio de pistolas rociadoras en el interior de la lata limpia y seca, mientras que la lata, para formar una película húmeda homogénea, gira alrededor de su propio eje longitudinal. Posteriormente, la película húmeda se endurece en las superficies internas de la lata en un horno de secado a temperaturas en el rango de 120 °C a 200 °C (temperatura del objeto) para formar una película de laca. El proceso de endurecimiento implica la volatilización de la fase acuosa, así como la filmación y reticulación de los constituyentes poliméricos.

REIVINDICACIONES

1. Laca interior para latas a base de agua que además del agua contiene

5 a) un copolímero o una mezcla de copolímeros de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos un ácido carboxílico α,β -insaturado en forma dispersada en agua, en donde el número de ácido del copolímero o la mezcla de copolímeros es de al menos 20 mg de KOH/g, pero no más de 200 mg KOH/g, y los grupos ácidos del copolímero o la mezcla de copolímeros en forma dispersada en agua forman al menos el 20 %, pero no más del 60 % neutralizado, y

10 b) al menos un endurecedor soluble en agua a base de compuestos inorgánicos de los elementos Zr y/o Ti,

en donde los constituyentes poliméricos dispersos de la laca a base de agua tienen un valor D_{50} de menos de 1 μm ,

15 en donde la fracción en peso del endurecedor de acuerdo con el componente b) se determina como la fracción en peso de los elementos Zr y/o Ti en relación con el contenido de sólidos del copolímero o la mezcla de copolímeros de acuerdo con el componente a) dividido entre el número de ácido sin dimensiones del copolímero o la mezcla de copolímeros de acuerdo con el componente a) en gramos KOH/g mayor que $0,04 \cdot X_{\text{Zr}} + 0,02 \cdot X_{\text{Ti}}$, pero menor que $0,12 \cdot X_{\text{Zr}} + 0,06 \cdot X_{\text{Ti}}$, donde X_{Zr} y X_{Ti} se refieren a las fracciones de masa respectivas de los elementos Zr o Ti del endurecedor de acuerdo con el componente b) basados en el contenido total de los elementos Zr y Ti del endurecedor, y en donde no incluyen más de un 0,1 % en peso de endurecedores orgánicos solubles en agua y dispersados en agua que tienen grupos amino, grupos imina o grupos carbodiimida.

25 2. Laca interior para latas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** los grupos ácidos del copolímero o la mezcla de copolímeros en forma dispersada en agua forman al menos el 30 %, pero preferiblemente no más del 50 %, más preferiblemente no más del 40 % neutralizado.

30 3. Laca interna para latas de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada porque** la laca interior para latas para neutralizar los grupos ácidos del copolímero o la mezcla de copolímeros en forma dispersada en agua como amoníaco, aminas, Al o Zn metálico y/o hidróxidos y óxidos solubles en agua contiene los elementos Li, Na, K, Mg, Ca, Fe(II), Sn(II).

35 4. Laca interna para latas de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada porque** el agente neutralizante se selecciona entre amoníaco y/o aminas, en el que las aminas se seleccionan de nuevo preferentemente entre morfolina, hidrazina, hidroxilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina y/o dietiletanolamina.

40 5. Laca interna para latas de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el copolímero o la mezcla de copolímeros tiene una temperatura de transición vítrea no superior a 80 °C, preferiblemente no superior a 60 °C.

6. Laca interna para latas de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** los alquenos alifáticos y acíclicos se seleccionan entre eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno y/o 2-metilbuta-1,3-dien, preferiblemente eteno y/o propeno.

45 7. Laca interna para latas de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** los ácidos carboxílicos α,β -insaturados se seleccionan entre ácido cinámico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido acrílico y/o ácido metacrílico, preferiblemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico, particularmente preferiblemente ácido acrílico.

50 8. Laca interna para latas de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la proporción en peso de los alquenos alifáticos y acíclicos en el copolímero o en la mezcla de copolímeros es al menos un 40 % en peso, preferiblemente al menos un 60 % en peso, pero no más de un 95 % en peso.

55 9. Laca interna para latas de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el agente de endurecimiento soluble en agua a base de compuestos inorgánicos de los elementos Zr y/o Ti se selecciona entre alcóxidos y/o carbonatos, más preferiblemente entre tetrabutoxicirconato, tetrapropoxicirconato, tetrabutotitanato, tetrapropoxicirconato, amonio de carbonato de circonio y/o amonio de carbonato de titanio.

60 10. Laca interna para latas de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** adicionalmente están contenidos uno o más polímeros o copolímeros orgánicos que tienen grupos hidroxilo, pero no basados en epóxidos aromáticos, preferiblemente polímeros y/o copolímeros de alcohol vinílico, en donde el índice de hidroxilo de los polímeros o copolímeros orgánicos es preferiblemente al menos 100 mg KOH/g.

65 11. Laca interna para latas de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, que contiene al menos un 40 % en peso de agua y

- 5 a) 4-30 % en peso, preferiblemente 10-20 % en peso, del copolímero o de la mezcla de copolímeros en forma dispersa,
- b) 0,05-4 % en peso, preferiblemente 0,1-2 % en peso, de al menos un agente de endurecimiento basado en compuestos inorgánicos de los elementos Zr y/o Ti,
- 10 c) no más de 0,1 % en peso de endurecedores orgánicos solubles en agua que tienen grupos amino, grupos imina o grupos carbodiimida;
- d) no más del 5 % en peso de emulsionantes seleccionados de anfífilos no iónicos que tienen un valor HLB de al menos 8;
- 15 e) no más del 10 % en peso, preferiblemente no más del 5 % en peso, de disolventes orgánicos miscibles con agua;
- f) no más del 10 % en peso de excipientes seleccionados de agentes humectantes, niveladores, desespumantes, catalizadores, creadores de película, estabilizadores y/o agentes neutralizantes.
- 20 12. Proceso para el revestimiento interior de latas de hojalata o aluminio, en el que las superficies internas de las latas se pueden limpiar primero y luego, con o sin un paso de enjuague intermedio, contiene una laca interior para latas
- 25 a) un copolímero o una mezcla de copolímeros de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos un ácido carboxílico α,β -insaturado en forma dispersada en agua, en donde el número de ácido del copolímero o la mezcla de copolímeros es al menos 20 mg de KOH/g, pero no más de 200 mg KOH/g y los grupos ácidos del copolímero o la mezcla de copolímeros en forma dispersada en agua forman al menos el 20 %, pero no más del 60 % neutralizado, y b) al menos un endurecedor soluble en agua basado en compuestos inorgánicos de los elementos Zr y/o Ti se aplica a las superficies internas de las latas.
- 30 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** se usa una laca interior para latas de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 11.
- 35 14. Procedimiento de acuerdo con una o ambas de las reivindicaciones 12 y 13, **caracterizado porque** la lata limpiada antes de la aplicación de la laca interior para latas no se somete a tal etapa de tratamiento químico húmedo que efectúa un recubrimiento de conversión de al menos 5 mg/m² en relación con tales elementos metálicos que no son componentes del material de la lata.
- 40 15. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado porque** la laca interior se aplica a la superficie interior de la lata en un espesor de película seca de al menos 1 g/m², pero preferiblemente en un espesor de película seca de no más de 10 g/m².
16. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 12 a 15, **caracterizado porque** la laca interior para latas se aplica mediante pulverización, preferiblemente mediante un procedimiento sin aire.