

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 524**

51 Int. Cl.:

C09D 167/00 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2003** **E 09161676 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015** **EP 2128209**

54 Título: **Composición de revestimiento para sustratos metálicos**

30 Prioridad:

01.08.2002 US 400091 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2016

73 Titular/es:

VALSPAR SOURCING, INC. (100.0%)
901 3rd Ave. South P.O. Box 1461
Minneapolis, MN 55440-1461, US

72 Inventor/es:

BARTLEY III, GEORG K.;
FUCHS, PAUL E.;
O'BRIEN, ROBERT M.;
PAREKH, GIRISH G.;
PAULSON, GREG M. y
RARDON, DANIEL E.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

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

ES 2 564 524 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

Composición de revestimiento para sustratos metálicos

Referencia cruzada a solicitud(es) relacionada(s)

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de EE.UU. nº 60/400.091, presentada el 1 de agosto de 2002.

Antecedentes

Se ha usado una amplia diversidad de revestimientos para revestir las superficies de botes de alimentos y bebidas de dos piezas. Estos botes generalmente son revestidos usando operaciones de "revestimiento de bandas", es decir, una lámina plana de un sustrato adecuado (por ejemplo, acero o aluminio metálico) es revestido con una composición adecuada y es curada y seguidamente se forma el sustrato revestido en el extremo o estructura del bote. El revestimiento debe ser capaz de una aplicación a velocidad elevada al sustrato y proporcionar las propiedades necesarias cuando es curado para realizar este uso final exigente. Por ejemplo, el revestimiento debe ser seguro para un contacto con alimentos, tener una excelente adhesión al sustrato, ser capaz de ser retirado durante la etapa de formación y proporcionar bordes limpios (cuando es usado como un revestimiento final) cuando el extremo es abierto. Los revestimientos previos han adolecido de una o más deficiencias. Por ejemplo, muchos de los revestimientos actuales contienen bisfenol A ("BPA") móviles o unidos o compuestos aromáticos de glicidil-éter o compuestos de PVC. Estos compuestos son considerados como potencialmente perjudiciales para la salud humana. Consecuentemente, hay un fuerte deseo de eliminar estos compuestos de los revestimientos en contacto con alimentos (por ejemplo, bebidas).

A partir de lo que antecede, se apreciará que lo que se necesita en la técnica es un recipiente de envasado (por ejemplo, un bote para bebidas) que esté revestido con una composición que no contenga cantidades extraíbles de estos compuestos. Estos envases, composiciones y métodos para prepararlos se describen y reivindican en la presente memoria descriptiva.

Sumario

En una realización, esta invención se refiere a nuevos artículos de envasado, por ejemplo, botes para alimentos y bebidas. Los envases de la presente invención incluyen botes de "dos piezas" formados al menos en parte usando un sustrato de aluminio. Estos botes preferidos comprenden normalmente una parte estructura y una parte de los extremos, en las que al menos una de las partes de la estructura y los extremos es de aluminio y está revestida en al menos una superficie principal con una composición de revestimiento de la presente invención. Las composiciones de revestimiento adecuadas de la presente invención comprenden combinaciones de resinas de poliésteres como se reivindica, en las que al menos una de las resinas de poliésteres tiene una temperatura de transición vítrea ("T_g") de menos de 50°C y en las que la resina de poliéster se forma mediante la reacción de una o más moléculas de poliácido y una o más moléculas de poliol; uno o más copolímeros de acrilato que tienen grupos glicidilo colgantes y un reticulante. Las composiciones están sustancialmente exentas de BPA móvil y compuestos de glicidil-éteres aromáticos, por ejemplo, BADGE, BFDGE y novolacas epoxídicas (por ejemplo, NOGE) y están también sustancialmente exentas de BPA y compuestos de glicidil-éteres aromáticos enlazados. En las realizaciones más preferidas (por ejemplo, botes de bebidas alcohólicas), las moléculas de poliol usadas para preparar la resina de poliéster están sustancialmente exentas de NPG.

La presente invención proporciona también un método para preparar un bote, que comprende las etapas de: formación de una estructura; formación de un extremo; revestimiento de al menos uno de los extremos y la estructura en al menos un lado con una composición de revestimiento de la presente invención; relleno de la estructura con un líquido y unión del extremo a la estructura. Apreciablemente, este método se realiza preferentemente utilizando un método de revestimiento de bandas. En este método, una banda enrollada de un sustrato adecuado (por ejemplo, una lámina metálica de aluminio o acero) es revestida en primer lugar con la composición de revestimiento de la presente invención (en uno o en los dos lados), es curada (por ejemplo, usando un procedimiento de cocción) y seguidamente el sustrato curado es conformado (por ejemplo, mediante estampación o estirado) en forma del extremo del bote o la estructura del bote o ambos. El extremo de bote y la estructura del bote son seguidamente sellados conjuntamente con un alimento o bebida contenidos en el mismo.

La presente invención proporciona también nuevas composiciones de revestimiento. Las composiciones de revestimiento son adecuadas para sustratos de aluminio, aunque pueden ser usadas con otros sustratos también. Las composiciones de revestimiento comprenden: combinaciones de resinas de poliésteres como se reivindica, en las que al menos una de las resinas de poliésteres tiene una temperatura de transición vítrea ("T_g") de menos de 50°C y un reticulante. La composición de revestimiento está sustancialmente exenta de BPA móvil y compuestos de glicidil-éteres aromáticos y también está sustancialmente exenta de BPA y compuestos de glicidil-éteres aromáticos de enlace. En las realizaciones más preferidas, las moléculas de poliol usadas para preparar la resina de poliéster están sustancialmente exentas de NPG.

Definiciones

La expresión “sustancialmente exenta” de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la presente invención contienen menos de mil partes por millón (ppm) del compuesto móvil citado.

5 La expresión “esencialmente exenta” de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la presente invención contienen menos de 100 partes por millón (ppm) del compuesto móvil citado.

La expresión “exentas de forma esencialmente completa” de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la presente invención contienen menos de 5 partes por millón (ppm) del compuesto móvil citado.

La expresión “completamente exenta” de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la presente invención contienen menos de 20 partes por mil millones (ppb) del compuesto móvil citado.

10 Si las expresiones anteriormente mencionadas son usadas sin el término “móvil” (por ejemplo, “sustancialmente exenta de compuesto XYZ” entonces las composiciones de la presente invención contienen menos de la cantidad anteriormente mencionada del compuesto, tanto si el compuesto es móvil en el revestimiento o está enlazado a un constituyente del revestimiento.

15 El término “móvil” significa que el compuesto puede ser extraído del revestimiento curado cuando un revestimiento (normalmente $\sim 1 \text{ mg/cm}^2$ de grosor) es expuesto a una solución en etanol al 10 por ciento en peso durante dos horas a 121°C seguido de una exposición durante 10 días en la solución a 49°C.

20 La expresión “grupo orgánico” significa un grupo de hidrocarburo (es decir hidrocarbilo) con elementos opcionales distintos del carbono e hidrógeno en la cadena, como oxígeno, nitrógeno, azufre y silicio que es clasificado como un grupo alifático, grupo cíclico o combinación de grupos alifáticos y cíclicos (por ejemplo, grupos alcarilo y aralquilo). La expresión “grupo alifático” significa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado y saturado o insaturado. Esta expresión es usada para abarcar grupos alquilo, alqueno y alquino, por ejemplo. La expresión “grupo alquilo” significa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado saturado que incluye, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, t-butilo, heptilo, dodecilo, octadecilo, amilo, 2-etilhexilo y similares. La expresión “grupo alqueno” significa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado insaturado con uno o más enlaces dobles carbono-carbono como un grupo vinilo.

25 La expresión “grupo alquino” significa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado insaturado con uno o más enlaces triples carbono-carbono. La expresión “grupo cíclico” significa un grupo hidrocarbonado de anillo cerrado que es clasificado como un grupo alicíclico, grupo aromático o grupo heterocíclico. La expresión “grupo alicíclico” significa un grupo hidrocarbonado cíclico que tiene propiedades que se parecen a las de los grupos alifáticos. La expresión “grupo aromático” o “grupo arilo” significa un grupo hidrocarbonado aromático mono- o poli-nuclear. La expresión “grupo heterocíclico” significa un hidrocarburo de anillo cerrado en el que uno o más de los átomos en el anillo es un elemento distinto de carbono (por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, azufre, etc.). La sustitución está anticipada en los grupos orgánicos de los poliésteres usados en las composiciones de revestimiento de la presente invención. Como un medio para simplificar la exposición y la cita de cierta tecnología usada en toda esta solicitud, los términos “grupo” y “resto” son usados para diferenciar entre especies químicas que permiten la sustitución o que

30 pueden ser sustituidas y las que no permiten o no pueden ser sustituidas. Por tanto, cuando el término “grupo” se usa para describir un sustituyente químico, el material químico descrito incluye el grupo sin sustituir y ese grupo con átomos de O, N, Si o S, por ejemplo, en la cadena (O en un grupo alcoxi) así como grupos carbonilo u otra sustitución convencional. Cuando se usa el término “resto” para describir un compuesto o sustituyente químico, solamente está previsto que se incluya un material químico sin sustituir. Por ejemplo, la expresión “grupo alquilo” está previsto que incluya no solamente sustituyentes alquílicos hidrocarbonados saturados de cadena abierta puros, como metilo, etilo, propilo, t-butilo y similares, sino también sustituyentes alquílicos que portan sustituyentes adicionales conocidos en la técnica, como hidroxi, alcoxi, alquilsulfonilo, átomos de halógeno, ciano, nitro, amino, carboxilo, etc. Por tanto, “grupo alquilo” incluye grupos éter, haloalquilos, nitroalquilos, carboxialquilos, hidroalquilos, sulfoalquilos, etc. Por otra parte, la expresión “resto alquilo” está limitada a la inclusión solamente de

40 sustituyentes alquílicos hidrocarbonados saturados de cadena abierta puros como metilo, etilo, propilo, t-butilo y similares. La expresión “resto hidrocarbilo” se refiere a restos orgánicos sin sustituir que contienen solamente átomos de hidrógeno y carbono.

Descripción detallada

50 La presente invención proporciona nuevos artículos de envasado, por ejemplo botes de alimentos y bebidas. Los envases preferidos de la presente invención incluyen botes de “dos piezas” formados al menos en parte mediante el uso de un sustrato de aluminio. Estos botes preferidos comprenden normalmente una parte estructural y una parte de los extremos, en las que al menos una de las partes estructural y de los extremos es de aluminio y están revestidas en al menos una superficie principal con una composición de revestimiento de la presente invención. La presente invención proporciona también nuevas composiciones de revestimiento. Las composiciones de

55 revestimiento están bien adecuadas para sustratos de aluminio, aunque pueden ser usadas también con otros sustratos. La presente invención proporciona también un método para preparar un bote, que comprende las etapas de: formar una estructura; formar un extremo; revestir al menos uno de los extremos y la estructura en al menos un lado con una composición de revestimiento de la presente invención; rellenar la estructura con un líquido y unir el extremo a la estructura.

Las composiciones de revestimiento adecuadas de la presente invención comprenden: combinaciones de resinas de poliésteres como se reivindica y un reticulante. Al menos una de las resinas de poliésteres es una resina de poliéster de baja T_g , lo que significa resinas que tienen una T_g de menos de 50°C. Se usan combinaciones de poliésteres de baja T_g con poliésteres de elevada T_g (una T_g de más de 50°C).

- 5 Las composiciones están sustancialmente exentas de BPA móvil y compuestos de glicidil-éteres aromáticos [por ejemplo, BADGE, BFDGE y novolacas epoxídicas], preferentemente están esencialmente exentas de BPA móvil y compuestos de glicidil-éteres aromáticos, incluso más preferente están esencial y completamente exentas de BPA móvil y compuestos de glicidil-éteres aromáticos y lo más preferentemente están completamente exentas de BPA móvil y compuestos de glicidil-éteres aromáticos. La composición de revestimiento está también sustancialmente
10 exenta de BPA y compuestos de glicidil-éteres aromáticos de enlace, lo más preferentemente está esencialmente exenta de BPA y compuestos de glicidil-éteres aromáticos de enlace y óptimamente está esencialmente exenta de BPA y compuestos de glicidil-éteres aromáticos de enlace.

Las resinas de poliésteres adecuadas para ser usadas en los revestimientos de la presente invención son resinas formadas mediante la reacción de una o más moléculas de poliácido y una o más moléculas de poliol.

- 15 Los poliácidos adecuados incluyen ácidos adípico, azelaico, ciclohexano-dicarboxílico, fumárico, isoftálico, maleico, ftálico, sebácico, succínico, tereftálico y sus anhídridos y éteres y sus mezclas. Los poliácidos actualmente preferidos incluyen ácidos isoftálico, sebácico y tereftálico.

- 20 Las moléculas de poliol adecuadas incluyen etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol ("NPG", aunque NPG no es preferido en ciertas realizaciones), ciclohexanodiol, ciclohexano-dimetanol, hexanodiol, propanodiolos sustituidos (por ejemplo, 2-metil-1,3-propanodiol), butanodiolos sustituidos, pentanodiolos sustituidos, hexanodiolos sustituidos, dietilenglicol y trioles y sus mezclas. Los polioles actualmente preferidos incluyen etilenglicol, ciclohexano-dimetanol y 2-metil-1,3-propanodiol.

- 25 En las realizaciones preferidas (por ejemplo, botes de bebidas alcohólicas), la moléculas de poliol usadas para preparar la resina de poliéster están sustancialmente exentas de NPG, más preferentemente están esencialmente exentas de NPG, lo más preferentemente, esencialmente están completamente exentas de NPG y, óptimamente, están completamente exentas de NPG.

Las resinas de poliésteres de baja T_g tienen una temperatura de transición vítrea de menos de 50°C, más preferentemente menos de 25°C y lo más preferentemente entre 15 y 25°C.

- 30 Las composiciones comprenden entre 60 y 95 por ciento en peso de resina de poliéster (basada en el contenido de sólidos de la composición, es decir sin incluir vehículos volátiles) y más preferentemente entre 65 y 85 por ciento en peso.

- 35 La combinación comprende entre 60 y 90 por ciento en peso de poliéster de baja T_g y entre 10 y 40 por ciento en peso de poliéster de elevada T_g , basado en el peso total del componente de poliéster. Óptimamente, la combinación comprende entre aproximadamente 70 y 90 por ciento en peso de poliéster de baja T_g y entre 10 por ciento en peso de poliéster de elevada T_g , basado en el peso total del componente de poliéster.

Los poliésteres adecuados para ser usados en la presente invención tienen un peso molecular medio numérico (basado en un análisis de grupos terminales) de al menos 4.000, más preferentemente al menos 5.000, lo más preferentemente entre 5.000 y 20.000 y, óptimamente entre aproximadamente 5.000 y 12.000 daltones. Para evitar el agrietamiento los poliésteres preferidos normalmente son amorfos.

- 40 Los poliésteres preferidos para ser usados en la presente invención tienen un índice de acidez por debajo de aproximadamente 5, más preferentemente por debajo de aproximadamente 4,5 y lo más preferentemente de aproximadamente 4. El índice de acidez (usado en referencia a las presentes composiciones) es el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar un gramo del polímero de poliácido sólido. El índice de acidez de un polímero que contiene anhídrido se determina hidrolizando inicialmente el polímero que contiene
45 anhídrido para obtener el correspondiente polímero de poliácido. El índice de acidez se determina seguidamente de la misma manera que para un polímero de poliácido.

- 50 Los poliésteres preferidos para ser usados en la presente invención tienen un índice de hidroxilo (índice de OH) por debajo de aproximadamente 20, más preferentemente por debajo de aproximadamente 15. El índice de hidroxilo de un polímero que contienen hidroxilo de la presente invención se determina: (i) esterificando el polímero con anhídrido acético y piridina para obtener un polímero esterificado y ácido acético y (ii) neutralizando seguidamente el ácido acético con hidróxido de potasio. Las unidades son expresadas análogamente al índice de acidez, es decir el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar el ácido acético formado como se describió anteriormente por un gramo de polímero que contiene hidroxilo.

- 55 Están incluidas en las resinas de poliésteres anteriormente mencionadas las resinas de poliéster-poliuretano descritas en la solicitud de patente de EE.UU. en trámite N° 10/365.064 (expediente de agente representante n° 0615970101) presentada el 12 de febrero de 2003.

De acuerdo con la presente invención, la composición de revestimiento comprende adicionalmente una resina

reticulante. Puede ser usada cualquiera de las resinas de curado reactivas con hidroxilo bien conocidas. Son preferidos los agentes de curado fenoplasto y aminoplasto. Normalmente, el reticulante es una resina aminoplasto. Las resinas aminoplasto son los productos de condensación de aldehídos como formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído con sustancias que contienen grupos amino o amido como urea, melanina y benzoguanamina. Los alcoholes útiles incluyen los alcoholes monohidroxilados como metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol, alcohol bencílico, ciclohexanol y etoxietanol.

Ejemplos de resinas reticulantes adecuadas incluyen, sin limitación: resinas de benzoguanamina-formaldehído resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído. Preferentemente, el reticulante empleado cuando se pone en práctica esta invención comprende una resina de benzoguanamina-formaldehído. Un ejemplo específico de un reticulante particularmente útil es la resina de benzoguanamina-formaldehído completamente alquilada disponible en el comercio en la empresa Cytec Industries, Inc. Bajo la marca registrada CYMEL1123.

Pueden ser usados agentes de curado de urea-formaldehído y melanina-formaldehído esterificado. Las resinas de fenoplastos incluyen los productos de condensación de aldehídos con fenol. El formaldehído y el acetaldehído son los aldehídos preferidos. Pueden ser empleados diversos fenoles como fenol, cresol, p-fenilfenol, p-terc-butilfenol, p-terc-amilfenol y ciclopentilfenol.

Como ejemplos de otros agentes de curado generalmente adecuados están los isocianatos di-, tri- o poli-valentes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos y bloqueados o no bloqueados como diisocianato de hexametileno, cicloexil-1,4-diisocianato y similares.

El nivel de agente de curado necesario dependerá del tipo de agente de curado, el tiempo y la temperatura de cocción y el peso molecular del polímero. El reticulante está presente normalmente en una cantidad que varía en el intervalo entre 5 y 40% en peso. Preferentemente, el reticulante está presente en una cantidad que varía en el intervalo entre 10 y 30% en peso y, más preferentemente entre 15 y 25% en peso. Estos porcentajes en peso están basados en el peso total de los sólidos de resina en la composición de revestimiento.

La composición de revestimiento comprende uno o más copolímeros de acrilatos que tengan grupos glicidilo colgantes. Estos copolímeros acrílicos adecuados están descritos en la patente de EE.UU. Nº 6.235.102. La resina acrílica está presente normalmente en una cantidad que varía en el intervalo hasta 20% en peso. Preferentemente, la resina acrílica está presente en una cantidad que varía en el intervalo hasta 15% en peso, más preferentemente entre 2 y 10% en peso y, óptimamente entre 6 y 10% en peso. Estos porcentajes en peso están basados en el peso total de los sólidos de resina en la composición de revestimiento.

Los copolímeros de acrilatos adecuados que tienen grupos glicidilo colgantes que son útiles en la presente invención contienen preferentemente 30 a 80% en peso, más preferentemente aproximadamente 40 a 70% en peso y lo más preferentemente aproximadamente 50 a 70% en peso de un monómero que contiene un grupo glicidilo, por ejemplo metacrilato de glicidilo.

Los monómeros adecuados que contienen un grupo glicidilo incluyen cualquier monómero que tenga un enlace doble carbono-carbono y un grupo glicidilo. Normalmente, el monómero es un éster de glicidilo de un ácido alfa,beta-insaturado o un anhídrido del mismo. Los ácidos alfa,beta-insaturados incluyen ácidos monocarboxílicos o ácidos dicarboxílicos. Ejemplos de estos ácidos carboxílicos incluyen, pero sin limitación ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido alfa-cianoacrílico, ácido beta-metacrílico (ácido crotonico), ácido alfa-fenilacrílico, ácido beta-acriloxipropiónico, ácido sórbico, ácido alfa-clorosórbico, ácido angélico, ácido cinánico, ácido p-clorocinámico, ácido beta-esterilacrílico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glucónico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido fumárico, tricarbometileno, anhídrido maleico y sus mezclas. Ejemplos específicos de monómeros que contienen un grupo glicidilo son (met)acrilato de glicidilo (es decir, metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidilo), itaconato de mono- y di-glicidilo, maleato de mono- y di-glicidilo y formiato de mono- y di-glicidilo. Está previsto también que el alil-glicidil-éter y vinil-glicidil-éter puedan ser usados como el monómero.

Está también indicado que el copolímero de acrilato puede ser inicialmente un copolímero de un ácido alfa,beta-insaturado y un (met)acrilato de alquilo, que se hace reaccionar seguidamente con un haluro o tosilato de glicidilo, por ejemplo, cloruro de glicidilo, para colocar grupos glicidilo colgantes en el copolímero de acrilato. El ácido carboxílico alfa,beta-insaturado puede ser un ácido de los anteriormente citados por ejemplo.

En una realización alternativa, se forma en primer lugar un polímero de acrilato que tienen grupos hidroxilos colgantes. El copolímero de acrilato que tienen grupos hidroxilo colgantes puede ser preparado incorporando un monómero como metacrilato de 2-hidroxietilo o metacrilato de 3-hidroxipropilo en el copolímero de acrilato. El copolímero se hace reaccionar seguidamente para colocar grupos glicidilo colgantes en el polímero de acrilato.

Un monómero preferido que contiene un grupo glicidilo es (met)acrilato de glicidilo.

El copolímero acrílico puede comprender opcionalmente un (met)acrilato de alquilo que tenga la estructura $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{-COOR}^2$ en la que R^1 es hidrógeno o metilo y R^2 es un grupo alquilo que contiene uno a diez y seis átomos de carbono. El grupo R^2 puede estar sustituido con uno o más y normalmente con 1 a 3 restos como hidroxilo, halo, amino, fenilo y alcoxi, por ejemplo. Los (met)acrilatos de alquilo adecuados para ser usados en el copolímero, por lo tanto, abarcan (met)acrilatos de hidroxilo-alquilo y (met)acrilatos de aminoalquilo. El (met)acrilato de alquilo

normalmente es un éster de ácido acrílico o metacrílico. Preferentemente R^1 es metilo y R^2 es un grupo alquilo que tienen dos a ocho átomos de carbono. Lo más preferentemente, R^1 es metilo y R^2 es un grupo alquilo que tiene dos a cuatro átomos de carbono. Ejemplos del (met)acrilato de alquilo incluyen, pero limitación, (met)acrilatos de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, isoamilo, exilo, 2-aminoetilo, 2-hidroxietilo, 2-etilexilo, ciclohexilo, decilo, isodecilo, bencilo, 2-hidroxipropilo, laurilo, isobornilo, octilo y nonilo.

El copolímero acrílico comprende preferentemente uno seleccionado entre el grupo que consiste en: monómeros vinílicos, como estireno, haloestireno, isopreno, ftalato de tialilo, divinil-benceno, butadieno conjugado, alfa-metilestireno, vinil-tolueno, vinil-naftaleno y sus mezclas. Otros monómeros vinílicos polimerizables adecuados incluyen acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, estereato de vinilo, isobutoximetil-acrilamida y similares.

Los monómeros anteriormente mencionados pueden ser polimerizados mediante técnicas estándar de polimerización por radicales libres, por ejemplo, usando iniciadores como peróxidos o peroxi-ésteres para proporcionar un copolímero que tenga un peso molecular medio numérico (M_n) de aproximadamente 2.000 a 15.000, preferentemente de aproximadamente 2.500 a 10.000 y lo más preferentemente de aproximadamente 3.000 a 8.000.

La composición de revestimiento de la presente invención puede incluir también otros ingredientes opcionales que no afecten adversamente a la composición de revestimiento o una composición de revestimiento curada que resulte de la misma. Estos ingredientes opcionales están incluidos normalmente en la composición de revestimiento para mejorar las características estéticas de la composición para facilitar la fabricación, tratamiento, manejo y aplicación de la composición o para mejorar adicionalmente una propiedad funcional particular de una composición de revestimiento o una composición de revestimiento curada que resulte de la misma.

Estos ingredientes opcionales incluyen, por ejemplo, catalizadores, colorantes, pigmentos, tóneres, diluyentes, materiales de carga, lubricantes, agentes anticorrosión, agentes de control del flujo, agentes tixotrópicos, agentes dispersantes, antioxidantes, favorecedores de la adhesión, estabilizadores de la luz y sus mezclas. Cada ingrediente opcional es incluido en una cantidad suficiente para que sirva a su finalidad prevista, pero no en una cantidad tal que afecte adversamente a una composición de revestimiento o una composición de revestimiento curada que resulte de la misma.

Un ingrediente opcional es un catalizador para aumentar la velocidad de curado. El catalizador está presente preferentemente en una cantidad de 0 a aproximadamente 1%, más preferentemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1% y lo más preferentemente de aproximadamente 0,1 a 0,5% en peso de material no volátil. Ejemplos de catalizadores incluyen, pero sin limitación ácidos fuertes (por ejemplo, ácido dodecilbenceno-sulfónico (ddbsa, disponible como CYCAT 600), msa, ptsa, dnnda y ácido triflico), compuestos de amonio cuaternario, compuestos de fosforo y compuestos de estaño y zinc como haluro de tetraalquil-amonio, yoduro o acetato de tetraalquil- o tetraaril-fosfonio, octoato de estaño, octoato de zinc, trifenilfosfina y catalizadores similares conocidos por los expertos en la técnica.

Otro ingrediente opcional útil es un lubricante como una cera, que facilite la fabricación de los cierres metálicos confiriendo lubricidad a las láminas del sustrato metálico revestido. Un lubricante está presente preferentemente en la composición de revestimiento en una cantidad de 0 a aproximadamente 2% y preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% en peso de material no volátil. Los lubricantes preferidos incluyen, por ejemplo, cera de carnauba y lubricantes de tipo polietileno.

Otro ingrediente opcional útil es un pigmento, como dióxido de titanio. Un pigmento, como el dióxido de titanio, está opcionalmente presente en la composición de revestimiento en una cantidad de 0 a aproximadamente 50%.

En una realización, la composición de revestimiento es una composición líquida, en la que las resinas, el reticulante y otros ingredientes opcionales están dispersados en un vehículo preferentemente un vehículo no acuoso. En general, el vehículo tiene una suficiente volatilidad para evaporarse de forma esencialmente completa de la composición de revestimiento durante el procedimiento de curado, como durante un calentamiento de aproximadamente de 220 a 260°C durante aproximadamente 10 a 30 segundos.

Los vehículos no acuosos adecuados son conocidos en la técnica de las composiciones de revestimiento e incluyen, por ejemplo, pero sin limitación, glicol-éteres como etilenglicol-monometil-éter, etilenglicol-monoetil-éter, etilenglicol-monobutil-éter y propilenglicol-monometil-éter; cetonas como ciclohexanona, etil-aril-cetonas, metil-aril-cetonas y metilisoamil-cetona; hidrocarburos aromáticos como aromático 100, butil-cellosolve, tolueno, benceno y xileno; hidrocarburos alifáticos como aceites esenciales minerales, keroseno y nafta; alcoholes como alcohol isopropílico, alcohol n-butílico y alcohol etílico y disolvente apróticos como tetrahidrofurano; disolventes clorados; ésteres, por ejemplo, un éster dibásico; ésteres de glicol-éter como acetato de propilenglicol-monometil-éter y sus mezclas. Debe entenderse que la presente composición de revestimiento puede incluir agua (aunque esto no es preferido) preferentemente como máximo a una cantidad relativamente baja de agua como hasta aproximadamente 5% por peso total de la composición. El agua puede ser añadida a la composición intencionadamente o puede estar presente en la composición inadvertidamente, como cuando el agua está presente en un componente particular incluido en la composición de revestimiento.

La cantidad de vehículo incluido en la composición está limitada solamente por las propiedades reológicas deseadas o necesarias de la composición. Habitualmente, es incluida una cantidad suficiente de vehículo en la composición de revestimiento para proporcionar una composición que pueda ser tratada fácilmente y que pueda ser aplicada a un sustrato metálico de forma fácil y uniforme, y que sea suficientemente retirada de la composición de revestimiento durante el curado en el período de curado deseado. Las composiciones de revestimiento preferidas tienen entre 10 y 50% de sólidos, más preferentemente entre 20 y 40% de sólidos.

La composición de revestimiento anteriormente mencionada está particularmente bien adaptada para ser usada como un revestimiento para botes de dos piezas. Los botes de dos piezas pueden ser fabricados uniendo una estructura del bote (normalmente una estructura metálica estirada) con un extremo del bote (normalmente un extremo metálico estirado). Los revestimientos de la presente invención son adecuados para ser usados en situaciones de contacto con alimentos y pueden ser usados en el interior de estos botes. Los revestimientos son adecuados también para ser usados en el exterior de los botes. Apreciablemente, los presentes revestimientos están bien adaptados para ser usados en una operación de revestimiento de bandas. En esta operación una banda de un sustrato adecuado (por ejemplo, una lámina metálica de aluminio o acero) es revestida primero con la composición de revestimiento de la presente invención (en uno o en los dos lados) es curada (por ejemplo, usando un procedimiento de cocción) y seguidamente el sustrato curado es conformado (por ejemplo, mediante estampación o estirado) en forma del extremo del bote o la estructura del bote o ambos. El extremo del bote y la estructura del bote son seguidamente sellados conjuntamente con un alimento o bebida contenido en el mismo.

Los siguientes ejemplos de referencia son ofrecidos para ayudar a la comprensión de la presente invención y no están concebidos como una limitación de su alcance. Salvo que se indique otra cosa, todas las partes y porcentajes están en peso.

Las construcciones citadas fueron evaluadas mediante los ensayos que siguen:

Adhesión

Se realizó un ensayo de adhesión para valorar si el revestimiento se adhiere al sustrato revestido. El ensayo de adhesión se realizó según la norma ASTM de 3359-método de ensayo B, usando una cinta SCOTCH 610, disponible en la empresa 3M Company de Saint Paul, Minnesota. La adhesión es valorada generalmente en una escala de 0-10 en la que una valoración de "10" indica que no hay ningún fallo de adhesión, una valoración de "9" indica que un 90% del revestimiento permaneció adherido, una valoración de "8" indica que un 80% del revestimiento permaneció adherido, etc.

Resistencia a disolventes

El curado de un revestimiento es medido como una resistencia a disolventes, como metil-etil-cetona (MEK) o acetona. Este ensayo se realizó como se describe en la norma ASTM de 5402-93. Se expresa el número de dobles deslizamientos (es decir, un movimiento hacia atrás y adelante).

Resistencia al deterioro superficial

La resistencia al deterioro superficial mide la capacidad de un revestimiento para resistir el ataque de diversas soluciones. Normalmente, el deterioro superficial se mide mediante la cantidad de agua absorbida en una película revestida. Cuando la película absorbe agua, generalmente se pone turbia o de apariencia blanca. El deterioro superficial generalmente se mide visualmente usando una escala de 0 a 10 en la que una valoración de "10" indica que no hay ningún deterioro superficial y una valoración de "0" indica un blanqueo completo de la película.

Esterilización o pasteurización

El ensayo de esterilización o pasteurización determina el modo en que un revestimiento resiste las condiciones de tratamiento para diferentes tipos de productos alimenticios envasados en un recipiente. Normalmente, un sustrato revestido es sumergido en un baño de agua y calentado durante 5-60 minutos a temperaturas que varían en el intervalo de 65 a 100°C. Para la presente evaluación, el sustrato revestido fue sumergido en un baño de agua desionizada durante 45 minutos a 85°C. El sustrato revestido fue seguidamente retirado del baño de agua y ensayado en cuanto a la adhesión del revestimiento y deterioro superficial como se describió anteriormente.

Procedimiento o resistencia al desgaste

Esto es una medida de la descomposición del sustrato revestido después de una exposición a calor y presión. El procedimiento es similar al ensayo de esterilización o pasteurización. El ensayo se realiza sometiendo el sustrato a un calor que varía en el intervalo de 105 a 130°C y una presión que varía en el intervalo de 0,7 a 1,05 Kg/cm² durante un período de 15 a 90 minutos. Para la presente evaluación, el sustrato revestido se sumergió en agua desionizada y se sometió a un calor de 121°C y una presión de 1,05 kg/cm² durante un período de 90 minutos. El sustrato revestido fue seguidamente ensayado en cuanto a la adhesión y deterioro superficial como se describió anteriormente.

Fabricación

Este ensayo mide la capacidad de un sustrato revestido para retener su integridad cuando experimenta el procedimiento de conformación necesario para producir el extremo del bote para bebidas. Es una medida de la presencia o ausencia de grietas o roturas en el extremo formado. El extremo es normalmente colocado en una taza rellena con una solución de electrolito. La taza es invertida para exponer la superficie del extremo a la solución de electrolito. La cantidad de corriente eléctrica que pasa a través del extremo es seguidamente medida. Si el revestimiento permanece intacto (sin grietas ni roturas) después de la fabricación, pasará una corriente mínima a través de extremo.

Para la presente evaluación, los extremos de aberturas para bebidas estándar 202 completamente convertidos fueron expuestos durante un período de 4 segundos a una solución de electrolito compuesta por NaCl al 1% en peso de agua desionizada. La exposición del metal se midió usando un dispositivo WACO Enamel Rater II, disponible en la empresa Wilkens-Anderson Company, Chicago, Ill, con o sin producción de un voltaje de 6,3 voltios. Se expresa la corriente eléctrica medida en miliamperios.

Los revestimientos preferidos de la presente invención dejan pasar menos de 10 miliamperios cuando son ensayados como se describió anteriormente, más preferentemente menos de 5 ma, lo más preferentemente menos de 1 ma y óptimamente menos de 0,5 ma.

Resistencia al cloruro de cobre

Este ensayo se usa también para medir la capacidad de un sustrato revestido para retener su integridad cuando experimenta el procedimiento de conformación necesario para producir un extremo para botes de bebidas. En este ensayo, un extremo de bote fabricado es expuesto a una solución de cloruro de cobre durante un período de 24 horas. El cobre se depositará en cualquiera de las grietas o roturas que puedan existir en el extremo. Este ensayo es más selectivo que el ensayo de fabricación anteriormente descrito.

Después de la fabricación, los extremos de botes son colocados en una superficie lisa con lado revestido del extremo orientado hacia arriba. El extremo es seguidamente rellenado con una solución al 2% (en peso) de $\text{CuCl (II) } \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada. Después de 24 horas, la solución es retirada del extremo y el extremo es visualmente valorado en cuanto a depósitos de cobre.

Agrietamiento - resistencia al impacto inverso

El impacto inverso mide la capacidad de los sustratos revestidos para resistir la deformación que se produce cuando es impactado mediante un punzón de acero con un cabezal semiesférico. Para la presente evaluación, el sustrato revestido fue sometido a una fuerza de 1,36 Nm usando un dispositivo de ensayo de torceduras e impactos BYK-Gardner "Coverall" y se valoró visualmente en cuanto a micro-agrietamientos o micro-roturas, comúnmente denominadas agrietamientos. Las piezas del ensayo fueron sometidas a impactos sobre el lado sin revestir o inverso.

Ensayo de torcedura T

Este es otro método usado para medir las características de flexibilidad de un revestimiento. En este ensayo, una pequeña muestra de sustrato revestido, normalmente de 5 cm x 5 cm es torcida a un ángulo de 180° usando un mandril cilíndrico de 3 mm de diámetro. Después de la torcedura el lado revestido de la pieza del ensayo se coloca orientada hacia arriba.

Usando un sustrato sin revestir del mismo tipo y grosor que la pieza del ensayo, se colocan separadores en el pliegue de la pieza del ensayo. El pliegue 0T no tiene ningún separador, el pliegue 1T tiene un separador, el pliegue 2T tiene dos separadores, etc. La pieza del ensayo, con separadores, se coloca entre dos placas de acero de 7,5 x 12,5 cm. Las placas de acero se someten seguidamente a impactos alisando esencialmente el área torcida. Después de retirar la pieza del ensayo de las placas de acero, se determina el grado de agrietamiento o rotura en la torcedura exponiendo la torcedura a una solución de electrolito y midiendo la corriente eléctrica, como se describió anteriormente en la sección de fabricación.

Para la presente invención, se empleó un ensayo de torcedura 1T. Las piezas del ensayo fueron sometidas a una fuerza de 4,53 Nm. La corriente eléctrica medida a través de la torcedura se expresa en miliamperios.

Biselado

El biselado es un término usado para describir la pérdida de adhesión de un revestimiento en la lengüeta de un extremo de bote de bebidas. Cuando un bote de bebida es abierto, una película presentará una pérdida de adhesión del revestimiento a lo largo de la abertura en la lengüeta. Esto es el biselado.

Para ensayar el biselado, se usa un panel revestido de 10 cm x 15 cm. Cuando el lado revestido del panel se coloca orientado hacia arriba, se traza una V invertida en el sustrato usando un cuchillo de utilidad estándar o una hoja de cuchilla. La V es trazada en el punto medio a lo largo de los ejes del panel del ensayo en una dirección perpendicular al grano del sustrato. El punto de la V está a 2,5 cm del borde de la pieza del ensayo. Los lados de la

V se extienden hasta el borde de la pieza del ensayo. La abertura en la parte superior de V tiene 4 cm de ancho en este borde. La profundidad de las líneas de puntuación debe ser de un 75% del grosor de la pieza del ensayo. Partiendo del borde de la pieza del ensayo, se usan seguidamente cizallamientos metálicos para producir un corte de 10 mm a lo largo de cada línea trazada. La pieza del ensayo es seguidamente pasteurizada como se describió bajo el apartado de pasteurización anterior.

Después de la pasteurización, se usan unos alicates para torcer la "lengüeta" cortada hasta un ángulo de 90° fuera del lado revestido del sustrato. La pieza del ensayo es colocada seguidamente en una superficie lisa, con el lado revestido orientado hacia abajo. La "lengüeta" cortada es agarrada usando los alicates y se ejerce una tracción sobre la "lengüeta" desde el panel del ensayo a un ángulo de 180° hasta que es completamente retirada. Después de retirar la "lengüeta", se mide cualquier revestimiento que se extienda en la abertura sobre el panel del ensayo. La distancia de la mayor penetración (biselado) se expresa en milímetros.

Ejemplos

Ejemplo 1

Experimento 1: Preparación de un poliéster de baja T_g

En un matraz de 4 bocas adecuadamente equipado con agitador, termómetro, columna de relleno, condensador de agua, separador Dean Stark y entrada para nitrógeno se introdujeron 127 gramos (1,41 moles) de 2-metil-1,3-propanodiol, 22,3 gramos (0,36 moles) de etilenglicol, 133,6 gramos (0,804 moles) de ácido tereftálico y 0,45 gramos de catalizador de 1-cloro-3-hidroxi-1,1,3,3-tetrabutoxi-diastannoxano (CHTD). La tanda se calentó a 220°C, mientras se mantenía continuamente la temperatura del cabezal por encima de la columna de relleno por debajo de 100°C. El agua condensada se recogió en un separador Dean Stark. Después de que el contenido líquido en la tanda se hizo transparente, la tanda se enfrió a 180°C y se añadieron 97,9 gramos (0,486 moles) de ácido sebáico y 69,3 gramos (0,417 moles) de ácido isoftálico. Seguidamente la tanda se calentó a 220°C, el agua condensada se recogió en un separador de Dean Stark. Se añadieron 25 gramos de ciclohexanona a la tanda. Seguidamente se añadieron 50 gramos de Aromatic 150 y la temperatura se elevó hasta 234°C. Seguidamente la reacción se enfrió y se añadieron otros 300 gramos de Aromatic 150. El poliéster resultante tenía un contenido de materias no volátiles (NVM) de 49,6%, un índice de acidez de 3,3, un índice de OH de 14, un peso molecular medio ponderal M_p de 24.780, un peso molecular medio numérico M_n de 8.740, una relación M_p/M_n de 2,8 y una T_g de 5,9 °C.

Experimento 2: Preparación de poliéster de baja T_g

En un matraz de 4 bocas adecuadamente equipado con agitador, termómetro, columna de relleno, condensador de agua, separador Dean Stark y entrada para nitrógeno se introdujeron 128,7 gramos (1,43 moles) de 2-metil-1,3-propanodiol, 22,3 gramos (0,36 moles) de etilenglicol, 148,5 gramos (0,894 moles) de ácido tereftálico y 0,45 gramos de catalizador CHTD. La Tanda se calentó a 220°C, mientras se mantenía continuamente la temperatura del cabezal por encima de la columna de relleno por debajo de 100°C. El agua condensada se recogió en un separador Dean Stark. Después de que el contenido líquido de la tanda se hizo transparente, la tanda se enfrió a 180°C y se añadieron 75,2 gramos (0,372 moles) de ácido sebáico y 76,8 gramos (0,462 moles) de ácido isoftálico. Seguidamente la tanda se calentó a 220°C y el agua condensada se recogió en un separados Dean Stark. Se añadieron 25 gramos de ciclohexanona a la tanda. Seguidamente se añadieron 50 gramos de Aromatic 150 y la temperatura se elevó hasta 234°C. Seguidamente a reacción se enfrió y se añadieron otros 300 gramos de Aromatic 150. El poliéster resultante tenía una NVM de 52,6%, índice de acidez de 2,7, índice de OH de 10, M_p de 12.890, M_n de 4.780, M_p/M_n de 2,7 y T_g de 13,5°C.

Experimento 3: Preparación de poliéster de baja T_g

Este experimento se preparó de forma similar al ejemplo 1, experimento 2 anterior, con la excepción de que se usaron 225,3 gramos (1,36 moles) de ácido tereftálico en lugar de la combinación de ácido tereftálico y ácido isoftálico. El poliéster resultante tenía una NVM de 52,7%, índice de acidez de 4,6, índice de OH de 7, M_p de 23,667, M_n de 5,797, M_p/M_n de 4,1 y T_g de 15,9°C.

Experimento 4: Preparación de poliéster de baja T_g

Este experimento fue similar al ejemplo 1, experimento 1, con la excepción de que el catalizador usado fue ácido butil-estannoico en lugar de CHTD. El poliéster resultante tenía una NVM de 52,6%, índice de acidez de 3,0, índice de OH de 17, M_p de 24,270, M_n de 7.032, M_p/M_n de 3,45 y T_g de 5,8°C.

Experimento 5: Preparación de poliéster de baja T_g

En un matraz de 4 bocas adecuadamente equipado con agitador, termómetro, columna de relleno, condensador de agua, separador Dean Stark y entrada para nitrógeno se introdujeron 127 gramos (1,41 moles) de 2-metil-1,3-propanodiol, 22,3 gramos (0,36 moles) de etilenglicol, 262,5 gramos (1,58 moles) de ácido tereftálico y 0,45 gramos de catalizador de ácido butil-estannoico. La tanda se calentó a 220°C mientras se mantenía continuamente la temperatura del cabezal por encima de la columna de relleno por debajo de 100°C. El agua condensada se recogió en un separador Dean Stark. Después de que el contenido líquido de la tanda se hizo transparente, la tanda se enfrió a 180°C y se añadieron 69,3 gramos (0,12 moles) de Empol 1008 (ácido graso dímero) y 69,3 gramos (0,417

moles) de ácido isoftálico. Seguidamente la tanda se calentó a 220°C, el agua condensada se recogió en un separador Dean Stark. Se añadieron 25 gramos de ciclohexanona a la tanda. Seguidamente se añadieron 50 gramos de Aromatic 150 y la temperatura se elevó hasta 234 °C. Seguidamente la reacción se enfrió y se añadieron otros 300 gramos de Aromatic 150. El poliéster resultante tenía una NVM de 52,9%, índice de acidez de 2, índice de OH de 7, Mp de 21.770, Mn de 9.450, Mp/Mn de 2,3 y T_g de 26,6 °C.

Experimento 6: Preparación de poliéster de baja T_g

En un matraz de 4 bocas adecuadamente equipado con agitador, columna de relleno, condensador de agua, separador Dean Stark y entrada para nitrógeno se introdujeron 128,7 gramos (1,43 moles) de 2-metil-1,3-propanodiol, 21,1 gramos (0,34 moles) de etilenglicol, 225,3 gramos (1,36 moles) de ácido tereftálico y 0,45 gramos de catalizador CHTD. La tanda se calentó a 220°C mientras se mantenía continuamente la temperatura del cabezal por encima de la columna de relleno por debajo de 100°C. El agua condensada se recogió en un separador Dean Stark. Después de que el contenido líquido en la tanda se hizo transparente, la tanda se enfrió a 180°C y se añadieron 75,3 gramos (0,372 moles) de ácido sebáico y 76,8 gramos (0,417 moles) de ácido isoftálico. Seguidamente la tanda se calentó a 220°C y el agua condensada se recogió en un separador Dean Stark. Se añadieron 25 gramos de ciclohexanona a la tanda. Seguidamente se añadieron 50 gramos de Aromatic 150 y la temperatura se elevó hasta 234 °C. Seguidamente la reacción se enfrió y se añadieron otros 300 gramos de Aromatic 150. El poliéster resultante tenía una NVM de 53,2%, índice de acidez de 2,5, índice de OH de 4, Mp de 30.020, Mn de 11.670 y Mp/Mn de 2,6.

Experimento 7: Preparación de poliéster de baja T_g

Este experimento fue similar al ejemplo 1, experimento 3, con la excepción de que el catalizador usado fue ácido butil-estannoico en lugar de CHTD. El poliéster resultante tenía una NVM de 49,9%, índice de acidez de 3,6, índice de OH de 16, Mp de 30.550, Mn de 5.560 y Mp/Mn de 5,5.

Experimento 8: Preparación de poliéster de baja T_g

Este experimento fue similar al ejemplo 1, experimento 3, con la excepción de que el producto fue reducido usando ciclohexanona en lugar de Aromatic 150. El poliéster resultante tenía una NVM de 52,0%, índice de acidez de 5,6, índice de OH de 11, Mp de 19.720, Mn de 5.150 y Mp/Mn de 3,8.

Experimento 9: Preparación de poliéster de baja T_g

Este experimento fue similar al ejemplo 1, experimento 3, con la excepción de lo siguiente: se usaron 180,2 gramos (1,085 moles) de ácido tereftálico y 45,15 gramos (0,27 moles) de ácido isoftálico y 0,45 gramos de catalizador de ácido butil-estannoico en lugar de CHTD. El poliéster resultante tenía una NVM de 50,0%, índice de acidez de 1,7, índice de OH de 18, Mp de 18.070, Mn de 9.830, Mp/Mn de 1,8 e T_g de 13,4°C.

Experimento 10: Preparación de poliéster de baja T_g

Este experimento es similar al ejemplo 1, experimento 3, con la excepción de que un 10% del ácido tereftálico fue sustituido con ácido isoftálico. El catalizador fue ácido butil-estannoico. La tanda fue reducida con xileno/DBE = 2/1 hasta un 50% de sólidos. La composición del producto final tenía una NVM = 50,8%, índice de acidez = 2,2, índice de OH = 12, T_g = 15,3°C, Mp = 20.290, Mn = 4.900 y Mp/Mn = 4,14.

Experimento 2:

Preparación de poliéster de elevada T_g

En un matraz de 4 bocas adecuadamente equipado con agitador, termómetro, columna de relleno, separador Dean Stark, condensador de agua, y entrada para nitrógeno se introdujeron 203,8 gramos (1,05 moles) de tereftalato de dimetilo, 167,1 gramos (0,86 moles) de isoftalato de dimetilo, 67,8 gramos (0,73 moles) de 2-metil-1,3-propanodiol, 158,5 (2,55 moles) de etilenglicol, 77,9 gramos (0,54 moles) de 1,4-ciclohexano-dimetanol (CHDM) y 0,2 gramos de catalizador CHTD. La tanda se calentó continuamente a 224°C, mientras se mantenía continuamente la temperatura del cabezal por encima de la columna de relleno por debajo de 65°C y se recogieron 122 gramos de metanol en el separador Dean Stark. Seguidamente se añadieron a la tanda 48 gramos de Aromatic 150.

Después de retirar la columna de relleno, la tanda se calentó a 228°C, recogiendo la mezcla azeotrópica (temperatura del cabezal de -154°C) del glicol (principalmente etilenglicol) y Aromatic 150. La capa inferior (glicol) se recogió del separador Dean Stark. Después de 6 horas se añadieron 50 gramos adicionales de Aromatic 150. La temperatura de la tanda se elevó lentamente hasta 238°C y se recogió la capa inferior. Se recogieron 106 gramos de la capa inferior. Después de la adición de otros 100 gramos de Aromatic 150, se repitió el procedimiento azeotrópico a 238°C hasta que no se destiló más glicol. El peso de la tanda en esta fase era de 638 gramos y la NVM de 69%. Este se redujo hasta 56% de sólidos mediante la adición de 100 gramos de Aromatic 150 para reducir la NVM hasta 56%. La resina resultante tenía una viscosidad muy elevada. Se diluyeron 760 gramos de esta resina en 82 gramos de ciclohexanona al 51%.

El poliéster resultante tenía una NVM de 51%, índice de acidez de < 1, índice de OH de 23, Mp de 22.770, Mn de

6.270, Mp/Mn de 3,6 y T_g de 61,6°C.

Ejemplo 3

Preparación de poliéster de elevada T_g

- En un matraz de 4 bocas adecuadamente equipado con agitador, termómetro, columna de relleno, separador Dean Stark, condensador de agua y entrada para nitrógeno se introdujeron 295,6 gramos (3,28 moles) de 2-metil-1,3-propanodiol, 186,2 gramos (3 moles) de etilenglicol 346,54 gramos (4,81 moles) 1,4-ciclohexano-dimetanol (CHDM), 636,3 gramos de (7,66 moles) de ácido tereftálico. La tanda se calentó continuamente a 120°C y se añadieron 2,2 gramos de ácido butil-estannoico. La tanda se calentó lentamente a 224°C, mientras se mantenía continuamente la temperatura del cabezal por encima de la columna de relleno por debajo de 100°C y se separó por destilación el agua formada. Después de que la tanda se hizo transparente, se añadieron 775,87 gramos (4,7 moles) de ácido isoftálico. La temperatura de la tanda se mantuvo a 220°C mientras se separaba por destilación el agua formada. Seguidamente la tanda se enfrió a 170°C y se añadieron 100 gramos de ciclohexanona. Seguidamente la temperatura se elevó hasta 220°C mientras se separaba el agua formada. Seguidamente la columna de relleno se retiró y la temperatura se elevó hasta 232°C. Seguidamente se añadieron 800 gramos de Aromatic 200. El poliéster resultante tenía una NVM de 53%, índice de acidez de 2,7, índice de OH de 2, Mp de 30.590, Mn de 11.500, Mp/Mn de 2,7 y T_g de 66,2°C.

Ejemplo 4

Preparación de poliéster-poliuretano de baja T_g

Experimento 1: Preparación de intermedio de poliéster

- En un matraz de 4 bocas adecuadamente equipado con agitador, termómetro, columna de relleno, separador Dean Stark, condensador de agua y entrada para nitrógeno se introdujeron 135 gramos (1,5 moles) de 2-metil-1,3-propanodiol, 22,13 gramos (0,36 moles) de etilenglicol 180,3 gramos (1,086 moles) de isoftálico. La tanda se calentó a 120°C y se añadieron 0,45 gramos de ácido butil-estannoico. La tanda se calentó lentamente a 220°C, mientras se mantenía continuamente la temperatura del cabezal por encima de la columna de relleno por debajo de 100°C y se separó por destilación el agua formada. Después de que la tanda se hizo transparente, se añadieron 45,2 gramos (0,7 moles) de ácido isoftálico y 75,2 gramos (0,37 moles) de ácido sebácico. La temperatura de la tanda se mantuvo a 220°C mientras se separaba por destilación el agua formada. Seguidamente la tanda se enfrió a 170°C y se añadieron 25 gramos de ciclohexanona. Seguidamente la temperatura se elevó a 220°C mientras se separaba el agua formada. Seguidamente la columna de relleno se retiró y la temperatura se elevó hasta 232°C. Seguidamente se añadieron 337 gramos de Aromatic 150. El poliéster resultante tenía una NVM de 48,6%, índice de acidez de 2,0, índice de OH de 37, Mp de 9.790, Mn de 3.100, Mp/Mn de 3,2 y T_g de 10,6°C.

Experimento 2: Preparación de poliéster- poliuretano

- En un matraz de 4 bocas adecuadamente equipado con agitador, termómetro, condensador de agua y entrada para nitrógeno se introdujeron 200 gramos del intermedio de poliéster preparado en el experimento 1 anterior, 7,2 gramos de isocianato de isofoforona y 0,2 gramos de dilaurato de dibutil-estaño. La tanda se calentó y se mantuvo a 75°C bajo una atmósfera de nitrógeno durante 6 horas. Seguidamente se añadieron 55 gramos de Aromatic 150. El poliéster-poliuretano resultante tenía un 39,8% de sólidos, Mp de 59.460, Mn de 7.800 Mp/Mn de 7,6 y T_g de 28,3°C.

Ejemplo 5

Preparación de poliéster-poliuretano de elevada T_g

- Experimento 1: Preparación de intermedio de poliéster

- En un matraz de 4 bocas adecuadamente equipado con agitador, termómetro, columna de relleno, separador Dean Stark, condensador de agua y entrada para nitrógeno se introdujeron 634,8 gramos (3,27 moles) de tereftalato de dimetilo, 520,6 gramos (2,68 moles) de isoftalato de dimetilo, 204,9 gramos (2,27 moles) de 2-metil-1,3-propanodiol, 493,7 gramos (7,95 moles) de etilenglicol, 242,6 gramos (1,68 moles) de ciclohexano-dimetanol y 0,35 gramos de catalizador Tyzor TOT. La tanda se calentó bajo una atmósfera de nitrógeno a 220°C, mientras se mantenía continuamente la temperatura del cabezal por encima de la columna de relleno por debajo de 64°C y se separó por destilación el metanol formado. Después de que se recogieran 352 gramos de metanol, la tanda se enfrió a 170°C. Seguidamente la columna de de relleno se retiró. Después de que la tanda se hizo transparente, se añadieron 45,2 gramos (0,27 moles) de ácido isoftálico y 75,2 gramos (0,37 moles) de ácido sebácico. La temperatura de la tanda se mantuvo a 220°C mientras se separaba por destilación el agua formada. Seguidamente la tanda se enfrió a 170°C y se añadieron 25 gramos de ciclohexanona. Seguidamente la temperatura se elevó hasta 220°C mientras se separaba el agua formada. Seguidamente la columna de relleno se retiró y la temperatura se elevó bajo vacío hasta 232°C a 5 mm de mercurio. Seguidamente se recogieron 370 gramos de condensado de poliol. Seguidamente la tanda se enfrió y se aisló en forma de sólidos al 100 por ciento. El poliéster resultante tenía un índice de OH de 25, Mp de 10.960 Mn de 4.140, Mp/Mn de 2,6 y T_g de 59,2°C.

Experimento 2: Preparación de poliéster-poliuretano

En un matraz de 4 bocas adecuadamente equipado con agitador, termómetro, condensador de agua y entrada para nitrógeno se introdujeron 320 gramos del intermedio de poliéster preparado en el experimento 1 anterior, 96 gramos de éster dibutílico (BBE), 96 gramos de acetato Dowanol PM, 96 gramos de Solvesso 100, 96 gramos de Solvesso 150 y 96 gramos de acetato de Butil- Cellosolve. La tanda se calentó a 100°C hasta que se obtuvo una solución homogénea transparente. Seguidamente la solución transparente se enfrió a 70°C y se añadieron 15,8 gramos de diisocianato de isoforona y 0,32 gramos de catalizador de dilaurato de dibutil-estaño. La Tanda se mantuvo a 70°C bajo atmósfera de nitrógeno durante 6 horas y después de este período se confirmó la ausencia de –NSO usando FTIR. La tanda se enfrió y se extrajo del matraz. El poliéster-poliuretano resultante tenía un 36,3% de sólidos, Mp de 31.050, Mn de 10.340 Mp/Mn de 3,0, índice de OH de 1 y T_g de 72°C.

Ejemplo 6

Preparación de híbrido de poliéster-poliuretano de baja T_g/ elevada T_g

En un matraz de 4 bocas adecuadamente equipado con agitador, termómetro, condensador de agua y entrada para nitrógeno se introdujeron 97 gramos del intermedio de poliéster del ejemplo 4, experimento 1 (índice de OH = 25) y 200 gramos del intermedio de poliéster del ejemplo 5, experimento 1 (índice de OH de 37). La mezcla de poliésteres se disolvió Aromatic 150 hasta que se obtuvo un 40% de sólidos. La mezcla de poliésteres se calentó a 75°C y seguidamente se añadieron 12 gramos de diisocianato de isoforona y 0,2 gramos de catalizador de dilaurato de dibutil-estaño. La temperatura de la tanda se mantuvo a 75°C durante 6 horas. Seguidamente se añadió Aromatic 150 para reducir el producto hasta un 35% de sólidos. La Tanda se enfrió y se extrajo del matraz. El poliéster-poliuretano resultante tenía un 35% de sólidos, Mp de 156.960, Mn de 27.400 y Mp/Mn de 5,7.

Ejemplo 7

Preparación de híbrido de poliéster-poliuretano de baja T_g/ elevada T_g

En un matraz de 4 bocas adecuadamente equipado con agitador, termómetro, condensador de agua, columna de relleno, separador Dean Stark y entrada para nitrógeno se introdujeron 93,9 gramos de 2-metil-1,3-propanodiol (MP Diol), 29,8 gramos de etilenglicol, 34,7 gramos de ciclohexano-dimetanol (CHDM) y 176,3 gramos de ácido tereftálico. La Tanda se calentó a 120°C y se añadieron 0,45 gramos de ácido butil-estannico. El procedimiento usado fue similar al del ejemplo 3 anterior. Después de que la tanda se hizo transparente, se añadieron 77,6 gramos de ácido isoftálico y 38 gramos de ácido sebáico. El producto se redujo con ciclohexanona. El poliéster-poliuretano resultante tenía una NVM de 47,5%, índice de acidez de 2,2, Mp de 20.959, Mn de 4.680 y Mp/Mn de 4,5 índice de OH de 10 y T_g de 38,7°C.

Ejemplo 8

Muestras A-K-Preparación de composiciones de revestimiento

La muestra A es un revestimiento de extremo interior de bebida transparente que comprende lo siguiente: 76,101% de resina de poliéster Toyobo Vylon GK-330 disuelta al 28,4% en 50/30/20 (en peso de xileno/éster dibásico/ butil- Cellosolve, 13,634% de resina de poliéster Unitika Elitel

UE-9800 disuelta al 26,5% en 40/30/30 (en peso) de éster dibásico/xileno/Aromatic 100, 7,607% de benzoguanamina Cymel 5010, 0,777% de componente fenólico Santolink EP-560, 0,342% de catalizador ácido CYCAT 600 disuelto al 10% en alcohol isopropílico, 1,014% de solución de cera de polietileno Lanco Glidd LG 4832 y 0,525% de solución de cera de carnauba Slip-Ayd SL-506.

Las muestras B a I son revestimientos de extremos de bebidas transparentes preparados como se describió para la muestra A con poliésteres del ejemplo 1, experimentos 1 a 8, diluidos hasta 28,4% con 60/40 (en peso) de éster dibásico/xileno que sustituye a Vylon GK-330 y el poliéster del ejemplo 3 diluido hasta 27,6% con 60/40 (en peso) de éster dibásico/xileno que sustituye a Unitika UE-9800. (La muestra B utilizó el poliéster del ejemplo 1, experimento 1; la muestra C utilizó el poliéster del ejemplo 1, experimento 2; la muestra D utilizó el poliéster del ejemplo 1, experimento 3; la muestra E utilizó el poliéster del ejemplo 1, experimento 4; la muestra F utilizó el poliéster del ejemplo 1, experimento 5; la muestra G utilizó el poliéster del ejemplo 1, experimento 6; la muestra H utilizó el poliéster del ejemplo 1, experimento 7 y la muestra I utilizó el poliéster del ejemplo 1, experimento 8).

La muestra J es un revestimiento de extremos de bebidas transparentes preparado con la siguiente composición: 57,700% de poliéster del ejemplo 1, experimento 10, diluido hasta 28,4% con 60/40 (en peso) de éster dibásico/xileno, 32,035% de poliéster del ejemplo 3 diluido hasta 27,6% con 60/40 (en peso) de éster dibásico/xileno, 7,607% de benzoguanamina Cymel 5010, 0,777% de componente fenólico Santolink EP-560, 0,342% de catalizador ácido CYCAT 600 disuelto al 10% en alcohol isopropílico, 1,014% de solución de cera de polietileno Lanco Glidd LG 4832 y 0,525% de solución de cera de carnauba Slip-Ayd SL-506.

La muestra K es un revestimiento de extremos de bebidas transparentes preparado como se describió para la muestra J, con melanina Cymel 325 que sustituyó a la benzoguanamina Cymel 5010.

Ejemplo 9

Ensayo de diversas composiciones de revestimiento

- 5 Se aplicaron revestimientos sobre paneles de aluminio limpiados por medios químicos y tratados con cromo comercialmente usando una varilla aplicadora de alambre enrollado para obtener un grosor de película seca de aproximadamente $1,16 \text{ mg/cm}^2$. Los paneles revestidos fueron curados durante 14 segundos a una temperatura de metal pico (PMT) de 249°C en una estufa de bovinas de aire a velocidad elevada encendida con gas. Los paneles eran enfriados con aire.

Tabla 1									
Propiedades de las películas (muestras (A-I))									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Deslizamientos dobles de MEK	>100	11	30	45	12	4	40	17	
Agrietamiento por impacto inverso	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Pasteurización con agua (48 minutos a 85°C)									
Deterioro superficial	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Adhesión	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Desgaste con agua (90 minutos a 121°C)									
Deterioro superficial	9	10	9	10	10	5	10	9	5
Adhesión	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Torcedura IT (miliamperios)	0,4	0,2	0,5	0,2	0,1	12,0	0,0	0,0	3,0
Biselado (mm)	0,8	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,9	0,1

Tabla 2			
Propiedades de las películas (muestras J y K)			
	A (ensayo repetido)	J	K
Deslizamientos dobles de MEK	35	9	75
Agrietamiento por impacto inverso	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Pasteurización con agua (48 minutos a 85°C)			
Deterioro superficial	10	10	10
Adhesión	10	10	10
Desgaste con agua (90 minutos a 121°C)			
Deterioro superficial	9/10	9/10	10/10
Adhesión	10/10	10/10	10/10
Torcedura IT (miliamperios)	0,1	0,0	0,8
Biselado (mm)	0,2	0,6	0,6
Fabricación del extremo para bebidas			
Exposiciones de metales (ma)	0,1	0,4	0,5
Corrosión de CuCl	Moderada-grave	Ligera	Muy ligera

5 Tras haber descrito las realizaciones preferidas de la presente invención, lo expertos en la técnica apreciarán fácilmente que las explicaciones que aparecen en la misma pueden ser aplicadas a otras realizaciones dentro del alcance de las reivindicaciones anejas a la presente memoria descriptiva. La descripción completa de todas las patentes, documentos de patentes y publicaciones se incorporan como referencia a la presente memoria descriptiva como si hubieran sido incorporados individualmente.

REIVINDICACIONES

1. Un bote para alimentos o bebidas, que comprende:

una parte estructural; y

una parte de los extremos;

5 en el que al menos una de las partes estructural y los extremos es de aluminio y está revestida en al menos una superficie principal con una composición de revestimiento que comprende:

entre 60 y 95% en peso (basado en el contenido de sólido de la composición) de una o más resinas de poliéster, en que al menos una de las resinas de poliéster tiene una T_g de menos de aproximadamente 50°C, en que la resina de poliéster se forma mediante la reacción de una o más moléculas de poliácido y una o más moléculas de poliol;

10 uno o más copolímeros de acrilato que tienen grupos glicidilo colgantes; y

un reticulante;

en que la composición de revestimiento contiene menos de 1.000 ppm de cada uno de BPA móvil y unido y compuestos de glicidil-éter aromáticos.

2. El bote de la reivindicación 1, en el que el copolímero de acrilato comprende uno o más grupos glicidilo.

15 3. El bote de la reivindicación 2, en el que los uno o más grupos glicidilo son derivados de metacrilato de glicidilo.

4. El bote de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento incluye entre 5 y 40% en peso (basado en el contenido de sólido de la composición de revestimiento) del reticulante.

5. El bote de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento, cuando es aplicada a un sustrato de aluminio para formar un revestimiento reticulado sobre el mismo que tiene un grosor de película seca de
20 aproximadamente 11,6 gramos por metro cuadrado y fabricado en un extremo del bote de bebida, deja pasar menos de 10 miliamperios de corriente después de ser expuesto durante 4 segundos a una solución de electrolito de NaCl al 1% disuelto en agua desionizada.

6. El bote de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento comprende una combinación de dos o más resinas de poliéster, en que la combinación tiene entre 60 y 90 por ciento en peso de resina de poliéster que
25 tiene una T_g de menos de 50°C y entre 10 y 40 por ciento en peso de resina de poliéster que tiene una T_g de más de 50°C.

7. El bote de la reivindicación 1, en el que la menos una de las resinas de poliéster tiene una T_g de menos de aproximadamente 25°C.

8. El bote de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento comprende una combinación de dos o más resinas de poliéster, en que la combinación tiene entre 60 y 90 por ciento en peso de resina de poliéster que
30 tiene una T_g de menos de 25°C y entre 10 y 40 por ciento en peso de una resina de poliéster que tiene una T_g de más de 50°C.

9. El bote de la reivindicación 1, en que el reticulante comprende una resina de curado reactiva con hidroxilo.

10. El bote de la reivindicación 1, en el que el bote para alimento o bebida es un bote de dos piezas que tiene una
35 parte del extremo que comprende un extremo del bote para bebida que tiene una superficie interna revestida con la composición de revestimiento.

11. Una composición de revestimiento, que comprende:

entre 60 y 95 por ciento en peso (basado en el contenido de sólido de la composición) de una o más resinas de poliéster formadas mediante la reacción de una o más moléculas de poliácido y una o más moléculas de poliol, y en
40 que al menos una de la resinas de poliéster tiene una T_g de menos de aproximadamente 50°C;

entre 5 y 40 por ciento (basado en el contenido de sólido de la composición) de un reticulante; y

uno o más copolímeros de acrilato que tienen grupos glicidilo colgantes;

en que la composición de revestimiento es adecuada para estar en contacto con productos de alimentos y bebidas y
45 contiene menos de 1.000 partes por millón (ppm) de cada uno de BPA móvil y unido y compuestos de glicidil-éter aromáticos.

12. La composición de revestimiento de la reivindicación 11, en la que la composición de revestimiento, cuando es aplicada a un sustrato de aluminio para formar un revestimiento reticulado sobre el mismo que tiene un grosor de la película seca de aproximadamente 11,6 gramos por metro cuadrado y fabricado en forma de un extremo del bote

para bebida, deja pasar menos de 5 miliamperios de corriente después de ser expuesta durante 4 segundos a una solución de electrolito de NaCl al 1% disuelto en agua desionizada.

13. El bote de la reivindicación 1 o la composición de revestimiento de la reivindicación 11, en el que el reticulante comprende un fenoplasto, un aminoplasto o un isocianato no bloqueado o bloqueado.

- 5 14. La composición de revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en que la composición de revestimiento comprende adicionalmente:

un vehículo no acuoso, y

en la que el agua, si está presente, constituye como máximo un 5% en peso total de la composición de revestimiento.