

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 745**

51 Int. Cl.:

C09D 167/00 (2006.01)

B65D 1/26 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2012 E 12845742 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2773710**

54 Título: **Composición de recubrimiento para envasar artículos**

30 Prioridad:

04.11.2011 US 201161556017 P

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

04.05.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CASTELBERG, URBAN y
ASCHWANDEN, KURT HANS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 568 745 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

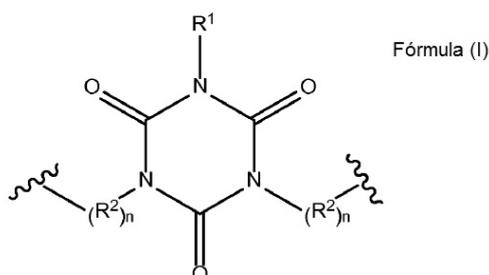
Composición de recubrimiento para envasar artículos

Antecedentes de la invención

- 5 Una amplia variedad de recubrimientos se han usado para recubrir las superficies de recipientes metálicos de envasado. Dichos recipientes metálicos están disponibles en una variedad de diferentes configuraciones para acomodarse a la multitud de diferentes usos finales de envasado y productos envasados. La superficie interna de dichos recipientes metálicos está recubierta típicamente con uno o más recubrimientos para evitar interacciones inadecuadas entre el sustrato metálico y los ingredientes del producto envasado, que puede dar por resultado corrosión del sustrato metálico y/o adulteración del producto envasado.
- 10 Los recipientes metálicos de aerosol son solo un ejemplo de un recipiente de envasado metálico. Los recipientes metálicos de aerosol se usan para almacenar y dispensar una variedad de productos envasados que incluyen, por ejemplo, productos de automoción, productos de limpieza, cosméticos, productos alimenticios y productos farmacéuticos. Los recipientes de aerosol se presurizan típicamente e incluyen una válvula para dispensar el producto envasado. El recipiente está envasado típicamente tanto con un material objeto (por ejemplo, el producto envasado) como con un propelente, que pueden estar contenidos juntos o en compartimientos separados. Uno o 15 ambos del material objeto o el propelente puede incluir ingredientes que son corrosivos, y en algunos casos fuertemente corrosivos, para los recubrimientos poliméricos aplicados a la superficie interna del recipiente. Por ejemplo, los tintes capilares y los propelentes que incluyen dimetiléter se conocen por ser particularmente agresivos hacia los recubrimientos poliméricos.
- 20 Los recipientes monobloque de aluminio son un tipo común de recipientes metálicos de aerosol. Dichos recipientes monobloque se forman típicamente a partir de una pastilla de aluminio usando un procedimiento de extrusión por impacto, que a menudo está seguido por una o más etapas de estrangulamiento. El documento WO 2010/062928 A1 describe composiciones de recubrimiento de recipientes metálicos que comprenden un polímero que tiene un esqueleto de poliéster terminado en isocianato.
- 25 Se han usado varios recubrimientos como recubrimientos de lata protectores interiores, que incluyen recubrimientos basados en poli(cloruro de vinilo) y recubrimientos basados en epoxi que incorporan bisfenol A ("BPA"). Cada uno de estos tipos de recubrimiento, sin embargo, tienen inconvenientes potenciales. Por ejemplo, el reciclado de materiales que contienen poli(cloruro de vinilo) o polímeros de vinilo que contienen haluro relacionados pueden ser problemáticos. Hay también un deseo de algunos de reducir o eliminar ciertos compuestos basados en BPA usados normalmente para formular recubrimientos epoxi.
- 30 Lo que se necesita en el mercado es un recubrimiento de envasado mejorado tal como, por ejemplo, un recubrimiento de envasado mejorado para aplicaciones de recipiente de aerosol.

Compendio de la invención

- 35 En la formulación de un recubrimiento polimérico para usar en aplicaciones de recubrimiento de envases, el reto para el diseñador de recubrimientos es equilibrar una variedad de características de recubrimiento tales como, por ejemplo, buenas propiedades de aplicación y curado del recubrimiento (es decir, libre de formación de burbujas inadecuadas, etc.), resistencia química, adhesión al sustrato subyacente, baja migración de componentes del recubrimiento en el producto envasado, baja adsorción de materiales en el recubrimiento, compatibilidad adecuada con los ingredientes de productos envasados, estabilidad y coste.
- 40 En un aspecto, la presente descripción proporciona una composición de recubrimiento adecuada para usar en aplicaciones de recubrimiento de envases metálicos. En ciertas realizaciones preferidas, la composición de recubrimiento es particularmente adecuada para usar en las superficies de recipientes monobloque de aluminio y/o recipientes metálicos de aerosol. La composición de recubrimiento incluye preferiblemente un polímero ligante, más preferiblemente un polímero ligante de poliéster, que incluye uno o más grupos orgánicos heterocíclicos. Se 45 prefieren actualmente grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno que incluyen uno o más grupos carbonilo. En una realización preferida, el uno o más grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno incluyen un anillo de seis miembros que incluye tres átomos de nitrógeno y tres átomos de carbono de grupos carbonilo.
- En realizaciones preferidas, la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento termoendurecible e incluye además un vehículo líquido opcional, un catalizador opcional y cualquier otro ingrediente opcional deseado. 50 Se prefiere actualmente un catalizador que contiene titanio, aunque puede usarse cualquier catalizador o combinaciones de catalizador adecuado, si se desea.
- En ciertas realizaciones preferidas, el uno o más grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno del polímero están presentes en uno o más segmentos de la Fórmula (I) posterior.

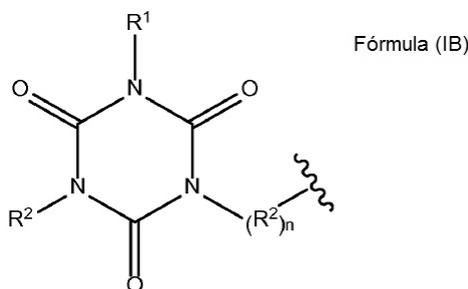


en donde:

- Cada n es independientemente 0 o 1;
- 5 • R^1 es cualquier átomo o grupo adecuado, más preferiblemente R^1 es un grupo orgánico (por ejemplo, un grupo orgánico monovalente tal como un grupo arilo, un grupo alifático, un grupo alicíclico, o una combinación de los mismos);
- Cada R^2 es independientemente, si está presente, un grupo orgánico monovalente o un grupo orgánico al menos divalente (más típicamente un grupo orgánico divalente) que une el segmento de Fórmula (I) a otra parte del polímero, con la condición de que no más de un R^2 es un grupo orgánico monovalente; y
- 10 • Uno o más grupos R^1 y/o R^2 pueden unirse opcionalmente para formar uno o más grupos cíclicos.

El polímero puede incluir cualquier número adecuado del uno o más segmentos de Fórmula (I) en cualquier posición deseada. En algunas realizaciones, el polímero puede incluir al menos un segmento de Fórmula (I) situado en un extremo terminal de un esqueleto del polímero, en cuyo caso uno de los grupos R^2 es un grupo monovalente.

La Fórmula (IB) posterior representa un segmento de Fórmula (I) en que un grupo R^2 es un grupo monovalente.



15 En algunas realizaciones, los grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno y/o los segmentos de Fórmula (I) se derivan de isocianurato de tris(2-hidroxietilo) o un derivado o variante del mismo.

20 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un recipiente de envasado metálico, o una parte del mismo, que tiene una composición de recubrimiento de la presente descripción aplicada en al menos una parte de una superficie exterior o una interior del mismo. En una realización, el recipiente de envasado es un recipiente metálico presurizado (por ejemplo, un recipiente de aerosol) que tiene una composición de recubrimiento de la presente descripción dispuesta en al menos una parte de una superficie interior del mismo. Un recipiente monobloque de aluminio para usar en aplicaciones presurizadas es un ejemplo de dicho recipiente presurizado. Las composiciones de recubrimiento preferidas de la presente descripción, cuando se curan en una superficie interior limpia adecuada de dicho recipiente metálico, muestran excelente resistencia a la corrosión de propelentes, incluyendo dimetiléter, que se conoce por ser un propelente particularmente agresivo.

25 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método de recubrimiento de un sustrato metálico con una composición de recubrimiento descrita en esta memoria antes de o después de la formación del sustrato metálico en un recipiente de envasado o una parte del mismo. En una realización tal, una composición de recubrimiento de la presente descripción se aplica por pulverizado a una superficie interior de un recipiente de aerosol o un recipiente monobloque de aluminio (que puede ser un recipiente de aerosol monobloque de aluminio) y después se cura térmicamente para formar un recubrimiento adherente que tiene un excelente equilibrio de propiedades de recubrimiento.

30 En aún otro aspecto, la presente descripción proporciona un método de uso de un artículo, que incluye proporcionar un recipiente metálico que tiene un recubrimiento adherente descrito en esta memoria aplicado en al menos una parte de una superficie interior del recipiente y llenar el recipiente con un producto tal como, por ejemplo, un

producto alimenticio o bebida, un producto cosmético, un producto farmacéutico o del cuidado de la salud, etc. En algunas realizaciones, el recipiente se llena con un producto que también incluye un propelente por razones de dispensado del producto desde el recipiente (por ejemplo, a través de una válvula).

5 El compendio anterior no pretende describir cada realización descrita o todas las implementaciones de la presente invención. La descripción que sigue ejemplifica más particularmente realizaciones ilustrativas. En algunos sitios a lo largo de la solicitud, se proporciona una guía a través de listas de ejemplos, cuyos ejemplos pueden usarse en diversas combinaciones. En cada ejemplo, la lista enumerada sirve solo como un grupo representativo y no debería interpretarse como una lista exclusiva.

10 Los detalles de una o más realizaciones de la invención se presentan en la descripción posterior. Otras características, objetos y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la descripción y a partir de las reivindicaciones.

Definiciones seleccionadas

A menos que se especifique otra cosa, los siguientes términos como se usan en esta memoria tienen los significados proporcionados a continuación.

15 Como se usa en esta memoria, el término “grupo orgánico” significa un grupo hidrocarburo (con elementos opcionales distintos de carbono e hidrógeno, tales como oxígeno, nitrógeno, azufre y silicio) que se clasifica como un grupo alifático, grupo cíclico o combinación de grupos alifático y cíclico (por ejemplo, grupos alcarilo y aralquilo). El término “grupo alifático” quiere decir un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado. Este término se usa para abarcar grupos alquilo, alquenilo y alquinilo, por ejemplo. El término “grupo alquilo” quiere decir un grupo hidrocarbonado saturado lineal o ramificado que incluye, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, t-butilo, heptilo, dodecilo, octadecilo, amilo, 2-etilhexilo y similares. El término “grupo alquenilo” quiere decir un grupo hidrocarbonado insaturado lineal o ramificado con uno o más dobles enlaces carbono-carbono, tal como un grupo vinilo. El término “grupo alquinilo” quiere decir un grupo hidrocarbonado insaturado lineal o ramificado con uno o más triples enlaces carbono-carbono. El término “grupo cíclico” quiere decir un grupo hidrocarbonado anular cerrado que se clasifica como un grupo alicíclico o un grupo aromático, ambos de los cuales pueden incluir heteroátomos. El término “grupo alicíclico” quiere decir un grupo hidrocarbonado cíclico que tiene propiedades que se parecen a las de los grupos alifáticos.

20 Un grupo que puede ser igual o diferente se denomina como que es “independientemente” algo. La sustitución se espera en los grupos orgánicos de los compuestos de la presente descripción. Como un medio para simplificar la discusión y enumerado de cierta terminología usada a lo largo de esta solicitud, los términos “grupo” y “resto” se usan para diferenciar entre especies químicas que permiten la sustitución o que pueden sustituirse y aquellas que no permiten o no pueden sustituirse por tanto. Así, cuando el término “grupo” se usa para describir un sustituyente químico, el material químico descrito incluye el grupo no sustituido y ese grupo con átomos de O, N, Si o S, por ejemplo, en la cadena (como en un grupo alcoxi) además de grupos carbonilo u otra sustitución convencional. Donde el término “resto” se usa para describir un compuesto químico o sustituyente, solo está previsto que se incluya un material químico no sustituido. Por ejemplo, la frase “grupo alquilo” se pretende que incluya no solo sustituyentes alquilo hidrocarbonado saturado de cadena abierta puros, tales como metilo, etilo, propilo, t-butilo y similares, sino también sustituyentes alquilo que portan sustituyentes adicionales conocidos en la técnica, tales como hidroxilo, alcoxi, alquilsulfonilo, átomos de halógeno, ciano, nitro, amino, carboxilo, etc. Así, “grupo alquilo” incluye grupos éter, haloalquilos, nitroalquilos, carboxialquilos, hidroxialquilos, sulfoalquilos, etc. Por otro lado, la frase “resto alquilo” se limita a la inclusión solo de sustituyentes alquilo hidrocarbonado saturado de cadena abierta puros, tales como metilo, etilo, propilo, t-butilo y similares.

35 El término “esencialmente libre” de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la presente descripción contienen menos de 100 partes por millón (ppm) del compuesto móvil enumerado. El término “esencialmente libre” de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la presente descripción contienen menos que 5 partes por millón (ppm) del compuesto móvil enumerado. El término “completamente libre” de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la presente descripción contienen menos de 20 partes por billón (ppb) del compuesto móvil enumerado.

40 El término “móvil” significa que el compuesto puede extraerse a partir del recubrimiento curado cuando un recubrimiento (típicamente, peso de película aproximado de 1 miligramo por centímetro cuadrado (mg/cm^2)) se expone a un medio de ensayo para algún conjunto definido de condiciones, dependiendo del uso final. Un ejemplo de estas condiciones de ensayo es la exposición del recubrimiento curado a 10 por ciento en peso de disolución de etanol durante dos horas a 121°C seguido por exposición durante 10 días en la disolución a 49°C.

55 Si las frases mencionadas anteriormente se usan sin el término “móvil” (por ejemplo, “esencialmente libre de compuesto XYZ”) entonces las composiciones de la presente descripción contienen menos de la cantidad mencionada anteriormente del compuesto si el compuesto está móvil en el recubrimiento o está unido a un constituyente del recubrimiento.

El término “reticulador” se refiere a una molécula capaz de formar una unión covalente entre polímeros o entre dos regiones diferentes del mismo polímero.

5 El término “auto-reticulado”, cuando se usa en el contexto de un polímero de auto-reticulado, se refiere a la capacidad de un polímero para entrar en una reacción de reticulado consigo mismo y/u otra molécula del polímero, en ausencia de un reticulador externo, para formar una unión covalente entre ellos. Típicamente, esta reacción de reticulado se da a través de reacción de grupos funcionales reactivos complementarios presentes en el polímero de auto-reticulado en sí mismo o dos moléculas separadas del polímero de auto-reticulado.

10 El término “termoplástico” se refiere a un material que funde y cambia la forma cuando se calienta suficientemente y endurece cuando está suficientemente frío. Dichos materiales son capaces típicamente de experimentar fusión y endurecimiento repetido sin mostrar cambio químico apreciable. En contraste, un “termoendurecible” se refiere a un material que está reticulado y no “funde”.

15 El término “en”, cuando se usa en el contexto de un recubrimiento aplicado en una superficie o sustrato, incluye recubrimientos aplicados tanto directamente como indirectamente a la superficie o sustrato. Así, por ejemplo, un recubrimiento aplicado a una capa de imprimación que cubre un sustrato constituye un recubrimiento aplicado en el sustrato.

A menos que se indique otra cosa, el término “polímero” incluye tanto homopolímeros como copolímeros (es decir, polímeros de dos o más monómeros diferentes). De forma similar, a menos que se indique otra cosa, el uso de un término que designa una clase polimérica tal como, por ejemplo, “poliéster” pretende incluir tanto homopolímeros como copolímeros (por ejemplo, copolímeros de poliéster-imida).

20 El término “comprende” y variaciones del mismo no tienen un significado limitante donde estos términos aparecen en la descripción y reivindicaciones.

25 Los términos “preferido” y “preferiblemente” se refieren a realizaciones de la invención que pueden proporcionar ciertos beneficios, bajo ciertas circunstancias. Sin embargo, pueden también preferirse otras realizaciones, bajo las mismas u otras circunstancias. Además, la enumeración de una o más realizaciones preferidas no implica que otras realizaciones no sean útiles, y no pretende excluir otras realizaciones del alcance de la invención.

Como se usa en esta memoria, “un”, “una”, “el/la”, “al menos uno” y “uno o más” se usan de forma intercambiable. Así, por ejemplo, una composición de recubrimiento que comprende “un” aditivo puede interpretarse que indica que la composición de recubrimiento incluye “uno o más” aditivos.

30 También en esta memoria, las enumeraciones de intervalos numéricos mediante puntos finales incluyen todos los números incluidos en ese intervalo (por ejemplo, 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.).

Además, la descripción de un intervalo incluye la descripción de todos los subintervalos incluidos en el intervalo más amplio (por ejemplo, 1 a 5 describe 1 a 4, 1,5 a 4,5, 1 a 2, etc.).

Descripción detallada

35 En un aspecto, la presente descripción proporciona una composición de recubrimiento que tiene utilidad en aplicaciones de recubrimientos de envasado como o bien un recubrimiento externo o interno. En realizaciones preferidas, la composición de recubrimiento es adecuada para usar como un recubrimiento interno en un recipiente de envasado metálico. Ejemplos de dichos recipientes de envasado incluyen latas metálicas presurizadas o no presurizadas para usar en productos envasados tales como, por ejemplo, productos de automoción, productos de limpieza, cosméticos, productos alimenticios y productos farmacéuticos. En realizaciones preferidas, la composición de recubrimiento de la presente descripción está en conformidad con las directrices de la Administración de Alimentos y Medicamentos de EE.UU. (FDA) para recubrimientos en contacto con los alimentos y/o las directrices de la Autoridad de Seguridad Alimentaria Europea (EFSA) para el envasado de alimentos.

45 La composición de recubrimiento incluye un polímero ligante, que se incluye preferiblemente en al menos una cantidad formadora de película. Además del polímero, la composición de recubrimiento puede incluir también uno o más ingredientes adicionales tales como, por ejemplo, un vehículo líquido, un catalizador (por ejemplo, un catalizador de curado), un lubricante, un reticulador, un aditivo humectante, o cualquier otro aditivo opcional adecuado. Aunque cualquier mecanismo de cura adecuado puede usarse, se prefieren las composiciones de recubrimiento termoendurecibles. Además, aunque las composiciones de recubrimiento que incluyen un vehículo líquido se prefieren actualmente, se contempla que el polímero de la presente descripción pueda tener utilidad en técnicas de aplicación de recubrimiento sólido tales como, por ejemplo, recubrimientos en polvo para usos finales de recubrimiento de envases.

50 En realizaciones preferidas, el polímero ligante es un polímero de poliéster que tiene un esqueleto de poliéster que puede incluir opcionalmente una o más uniones de crecimiento en etapas (por ejemplo, uniones de condensación) distintas de uniones éster tales como, por ejemplo, uniones amida, uniones carbonato, uniones éster, uniones imida, uniones urea, uniones uretano, etc. En algunas realizaciones, el polímero ligante es un polímero de poliéster en que

al menos el 50% de las uniones de crecimiento por etapas del polímero ligante son uniones éster, más preferiblemente al menos 75% o 90%, y en algunas realizaciones 100%. Así, en una realización, el polímero ligante es un polímero de poliéster que no incluye ninguna unión de crecimiento por etapas y/o condensación distinta de las uniones éster.

- 5 En algunas realizaciones, el polímero ligante puede ser un polímero de poliéster-imida. En otras realizaciones, el polímero ligante es un polímero de poliéster que no incluye ninguna unión imida.

En realizaciones preferidas, el polímero ligante incluye dos o más grupos funcionales reactivos, que son típicamente grupos activos hidrógeno. Los grupos funcionales reactivos se sitúan preferiblemente en uno o ambos extremos terminales de un esqueleto del polímero y/o en posiciones que cuelgan del esqueleto. Los grupos hidroxilo son actualmente grupos funcionales reactivos preferidos. En una realización actualmente preferida, un esqueleto del polímero está terminado en hidroxilo y el polímero preferiblemente incluye además uno o más grupos hidroxilo colgantes.

Por razones de conveniencia, en la discusión que sigue, el polímero ligante de la presente descripción se trata en términos de ser un polímero de poliéster. Como se trata anteriormente, sin embargo, se contempla que el polímero ligante de la presente descripción puede tener una configuración estructural distinta de la de un polímero de poliéster. Se debe entender que la discusión posterior será aplicable generalmente a polímeros ligantes de la presente descripción que no son polímeros de poliéster.

El polímero de poliéster de la presente descripción puede tener cualquier número de hidroxilos adecuado para alcanzar un resultado deseado. Los números de hidroxilo se expresan típicamente como miligramos de hidróxido de potasio (KOH) equivalentes al contenido de hidroxilo de 1 gramo de la sustancia que contiene hidroxilo. Los métodos para determinar los números de hidroxilo se conocen bien en la técnica. Véase, por ejemplo, la norma ASTM D1957-86 (Reaprobada en 2001) titulada "Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids" y disponible a partir de la Sociedad Americana para el Ensayo y Materiales Internacional de West Conshohocken, Pennsylvania. En algunas realizaciones, el polímero de poliéster tiene un número de hidroxilos de al menos aproximadamente 100, más preferiblemente al menos aproximadamente 150, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 200. El número superior de hidroxilos no está especialmente limitado, aunque debido a consideraciones prácticas, será típicamente menor que aproximadamente 600, 500, 400 o 300.

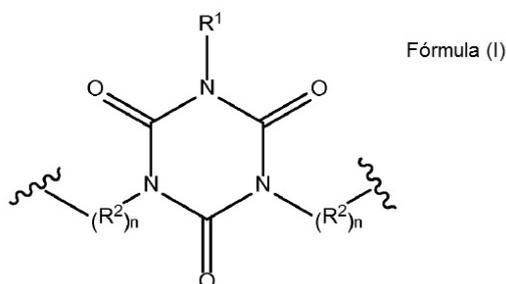
El polímero de poliéster puede tener cualquier número ácido adecuado. Los números ácidos se expresan típicamente como miligramos de KOH necesarios para valorar una muestra de 1 gramo a un punto final especificado. Los métodos para determinar los números ácidos se conocen bien en la técnica. Véase, por ejemplo, la norma ASTM D974-04 titulada "Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration" y disponible a partir de la Sociedad Americana para el Ensayo y Materiales Internacional de West Conshohocken, Pennsylvania. El intervalo de números ácidos adecuados puede variar dependiendo de una variedad de consideraciones que incluyen, por ejemplo, si se desea la capacidad de dispersión en agua. En ciertas realizaciones (por ejemplo, donde se desea una composición de recubrimiento basada en disolvente), el polímero de poliéster tiene un número ácido de preferiblemente menos que aproximadamente 40, más preferiblemente menos que aproximadamente 10, e incluso más preferiblemente menos que aproximadamente 5.

En realizaciones preferidas, el polímero de poliéster de la presente descripción incluye uno o más grupos cíclicos orgánicos, que en realizaciones preferidas son grupos heterocíclicos. Aunque sin desear estar atados por ninguna teoría, se cree que ciertos grupos heterocíclicos tales como grupos orgánicos cíclicos que contienen nitrógeno que incluyen preferiblemente grupos carbonilo pueden contribuir a la resistencia aumentada del recubrimiento a ciertos compuestos agresivos tales como, por ejemplo, dimetiléter (normalmente usados como un propelente y/o disolvente para productos de pulverización para el pelo).

Los grupos orgánicos cíclicos que contienen nitrógeno son grupos heterocíclicos preferidos, prefiriéndose particularmente anillos que contienen nitrógeno de seis miembros que también incluyen uno o más átomos de carbono de uno o más grupos carbonilo (es decir, $-C(O)-$). Dichos anillos de seis miembros pueden contener cualquier número adecuado de uno o más átomos de nitrógeno tales como, por ejemplo, uno, dos o tres átomos de nitrógeno, con tres átomos de nitrógeno prefiriéndose en ciertas realizaciones. En realizaciones actualmente preferidas, el polímero de poliéster incluye al menos uno, y más preferiblemente una pluralidad, de grupos heterocíclicos que incluyen átomos de carbono alternos (más preferiblemente átomos de carbono de grupos carbonilo) y átomos de nitrógeno en el anillo, prefiriéndose particularmente anillos heterocíclicos de seis miembros que incluyen átomos de carbono alternos de grupos carbonilo y átomos de nitrógeno.

En algunas realizaciones, los grupos heterocíclicos son grupos monocíclicos.

En una realización preferida, el polímero de poliéster incluye uno o más de los siguientes segmentos de Fórmula (I):

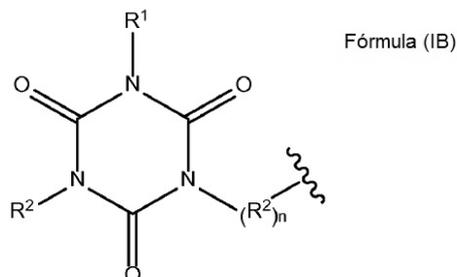


en donde:

- Cada n es independientemente 0 o 1;
- R^1 es cualquier átomo o grupo adecuado, más preferiblemente R^1 es un grupo orgánico (por ejemplo, un grupo orgánico monovalente tal como un grupo arilo, un grupo alifático, un grupo alicíclico o una combinación de los mismos);
- Cada R^2 es independientemente, si está presente, un grupo orgánico monovalente o un grupo orgánico al menos divalente (más típicamente un grupo orgánico divalente) que une el segmento de Fórmula (I) a otra parte del polímero, con la condición de que no más de un R^2 es un grupo orgánico monovalente; y
- Uno o más grupos R^1 y/o R^2 pueden unirse opcionalmente para formar uno o más grupos cíclicos.

En realizaciones preferidas, un esqueleto de polímero de poliéster incluye uno o más, y más preferiblemente una pluralidad, de segmentos de Fórmula (I). Los segmentos de Fórmula (I) pueden situarse en cualquier posición adecuada en el polímero, incluyendo, por ejemplo, en uno o ambos extremos terminales de un esqueleto del polímero, en una o más posiciones intermedias en el esqueleto, y/o en uno o más grupos colgantes.

- 15 La Fórmula (IB) posterior representa un segmento de Fórmula (I) en que un grupo R^2 es un grupo monovalente.



- 20 El segmento de Fórmula (I) puede ser de cualquier tamaño adecuado. Típicamente, sin embargo, el segmento de Fórmula (I) tendrá un peso atómico de menos que aproximadamente 1.000 Daltons, más típicamente menos que 500 Daltons, más típicamente menos que aproximadamente 300 Daltons. En algunas realizaciones, el segmento de Fórmula I tiene un peso atómico de aproximadamente 200 a aproximadamente 400 Daltons.

- 25 R^1 puede ser de cualquier tamaño adecuado. Típicamente, sin embargo, R^1 es un grupo orgánico monovalente que tiene un peso atómico de menos que aproximadamente 200 Daltons, menos que aproximadamente 100 Daltons o menos que aproximadamente 50 Daltons. En ciertas realizaciones preferidas, R^1 incluye un grupo funcional reactivo, más preferiblemente un grupo hidroxilo. En una realización particularmente preferida, R^1 es un grupo alquilo saturado o insaturado (por ejemplo, C1-C6) que incluye un grupo hidroxilo, prefiriéndose la estructura $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$.

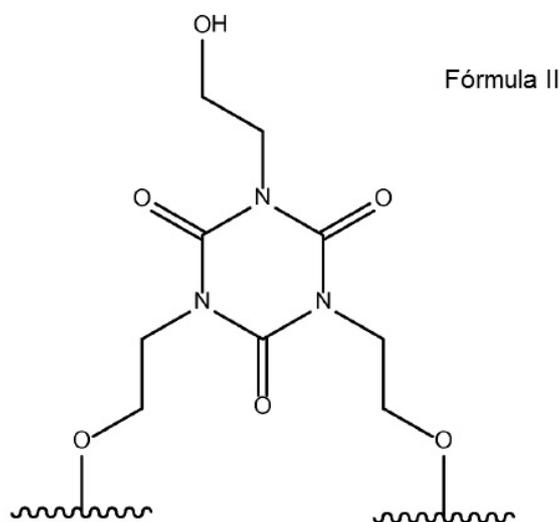
De forma similar, cada R^2 puede ser de cualquier tamaño adecuado. Típicamente, sin embargo, R^2 tendrá un peso atómico de menos de aproximadamente 200, 150 o 100 Daltons.

- 30 En algunas realizaciones, cada n es 1 y uno o ambos grupos R^2 se terminan con un átomo de oxígeno, que es preferiblemente parte de una unión éster. Cada grupo de unión R^2 incluye preferiblemente un átomo de oxígeno terminal colocado lejos del anillo heterocíclico de manera que el átomo de oxígeno es parte de una unión éster u otra unión de crecimiento por etapas que une de forma covalente el segmento de la Fórmula (I) a otra parte del polímero, que es típicamente otro segmento de esqueleto del polímero. En algunas de dichas realizaciones, cada R^2 es de la fórmula $-\text{O}-(\text{CR}^3\text{R}^4)_t-$ en donde t es 0 a 10, más preferiblemente 1 a 4, y en algunas realizaciones 2; y cada uno de R^3 y R^4 indican independientemente uno de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, o un grupo orgánico (por ejemplo, un grupo orgánico monovalente tal como, por ejemplo, un grupo alifático, alicíclico o arilo, monovalente). En una realización, cada uno de R^3 y R^4 son átomos hidrógeno y t es dos.
- 35

En realizaciones preferidas, el segmento de Fórmula (I) está unido en al menos un extremo por medio de una unión de crecimiento en etapas, que es preferiblemente una unión éster, a otra parte del polímero. Como se trata anteriormente, en algunas realizaciones, se contempla que el segmento de Fórmula (I) pueda colocarse en un extremo terminal del esqueleto polimérico, de manera que uno de los grupos R^2 es un grupo monovalente terminal (como opuesto al grupo al menos divalente representado). En ciertas realizaciones preferidas, el polímero incluye uno o más segmentos de Fórmula (I) que están unidos en cada extremo por medio de una unión de crecimiento en etapas, más preferiblemente una unión éster, a otra parte del polímero. Mientras se prefieren actualmente las uniones éster, se contempla que cualquier unión de crecimiento en etapas adecuado pueda usarse para unir el segmento de Fórmula (I) a una o más partes distintas del polímero tal como, por ejemplo, uniones amida, uniones carbonato, uniones éster, uniones imida, uniones urea, uniones uretano, etc.

En algunas realizaciones, el segmento de Fórmula (I) es un grupo monocíclico.

Como se representa a continuación en la Fórmula (II), en ciertas realizaciones preferidas, el polímero de poliéster incluye uno o más segmentos de Fórmula (I), donde cada n es 1, R^1 es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ y R^2 es de la fórmula $-\text{O}(\text{CR}^3\text{R}^4)_t$ en donde t es 2 y R^3 y R^4 son cada uno hidrógeno. Dicho segmento de Fórmula (II) puede derivarse de isocianurato de tris(2-hidroxietilo) ("THEIC").



En realizaciones preferidas, uno o ambos extremos del segmento de Fórmula (II) están unidos a otra parte del polímero por medio de una unión éster que incluye el átomo de oxígeno representado. El segmento de Fórmula (II) puede además estar localizado en un extremo terminal, en cuyo caso uno de los átomos de oxígeno representados está unido típicamente a un átomo de hidrógeno de manera que el segmento de Fórmula (II) incluye dos grupos hidroxilo.

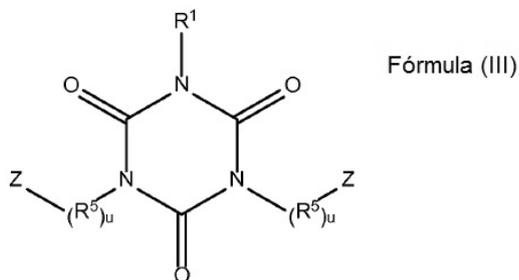
El polímero de poliéster puede incluir cualquier cantidad adecuada de uno o más segmentos de Fórmula (I). En ciertas realizaciones preferidas, los segmentos de Fórmula (I) constituyen al menos aproximadamente 5 por ciento en peso (% en peso), más preferiblemente al menos aproximadamente 10% en peso e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 20% en peso del polímero. Mientras la cantidad de extremo superior no está particularmente limitada, el polímero de poliéster incluirá típicamente menos del 75% en peso, menos del 60% en peso, o menos del 50% en peso de los segmentos de Fórmula (I). En una realización actualmente preferida, el polímero de poliéster de la presente descripción incluye una cantidad de segmentos de Fórmula (I) derivados de THEIC que caen dentro de los intervalos de concentración mencionados anteriormente.

El peso molecular del polímero de poliéster de la presente descripción puede variar dependiendo de la elección del material y el uso final deseado. En realizaciones preferidas, el polímero tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos aproximadamente 500, más preferiblemente al menos aproximadamente 750, y en algunas realizaciones aproximadamente 1.000 o más. En algunas realizaciones, (por ejemplo, realizaciones en que el polímero está hecho de ingredientes que incluyen una cantidad sustancial de monómero THEIC u otro monómero tri-funcional similar) el peso molecular del polímero de poliéster se controla de manera que el polímero no es gel.

El polímero de poliéster de la presente descripción puede hacerse a partir de cualquier ingrediente adecuado usando cualquier procedimiento adecuado. Por ejemplo, el polímero de poliéster de la presente descripción puede hacerse polimerizando ingredientes que incluyen un poliácido (más típicamente un diácido); un poliol opcional (más típicamente un diol); y un compuesto al menos monofuncional, más preferiblemente un compuesto al menos difuncional, que incluye un grupo heterocíclico que tiene tanto uno o más átomos de nitrógeno en el anillo como uno o más átomos de carbono de carbonilo en el anillo. En realizaciones preferidas, el compuesto que contiene grupo heterocíclico tiene al menos dos grupos funcionales reactivos capaces de participar en una reacción de

polimerización de crecimiento en etapas, prefiriéndose actualmente grupos activos hidrógeno. Los grupos carboxílicos y grupos hidroxilo se prefieren como tales grupos, prefiriéndose particularmente los grupos hidroxilo.

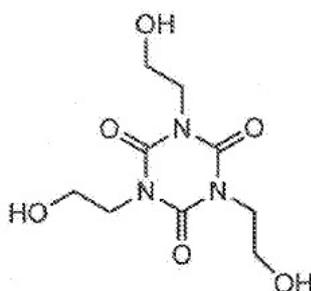
En una realización actualmente preferida, el compuesto que contiene grupo heterocíclico es de la Fórmula (III) posterior:



5

en donde:

- Cada R¹ es como se describe anteriormente para la Fórmula (I);
 - Cada R⁵, si está presente, es un grupo orgánico al menos divalente, más típicamente un grupo orgánico divalente;
 - u es 0 o 1;
 - uno o más grupos R¹ y/o R⁵ pueden unirse opcionalmente para formar uno o más grupos cíclicos; y
 - cada Z es independientemente un grupo funcional reactivo, más preferiblemente un grupo funcional reactivo capaz de participar en una reacción de polimerización de crecimiento en etapas (por ejemplo, un grupo hidrógeno activo), incluso más preferiblemente un grupo hidroxilo o un grupo carboxílico.
- 15 En algunas realizaciones, al menos un R¹ representado en la Fórmula (III) incluye un grupo funcional reactivo, más preferiblemente un grupo hidroxilo. En una realización actualmente preferida, cada Z es un grupo hidroxilo y R¹ incluye un grupo hidroxilo, más preferiblemente un grupo hidroxilo terminal. THEIC es un ejemplo preferido de dicho compuesto y se representa a continuación.



Isocianurato de tris-2-hidroxietilo

(THEIC)

- 20 El polímero de poliéster de la presente descripción puede hacerse usando cualquier material adecuado y procedimientos conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, los documentos U.S. 3.249.578, U.S. 4.066.593, U.S. 4.116.941, U.S. 4.362.861, U.S. 4,476.279, que cada uno describe materiales y procedimientos para preparar poliésteres que contienen THEIC.

- 25 Ejemplos no limitantes de poli(ácidos carboxílicos) adecuados para preparar el polímero incluyen ácidos dicarboxílicos y poli(ácidos carboxílicos) que tienen mayor funcionalidad ácida (por ejemplo, ácidos tricarboxílicos, ácidos tetracarboxílicos, etc.) o anhídridos de los mismos, precursores o derivados de los mismos (por ejemplo, un derivado esterificable de un poli(ácido carboxílico), tal como dimetiléster o anhídrido), o mezclas de los mismos. Poli(ácidos carboxílicos) adecuados pueden incluir, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tetrahidrofáltico, ácido metiltetrahidrofáltico, ácido hexahidrofáltico, ácido metilhexahidrofáltico, ácido endometilenotetrahidrofáltico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, ácido tereftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido glutárico, ácidos grasos diméricos, anhídridos o derivados de los mismos, y mezclas de los mismos. Si se desea, pueden usarse
- 30

aductos de compuestos de poliácido (por ejemplo, triácidos, tetraácidos, etc.) y compuestos monofuncionales. Un ejemplo de uno de dichos aductos es anhídrido piromelítico pre-reaccionado con alcohol bencílico. Debería entenderse que en la síntesis del poliéster, los ácidos especificados pueden estar en forma de anhídridos, ésteres (por ejemplo, alquilésteres) o como forma equivalente. Por razones de brevedad, dichos compuestos se denominan en esta memoria como "ácidos carboxílicos".

Ejemplos no limitantes de polioles adecuados para usar en la formación del polímero incluyen dioles, polioles que tienen tres o más grupos hidroxilo (por ejemplo, trioles, tetraoles, etc.) y combinaciones de los mismos. Polioles adecuados pueden incluir, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, glicerol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, trimetilopropano, trimetiloetano, tripropilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,4-butanodiol, hexilenglicol, ciclohexanodimetanol, un polietileno o polipropilenglicol, isopropilideno bis(p-fenileno-oxipropanol-2), y mezclas de los mismos. Si se desea, pueden usarse aductos de compuestos de poliol (por ejemplo, trioles, tetraoles, etc.) y compuestos monofuncionales. Un ejemplo de un aducto tal es dipentaeritritol pre-reaccionado con ácido benzoico.

En algunas realizaciones, el esqueleto del polímero de poliéster está terminado en hidroxilo y/o terminado en carboxilo, más preferiblemente terminado en hidroxilo. El polímero puede ser lineal, esencialmente lineal, o ramificado, si se desea.

La composición de recubrimiento de la presente descripción puede incluir cualquier cantidad adecuada de polímero ligante de poliéster, aunque como se trata anteriormente, la composición de recubrimiento preferiblemente incluye al menos una cantidad formadora de película del polímero ligante. En realizaciones preferidas, la composición de recubrimiento incluye de aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 100% en peso del polímero ligante de poliéster, en base al peso no volátil total de la composición de recubrimiento, más preferiblemente al menos aproximadamente 25% en peso, incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 50%, e incluso más preferiblemente al menos 80% en peso. Si se desea, la composición de recubrimiento puede incluir opcionalmente una o más co-resinas además del polímero ligante de poliéster.

Las composiciones de recubrimiento de la presente descripción preferiblemente incluyen además un catalizador, más preferiblemente un catalizador organometálico. Los catalizadores preferidos incluyen catalizadores que contienen titanio, catalizadores que contienen catión de amonio cuaternario, catalizadores que contienen zirconio, o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de dichos catalizadores incluyen quelatos o complejos de titanio o zirconio con compuestos orgánicos. Se contempla además que ciertos catalizadores que contienen zinc pueden usarse o bien solos o en combinación con otro catalizador. En ciertas realizaciones, se prefiere un catalizador que contiene titanio, que es más preferiblemente un catalizador que contiene titanio organometálico.

Aunque sin pretender estar atado por ninguna teoría, se cree que la inclusión de uno o más catalizadores adecuados puede proporcionar uno o más de los siguientes beneficios: (i) tiempo de curado y/o temperatura de curado reducidos para la composición de recubrimiento y/o (ii) reticulado mejorado. Aunque sin pretender estar atado por ninguna teoría, se cree que un catalizador adecuado tal como, por ejemplo, un catalizador que contiene titanio, puede funcionar como un reticulador que reacciona con grupos hidroxilo del polímero ligante y forma uniones covalentes que incluyen el catalizador. (Para además una discusión adicional de dicho reticulado catalítico véase, por ejemplo, el documento U.S. 4.953.612). Se cree también que un catalizador que contiene titanio o catalizador que contiene catión de amonio cuaternario adecuado puede contribuir también al curado de recubrimiento mejorado a través de catálisis de reacciones de transesterificación. Los inventores han observado que una composición de recubrimiento de la presente descripción que incluye tanto un polímero ligante de poliéster basado en THEIC como una cantidad adecuada de un catalizador organometálico que contiene titanio o catalizador que contiene catión amonio cuaternario curó a una temperatura de aproximadamente 50°C menos que una composición de recubrimiento similar que carece de dicho catalizador.

Los catalizadores que contienen titanio adecuados pueden incluir, por ejemplo, acetilacetato de titanio, tetraalquil titanatos (por ejemplos, titanato de tetrametilo, titanato de tetraetilo, titanato de tetrakispropilo, titanato de tetrabutilo, titanato de diisopropildibutilo, etc.), titanatos de arilo (por ejemplo, tetrafeniltitanato, tetracresiltitanato, titanato de tetraxilenilo, etc.), isopropilotitanato, trietanolamina quelatos de titanio, tetratietanolamina quelatos de titanio, cualquier otro complejo adecuado o quelatos de titanio, y combinaciones de los mismos.

Catalizadores adecuados que contienen titanio disponibles comercialmente pueden incluir, por ejemplo, los disponibles bajo los nombres comerciales VERTEC IA10, PI2, TAA, TET y XL900 (todos de Johnson Matthey, Chicago, IL); y TYZOR 131, LA, TE, TnBT y TPT (todos de Du Pont de Nemours, Wilmington, DE).

Los catalizadores que contienen zirconio adecuados pueden incluir, por ejemplo, propionato de zirconio, acetato de zirconio, zirconilcarbonato de amonio, zirconato de (2)-bis[carbonato(2)-O]dihidroxi-diamonio, sales quelatadas de zirconio (tal como tetrakis[[2,2',2''-nitrotris(etanolato)](1-)-N,O]zirconio), lactato de zirconio y sodio, glicolato de zirconio y sodio, y combinaciones de los mismos.

Los catalizadores adecuados que contienen zirconio disponibles comercialmente pueden incluir, por ejemplo, los disponibles bajo las marcas comerciales BACOTE 20 (MEL Chemicals, Manchester, RU); TYZOR 217 y 218, y TEAZ (todos de Du Pont de Nemours, Wilmington, DE).

5 Los catalizadores adecuados que contienen catión de amonio cuaternario disponibles comercialmente pueden incluir, por ejemplo, cloruro de benciltributilamonio, cloruro de benciltrietilamonio, yoduro de benciltrietilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio, bromuro de cetiltrimetilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, hidrógenosulfato de tetrabutilamonio, yoduro de tetrabutilamonio y bromuro de tetradeciltrimetilamonio. Dichos catalizadores están disponibles comercialmente, por ejemplo, de Chemische Fabrik Berg GmbH de Bitterfeld, Alemania.

10 En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento, como se describen aquí, pueden incluir uno o más catalizadores a un nivel adecuado para producir el resultado deseado. En ciertas realizaciones, uno o más catalizadores están presentes en una cantidad total de preferiblemente al menos 0,1% en peso, más preferiblemente al menos 0,5% en peso, incluso más preferiblemente al menos 2% en peso, y óptimamente al menos 4% en peso en base al peso no volátil total de la composición de recubrimiento. En ciertas realizaciones, uno o más catalizadores están presentes en una cantidad total de no más de 10% en peso, en base del peso no volátil total de la composición de recubrimiento. Aunque sin pretender estar atado por la teoría, se cree que las propiedades beneficiosas del recubrimiento pueden resultar de usar una cantidad de catalizador adecuada que es mayor que una cantidad "catalítica" que se usaría típicamente en dichas aplicaciones. En una realización, la composición de recubrimiento incluye de aproximadamente 4 a 6% en peso de uno o más catalizadores organometálicos que contienen titanio, en base al peso no volátil total de la composición de recubrimiento.

20 La composición de recubrimiento de la presente descripción puede incluir además otros ingredientes opcionales que no afectan de forma adversa a la composición de recubrimiento o una composición de recubrimiento curada que resulta de la misma. Dichos ingredientes opcionales se incluyen típicamente en una composición de recubrimiento para mejorar la estética de la composición, para facilitar la fabricación, el procesado, manejo y aplicación de la composición, y para mejorar adicionalmente una propiedad funcional particular de una composición de recubrimiento o una composición de recubrimiento curada resultante de la misma.

25 Dichos ingredientes opcionales incluyen, por ejemplo, tintes, pigmentos, colorantes orgánicos, extensores, cargas, lubricantes, agentes anticorrosión, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, agentes de dispersión, antioxidantes, promotores de adhesión, estabilizadores de luz, agentes humectantes (por ejemplo, agentes humectantes basados en silicona), y mezclas de los mismos. Cada ingrediente opcional está incluido en una cantidad suficiente para servir a su propósito previsto, aunque no en una cantidad tal como para afectar de forma adversa una composición de recubrimiento o un recubrimiento curado resultante de la misma.

Si se desea, la composición de recubrimiento puede incluir opcionalmente uno o más reticuladores tales como, por ejemplo, un reticulador amino, un reticulador fenólico (por ejemplo, un reticulador resol fenólico), un reticulador de isocianato en bloque o una combinación de los mismos.

35 Otro ingrediente opcional útil es un lubricante, como una cera, que puede, por ejemplo, facilitar la fabricación de artículos recubiertos (por ejemplos, tapas de lata de comida o bebida) impartiendo lubricidad a un sustrato metálico recubierto plano. Un lubricante está presente preferiblemente en la composición de recubrimiento en una cantidad de 0 a aproximadamente 3%, y preferiblemente aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2%, en peso de material no volátil en la composición de recubrimiento. Los lubricantes preferidos incluyen, por ejemplo, cera Carnauba y lubricantes de tipo polietileno.

Otro ingrediente opcional útil es un pigmento, como dióxido de titanio. Un pigmento, como dióxido de titanio, está opcionalmente presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de 0 a aproximadamente 50% en peso, más típicamente aproximadamente 5 a aproximadamente 15% en peso, en base a compuestos no volátiles totales de la composición de recubrimiento.

45 En realizaciones preferidas, la composición de recubrimiento es una composición líquida, en que las resinas, catalizador y otros ingredientes opcionales se dispersan en un vehículo líquido. Cualquier sistema de transporte líquido adecuado puede usarse para preparar la composición de recubrimiento. Los vehículos líquidos adecuados pueden incluir disolventes orgánicos, agua y una mezcla de los mismos. Preferiblemente, el(los) vehículo(s) se selecciona(n) para proporcionar una dispersión o disolución del polímero ligante de la presente descripción para formulación adicional. En realizaciones preferidas, el vehículo líquido es un vehículo no acuoso que incluye preferiblemente no más de una cantidad de *minus* (por ejemplo, 0 a 2% en peso) de agua. El vehículo líquido tiene preferiblemente volatilidad suficiente para evaporar esencialmente la totalidad de la composición de recubrimiento durante el procedimiento de curado, tal como, por ejemplo, durante el calentamiento a aproximadamente 220 a 260°C durante aproximadamente 10 segundos a 10 minutos.

55 Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, disolvente, queroseno, nafta VM&P de alto punto de ignición, y similares); hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, nafta solvente 100, 150, 200 y similares); alcoholes (por ejemplo, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, alcohol bencílico, y similares); cetonas (por ejemplo, acetona, 2-butanona, ciclohexanona, metilarilcetonas,

5 etilarilcetonas, metilisoamilcetonas, 4-hidroxi-4-metil-pentan-2-ona y similares); ésteres (por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo y similares); glicoles (por ejemplo, butilglicol); glicoléteres (por ejemplo, etilenglicol monometiléter, etilenglicol monoetiléter, etilenglicol monobutiléter, propilenglicol monometiléter, metoxipropanol y similares); glicolésteres (por ejemplo, acetato de butilglicol, acetato de metoxipropilo y similares); y mezclas de los mismos. En realizaciones preferidas, el vehículo no acuoso no incluye ninguno de n-metil-2-pirrolidona o n-etil-2-pirrolidona.

10 La cantidad de vehículo líquido opcional incluido en la composición está limitada solo por las propiedades reológicas deseadas, o necesarias, de la composición. Normalmente, una cantidad suficiente de vehículo líquido se incluye en la composición de recubrimiento para proporcionar una composición que puede procesarse fácilmente y que puede aplicarse a un sustrato metálico fácil y uniformemente, y que se elimina suficientemente de la composición de recubrimiento durante el curado en el tiempo de cura y temperatura de cura deseados. Las composiciones de recubrimiento preferidas tienen entre el 10 al 50% en peso de sólidos.

15 Las composiciones de recubrimiento preferidas de la presente descripción están sustancialmente libres, más preferiblemente esencialmente libres, incluso más preferiblemente esencialmente completamente libres, y óptimamente completamente libres de bisfenol A móvil (BPA) y compuestos de glicidiléter aromáticos (por ejemplo, diglicidiléteres de bisfenol (BADGE), diglicidiléteres de bisfenol F (BFDGE) y epoxi novalacs). En ciertas realizaciones preferidas, el polímero de poliéster y/o las composiciones de recubrimiento de la presente descripción están preferiblemente sustancialmente libres, más preferiblemente esencialmente libres, incluso más preferiblemente esencialmente completamente libres, y óptimamente completamente libres de BPA y compuestos de glicidiléter aromáticos unidos (por ejemplo, BADGE, BFDGE y epoxi novalacs).

20 En algunas realizaciones, el polímero ligante y/o la composición de recubrimiento está al menos sustancialmente "libre de epoxi", más preferiblemente "libre de epoxi". El término "libre de epoxi", cuando se usa en esta memoria en el contexto de un polímero, se refiere a un polímero que no incluye ningún "segmento de esqueleto epoxi" (es decir, segmentos formados a partir de la reacción de un resto epoxi y un grupo reactivo con un resto epoxi). Así, por ejemplo, un polímero hecho a partir de ingredientes que incluyen una resina epoxi no se consideraría libre de epoxi. De forma similar, un polímero que tiene segmentos de esqueleto que son el producto de reacción de un bisfenol (por ejemplo, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, 4,4'-dihidroxisbisfenol, etc.) y una halohidrina (por ejemplo, epiclohidrina) no se consideraría libre de epoxi. Sin embargo, un polímero de vinilo formado a partir de monómeros y/u oligómeros de vinilo que incluyen un resto epoxi (por ejemplo, metacrilato de glicidilo) se consideraría libre de epoxi porque el polímero de vinilo estaría libre de segmentos de esqueleto epoxi. De forma similar, un polímero de poliéster que tiene uno o más restos epoxi que está libre de segmentos de esqueleto epoxi se consideraría libre de epoxi.

30 En algunas realizaciones, la composición de recubrimiento está "libre de PVC". Esto es, la composición de recubrimiento contiene preferiblemente menos del 2% en peso de materiales de cloruro de vinilo, más preferiblemente menos del 0,5% en peso de materiales de cloruro de vinilo, e incluso más preferiblemente menos del 0,01% en peso de materiales de cloruro de vinilo.

35 La composición de recubrimiento puede aplicarse en un sustrato metálico (por ejemplo, un sustrato plano) antes de, o después de, la formación (por ejemplo, por medio de impresión, estirado, estirado-reestirado, etc.) del sustrato metálico en un artículo. La composición de recubrimiento puede aplicarse directamente al sustrato metálico o a una o más capas de imprimación o intermedias aplicadas al sustrato metálico. Típicamente, la composición de recubrimiento de la presente descripción se aplica directamente al sustrato metálico sin la necesidad de ninguna capa de imprimación (por ejemplo, capas de imprimación poliméricas). En ciertas realizaciones preferidas, la composición de recubrimiento se aplica directamente al sustrato metálico para formar un sistema de recubrimiento de capa única sin la necesidad de ninguna capa polimérica adicional. No obstante, se contempla que una o más capas de imprimación, capas intermedias y/o capas superiores puedan usarse en conjunto con una o más capas de la composición de recubrimiento de la presente descripción, si se desea.

40 En realizaciones preferidas, el sustrato metálico no se ha tratado con cromo hexavalente.

45 Después de aplicar la composición de recubrimiento en un sustrato, la composición puede curarse usando una variedad de procedimientos, que incluyen, por ejemplo, cocción en horno por cualquier método convencional o convencional. El procedimiento de curado puede realizarse en etapas o bien discretas o combinadas. Por ejemplo, el sustrato recubierto puede secarse a temperatura ambiente para dejar la composición de recubrimiento en un estado en gran parte no reticulado. El sustrato recubierto puede calentarse entonces para curar completamente la composición de recubrimiento. En ciertos ejemplos, la composición de recubrimiento puede secarse y curarse en una etapa. En realizaciones preferidas, la composición de recubrimiento de la presente descripción es una composición de recubrimiento curable por calor.

55 Las composiciones de recubrimiento de la presente descripción pueden curarse en el sustrato usando cualquier condición de cura adecuada. El curado térmico es un mecanismo de cura preferido. En algunas realizaciones, el sustrato metálico recubierto se calienta a una temperatura pico del metal ("PMT") de al menos 230°C, al menos 235°C o aproximadamente 240°C o más durante un periodo de tiempo adecuado (por ejemplo, aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 10 minutos). Típicamente, la composición de recubrimiento se cura a una temperatura

de aproximadamente 250°C o menos. En una realización, una composición de recubrimiento aplicada por pulverizado de la presente descripción se cura a una PMT de aproximadamente 240°C durante aproximadamente 4 a aproximadamente 6 minutos. En otra realización, una composición de recubrimiento aplicada con rodillo de la presente descripción se cura a una PMT de aproximadamente 232 a aproximadamente 260°C durante aproximadamente 15 a aproximadamente 30 segundos.

En realizaciones preferidas, el espesor del recubrimiento curado (que puede ser un recubrimiento monocapa o un recubrimiento multicapa), en promedio, es generalmente de tan bajo como aproximadamente 4 micras de espesor a tan alto como aproximadamente 15 a 20 micras de espesor.

Los recubrimientos curados de la presente descripción preferiblemente se adhieren bien al metal, particularmente al aluminio, y proporcionan altos niveles de resistencia a la corrosión o degradación que puede estar provocada por exposición prolongada a productos tales como productos alimenticios o bebidas, cosméticos, propelentes/disolventes de aerosol, etc. Las composiciones de recubrimiento preferidas de la presente descripción muestran excelente resistencia a la corrosión o degradación cuando están en contacto prolongado con propelentes/disolventes agresivos tales como dimetiléter o cloroformo.

Las composiciones de recubrimiento de la presente descripción pueden ser útiles en una variedad de aplicaciones de recubrimiento. Como se trata anteriormente, las composiciones de recubrimiento son particularmente útiles como recubrimientos adherentes en las superficies interior o exterior de recipientes metálicos de envasado. Ejemplos no limitantes de artículos de envasado incluyen cierres (que incluyen, por ejemplo, tapones de rosca para recipientes de alimentos y bebida); coronas; latas de dos y tres piezas (que incluyen, por ejemplo, recipientes de alimentos y bebida); latas de embutición poco profunda; latas de embutición profunda (que incluyen, por ejemplo, latas de alimentos de estirado y reestirado multi-etapa); tapas de la lata (que incluyen por ejemplo, tapas de lata de fácil abertura); recipientes de aerosol, que incluyen recipientes de aerosol monobloque y partes de los mismos (por ejemplo, cuerpos de válvula metálica); y recipientes industriales generales, latas y tapas de lata.

Las composiciones de recubrimiento de la presente descripción se ajustan particularmente bien para el uso como un recubrimiento interior para recipientes monobloque de aluminio (o latas) tales como, por ejemplo, recipientes de aerosol monobloque de aluminio y recipientes de bebida monobloque de aluminio. Los recipientes monobloque tienen típicamente una parte de fondo que está conectada de forma continua a una parte de banda lateral. Un cierre (por ejemplo, en el caso de un recipiente de bebida) o una válvula (por ejemplo, en el caso de un recipiente de aerosol) se usa típicamente para sellar el recipiente monobloque. Como se trata anteriormente, los recipientes monobloque se forman típicamente a partir de una pastilla de aluminio usando un procedimiento de extrusión. La superficie de la pastilla de aluminio está típicamente recubierta con lubricante para facilitar el procedimiento de fabricación. Para ciertas aplicaciones de recubrimiento del recipiente monobloque interno en que permanece lubricante residual en la superficie interior, se ha descubierto por los inventores que deberían tomarse preferiblemente etapas especiales para ocuparse del lubricante residual para que la composición de recubrimiento de la presente descripción muestre propiedades óptimas de recubrimiento (por ejemplo, resistencia a la corrosión adecuada a propelentes/disolventes agresivos tales como, por ejemplo, dimetiléter o cloroformo). Dichas etapas pueden incluir, por ejemplo, la inclusión de una cantidad efectiva de un promotor de adhesión adecuado en la composición de recubrimiento y/o lavado de la superficie interior del recipiente monobloque, antes de la aplicación del recubrimiento, usando una disolución de lavado adecuada.

Aunque sin pretender estar atados por ninguna teoría, se cree que para aplicaciones monobloque de aluminio, es importante que la superficie interior del recipiente monobloque se lave de forma adecuada para eliminar, "romper", y/o afectar de otra forma al lubricante residual usado en el procedimiento de fabricación del recipiente. En ausencia de una etapa de lavado adecuada, la resistencia a la corrosión de ciertas realizaciones de la composición de recubrimiento (por ejemplo, realizaciones que no incluyen un promotor de adhesión adecuado), y especialmente con respecto a compuestos agresivos tales como dimetiléter, se ha observado que es deficiente, incluso cuando se usan ciertas disoluciones de lavado disponibles comercialmente.

En ciertas realizaciones, se ha observado que las disoluciones de lavado más disponibles comercialmente no producen una superficie adecuadamente "limpia" para dar la resistencia a la corrosión deseada a menos que la composición de recubrimiento se formule especialmente para incluir una cantidad efectiva de un promotor de adhesión adecuado. La inclusión de una cantidad efectiva de uno o más promotores de adhesión adecuados puede superar los problemas de resistencia a la corrosión que pueden surgir de la limpieza sub-óptima de la superficie interior de ciertos recipientes monobloque de aluminio.

Un ejemplo de una disolución de lavado adecuada es una disolución de lavado alcalina que incluye preferiblemente una o más bases fuertes (por ejemplo, hidróxido de potasio o hidróxido sódico). En algunas realizaciones, se usa una disolución de lavado que está al menos sustancialmente libre, y más preferiblemente completamente libre, de silicatos. ALULIQUID 25 (disponible comercialmente de Sapolub Ltd. de Suiza), P3 ALMICO A62L (disponible comercialmente de Henkel) y BULLDOZER (disponible comercialmente de Chemsafe International, One Zenex Circle, Cleveland, OH) son disoluciones de lavado preferidas actualmente.

Ejemplos de promotores de adhesión adecuados incluyen: ésteres de fosfato hidroxil- y/o carboxi-funcionales o resinas de éster modificados por carboxi y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se usa un promotor de adhesión que tiene un valor ácido de aproximadamente 50 mg de KOH/g de resina o más o aproximadamente 190 mg de KOH/g de resina o más. Ejemplos de promotores de adhesión comercialmente disponibles incluyen LUBRIZOL 2063 (Lubrizol Advanced Materials, Inc.), ARADUR HT3380-1 (Huntsman), PHENODUR VPM1150 (Cytec). Uno o más promotores de adhesión pueden incluirse en la composición de recubrimiento en cualquier cantidad efectiva para producir las propiedades de recubrimiento deseadas. En algunas realizaciones, la composición de recubrimiento incluye al menos aproximadamente 0,2% en peso, más preferiblemente al menos 2% en peso, e incluso más preferiblemente al menos 4% en peso de promotor de adhesión, en base al peso no volátil de la composición de recubrimiento. Mientras la cantidad superior de promotor de adhesión que puede incluirse en la composición de recubrimiento no está particularmente restringida, típicamente, la composición de recubrimiento incluirá menos que aproximadamente 40% en peso, más típicamente menos que aproximadamente 10% en peso, e incluso más típicamente menos que aproximadamente 6% en peso de promotor de adhesión, en base al peso no volátil de la composición de recubrimiento. Por lo tanto, en realizaciones actualmente preferidas, la composición de recubrimiento de la presente descripción se aplica a una superficie metálica adecuadamente limpia en que cualquier lubricante residual se ha "lavado" adecuadamente. La composición de recubrimiento puede aplicarse usando cualquier método de aplicación. La composición de recubrimiento de la presente descripción puede aplicarse a un sustrato usando cualquier procedimiento adecuado tal como recubrimiento por pulverizado, recubrimiento por rodillo, recubrimiento de bobinas, recubrimiento en cortina, recubrimiento por inmersión, recubrimiento de flujo laminar, recubrimiento con rodillo de recubrimiento inferior, recubrimiento por cuchilla, revestimiento con cuchillo, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por una ranura, recubrimiento en placas, y similares, además de otros tipos de recubrimientos pre-medidos.

En ciertas realizaciones preferidas, la composición de recubrimiento de la presente descripción es un recubrimiento líquido aplicado por pulverización que tiene preferiblemente una viscosidad de 25 a 200 segundos, más preferiblemente de aproximadamente 50 a 110 segundos, cuando se mide usando una copa DIN 4 a 23°C. Para que una composición de recubrimiento aplicada por pulverizado muestre propiedades de pulverizado óptimas, el vehículo líquido incluiría preferiblemente disolvente(s) que tienen puntos de ebullición adecuados de manera que el vehículo líquido: (i) no evapore de forma inadecuada en el periodo de tiempo entre que la composición de recubrimiento sale de la boquilla de pulverizado y contacta con la superficie del sustrato metálico y (ii) evapore de forma eficiente durante el curado del recubrimiento para evitar problemas de curado o tiempos de horneado inadecuadamente largos. Los disolventes orgánicos preferidos para la aplicación por pulverizado tienen un punto de ebullición de aproximadamente 100°C a 200°C, más preferiblemente 110°C a 190°C. Para evitar problemas de marcha potenciales en el recubrimiento y/o minimizar los tiempos de horneado, el recubrimiento aplicado por pulverizado tiene preferiblemente un contenido en sólidos total de al menos 20% en peso.

Las composiciones de recubrimiento de la presente descripción pueden usarse también para recubrir superficies metálicas de válvulas (o cierres de válvula) para latas de aerosol. Por ejemplo, la composición de recubrimiento puede aplicarse a una placa o lámina de aluminio lisa que se ha limpiado y curado de forma adecuada. El sustrato de aluminio recubierto se fabrica entonces para formar el artículo tridimensional deseado.

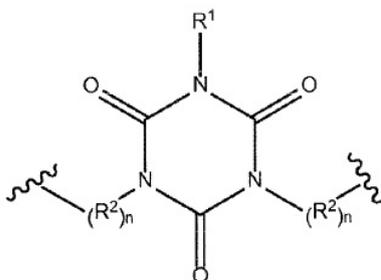
El ensayo de extracción global se diseña para estimar la cantidad total de material móvil que puede migrar potencialmente fuera de un recubrimiento y al alimento u otro producto para contacto o consumo humano envasado en una lata recubierta. Típicamente el sustrato recubierto se somete a agua o mezclas de disolventes bajo una variedad de condiciones para simular un uso final dado. Las condiciones y medios de extracción aceptables pueden encontrarse en CFR 21 sección 175.300, párrafos (d) y (e). El límite de extracción global admisible actual como se define por la regulación de la FDA es 50 partes por millón (ppm). Los recubrimientos preferidos de la presente descripción dan resultados de extracción global de menos de 50 ppm, más preferiblemente menos de 10 ppm, incluso más preferiblemente menos de 1 ppm, e incluso más preferiblemente por debajo de la no detección.

Las siguientes realizaciones de la presente solicitud se resumen:

1. Un artículo, que comprende:
 - un recipiente metálico de envasado o una parte del mismo; y
 - un recubrimiento aplicado en al menos una parte de una superficie interior del recipiente metálico de envasado o una parte del mismo, el recubrimiento formado a partir de una composición de recubrimiento que incluye al menos 15 por ciento en peso de un polímero de poliéster que incluye uno o más grupos heterocíclicos que tienen un anillo que incluye uno o más átomos de nitrógeno y uno o más átomos de carbono de grupos carbonilo, en base al peso no volátil total de la composición de recubrimiento.
2. Un artículo, que comprende:
 - un recipiente monobloque de aluminio que incluye una parte de fondo y una parte de banda lateral; y
 - un recubrimiento aplicado en al menos una parte de una superficie interior del recipiente, el recubrimiento formado a partir de una composición de recubrimiento que incluye al menos 15 por ciento en peso de un polímero de poliéster

que incluye uno o más grupos heterocíclicos que tienen un anillo que incluye uno o más átomos de nitrógeno y uno o más átomos de carbono de grupos carbonilo, en base al peso no volátil total del recubrimiento.

3. El artículo de cualquier punto anterior, en donde el recipiente comprende un recipiente presurizado e incluye una válvula.
- 5 4. El artículo del punto 3, en donde el recipiente presurizado incluye un propelente para repartir un producto envasado.
5. El artículo del punto 4, en donde el propelente comprende dimetiléter.
6. El artículo de cualquier punto anterior, en donde el recipiente se llena con un producto envasado que comprende un producto cosmético, un producto farmacéutico, o un producto de alimentación o bebida.
- 10 7. El artículo de cualquier punto anterior, en donde el recubrimiento es un recubrimiento termoendurecible.
8. El artículo de cualquier punto anterior, en donde el uno o más grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno incluyen un anillo de seis miembros que incluye tres átomos de nitrógeno y tres átomos de carbono de grupos carbonilo.
- 15 9. El artículo de cualquier punto anterior, en donde el polímero de poliéster incluye uno o más segmentos que contienen grupo heterocíclico de la Fórmula (I) posterior:



en donde:

cada n es independientemente 0 o 1;

R¹ es un grupo orgánico;

- 20 cada R², si está presente, es independientemente un grupo monovalente o un grupo orgánico al menos divalente, con la condición de que no más de un R² del segmento de Fórmula (I) es un grupo orgánico monovalente; y uno o más grupos R¹ y/o R² pueden unirse opcionalmente para formar uno o más grupos cíclicos.

10. El artículo del punto 9, en donde el segmento de Fórmula (I) tiene un peso molecular de menos de 500 Daltons, cada n es 1, y cada R² es un grupo orgánico divalente que incluye un átomo de oxígeno situado lejos del anillo heterocíclico representado que es parte de una unión éster.
- 25

11. El artículo del punto 9, en donde el segmento de Fórmula (I) está situado en un extremo terminal de un esqueleto del polímero de poliéster, y en donde al menos una n es uno y un R² es un grupo orgánico monovalente.

12. El artículo del punto 10 u 11, en donde el segmento de Fórmula (I) se deriva de isocianurato de tris(2-hidroxietilo) o un derivado del mismo.

- 30 13. El artículo de cualquier punto anterior, en donde el poliéster comprende un producto de reacción de ingredientes que incluyen un diácido, un diol, e isocianurato de tris(2-hidroxietilo).

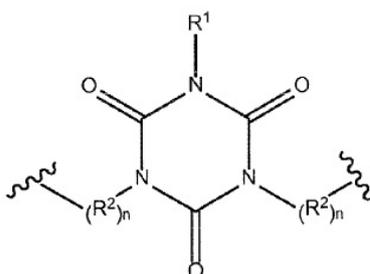
14. El artículo de cualquier punto anterior, en donde el polímero de poliéster incluye al menos 5 por ciento en peso del segmento de Fórmula (I).

- 35 15. El artículo de cualquier punto anterior, en donde el polímero de poliéster incluye al menos 20 por ciento en peso del segmento de Fórmula (I).

16. El artículo de cualquier punto anterior, en donde el polímero de poliéster de la composición de recubrimiento antes del curado tiene un número de hidroxilos de al menos 100.

17. El artículo de cualquier punto anterior, en donde el polímero de poliéster de la composición de recubrimiento antes del curado tiene un número ácido de menos de 5.

18. El artículo de cualquier punto anterior, en donde la composición de recubrimiento incluye al menos 80 por ciento en peso del polímero de poliéster, en base al peso no volátil total de la composición de recubrimiento.
19. El artículo de cualquier punto anterior, en donde la composición de recubrimiento incluye un catalizador que comprende un catalizador organometálico, un catalizador que contiene titanio, un catalizador que contiene zirconio, un catalizador que contiene catión amonio cuaternario, o una combinación de los mismos.
20. El artículo del punto 19, en donde la composición de recubrimiento incluye al menos 2 por ciento en peso de catalizador, en base al peso no volátil total de la composición de recubrimiento.
21. El artículo del punto 19 o 20, en donde el catalizador comprende un catalizador que contiene titanio organometálico.
22. El artículo de cualquier punto anterior, en donde el recubrimiento es un recubrimiento mono-capa.
23. El artículo de cualquier punto anterior, en donde el recubrimiento tiene un espesor de recubrimiento promedio de 4 micras a 20 micras.
24. Un método que comprende:
- proporcionar un recipiente monobloque de aluminio que incluye una parte de fondo y una parte de banda lateral;
- aplicar una composición de recubrimiento a al menos una parte de una superficie interior del recipiente, incluyendo la composición de recubrimiento al menos 15 por ciento en peso, en base al peso no volátil total de la composición de recubrimiento, de un polímero de poliéster que incluye uno o más grupos heterocíclicos que tienen un anillo que incluye uno o más átomos de nitrógeno y uno o más átomos de carbono de grupos carbonilo; y
- curar la composición de recubrimiento para formar un recubrimiento adherente.
25. El método del punto 24, en donde el polímero de poliéster incluye uno o más segmentos que contienen grupo heterocíclico de la Fórmula (I) posterior:



en donde:

cada n es independientemente 0 o 1;

- 25 R¹ es un grupo orgánico;
- cada R², si está presente, es independientemente un grupo monovalente o un grupo orgánico al menos divalente, con la condición de que no más de un R² del segmento de Fórmula (I) es un grupo orgánico monovalente; y
- uno o más grupos R¹ y/o R² pueden unirse opcionalmente para formar uno o más grupos cíclicos.

Métodos de ensayo

- 30 A menos que se indique otra cosa, se utilizaron los siguientes métodos de ensayo en los Ejemplos que siguen.

A. Ensayo de resistencia al disolvente

La extensión de "curado" o reticulado de un recubrimiento se mide como una resistencia a los disolventes, tal como acetona. Este ensayo se realiza como se describe en la norma ASTM D 5402-93. Se presenta el número de frotados dobles (es decir, un movimiento hacia atrás y adelante). El ensayo se para si no se ha observado fallo de recubrimiento después de 100 frotados dobles.

- 35

B. Ensayo de adhesión

El ensayo de adhesión se realiza para evaluar si el recubrimiento se adhiere al sustrato recubierto. El ensayo de adhesión se realizó según la norma DIN 53151 (Deutsches Institut für Normung e.V. 10772 Berlín, Alemania) usando cinta SCOTCH 610, disponible de 3M Company of Saint Paul, Minnesota. La adhesión se valora generalmente en

una escala de 0-10 donde una valoración de "10" indica sin fallo de adhesión, una valoración de "9" indica que el 90% del recubrimiento permanece adherido, una valoración de "8" indica que el 80% del recubrimiento permanece adherido, etcétera. Las valoraciones de adhesión de 10 se desean típicamente para recubrimientos comercialmente viables.

- 5 En los datos presentados en los Ejemplos posteriores, el ensayo de adhesión se realizó después de (i) en el caso de latas, sumergiendo las latas en agua hirviendo y manteniendo la temperatura en un baño de agua a 80°C durante 30 minutos; o (ii) en el caso de paneles recubiertos, empapando los paneles recubiertos durante 30 minutos en un baño de agua a 80°C.

C. Ensayo de porosidad

- 10 Este ensayo proporciona una indicación del nivel de flexibilidad de un recubrimiento. Además, estos ensayos miden la capacidad de un recubrimiento para retener su integridad ya que experimenta el procedimiento de formación necesario para producir una tapa de lata de alimento o bebida. En particular, es una medida de la presencia o ausencia de roturas o fracturas en la tapa formada. Para ser adecuada para aplicaciones de tapa de lata de alimento o bebida, una composición de recubrimiento mostraría preferiblemente suficiente flexibilidad para acomodar el contorno del extremo de la parte de remache de la tapa de lata de alimento o bebida de fácil apertura.

15 La tapa se coloca típicamente en una copa llena con una disolución de electrolito. La copa se invierte para exponer la superficie de la tapa a la disolución de electrolito. La cantidad de corriente eléctrica que pasa a través de la tapa se mide entonces. Si el recubrimiento permanece intacto (sin roturas o fracturas) después de la fabricación, una corriente mínima pasará a través de la tapa.

- 20 Para la presente evaluación, se expusieron tapas de lata de abertura estándar 206 totalmente convertidas durante un periodo de 4 segundos a una disolución de electrolito comprendida por 1% de NaCl en peso en agua desionizada. Las exposiciones del metal se midieron usando un Evaluador II WACO Enamel (disponible de Wilkens-Anderson Company, Chicago, IL) con un voltaje de salida de 6,3 voltios. Se presenta la corriente eléctrica medida, en miliamperios. Las continuidades de la tapa típicamente se ensayan inicialmente y además después de que las tapas se sometían a pasteurización o esterilización.

25 Un recubrimiento se considera en esta memoria que satisface el Ensayo de Porosidad si pasa una corriente eléctrica (después de la formación final) de menos de aproximadamente 10 miliamperios (mA) cuando se ensaya como se describe anteriormente.

Ejemplos

- 30 La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos. Se va a entender que los ejemplos, materiales, cantidades y procedimientos particulares se van a interpretar ampliamente de acuerdo con el alcance y el espíritu de las invenciones como se presentan en esta memoria. A menos que se indique otra cosa, todas las partes y porcentajes son en peso y todos los pesos moleculares son peso molecular promedio en peso. A menos que se especifique otra cosa, todos los compuestos químicos usados están disponibles comercialmente de, por ejemplo, Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri.

Ejemplo 1: Composición de recubrimiento

40 Una composición de recubrimiento con base de disolvente se preparó a partir de los ingredientes de la Tabla 1 y una combinación de disolventes orgánicos que incluyen xileno y disolvente DOWANOL PM. La composición de recubrimiento se preparó a temperatura ambiente usando la mezcla adecuada para dar una disolución homogénea. La composición de recubrimiento resultante tuvo una viscosidad como se mide usando una copa DIN 4 a 23°C de 50 a 110 segundos, una densidad de 1,05-1,15 g/ml, y un contenido no volátil (0,2 gramos de muestra calentada durante 1 hora a 180°C) de 42 a 46%.

Tabla 1

Ingrediente	% de sólidos totales de la composición de recubrimiento
Resina de poliéster que contiene THEIC, hidroxilo funcional (solvatada en alcohol bencílico y que tiene un alto número de hidroxilos)	90
Catalizador organometálico que contiene titanio	4,9
Aditivo humectante	0,2
Aditivo deslizante	0,4
Promotor de adhesión	4,5

La composición de recubrimiento del Ejemplo 1 se aplicó en paneles de aluminio usando un aplicador de barra y se curó durante 6 minutos en un horno a 240°C para dar un recubrimiento curado que tiene un peso de película seca de 7,5 gramos por metro cuadrado. Los paneles recubiertos se ensayaron para varias propiedades y se mostraron las propiedades presentadas en la Tabla 2 posterior.

5 Tabla 2

Plegado en cuña	≥65%
Ensayo de resistencia al disolvente (Acetona)	≥100 frotados dobles
Ensayo de porosidad (1% de NaCl)	≤3 mA
Ensayo de adhesión (después de 30 minutos de inmersión en baño de agua caliente a 95-100°C)	10, (10 = perfecto)
Ensayo de adhesión en horizontal (después de 30 minutos de inmersión en baño de agua caliente a 95-100°C)	10, (10 = perfecto)

Ejemplo 2: Lata monobloque

10 Se lavó primero una lata de aerosol monobloque de aluminio no recubierta durante 4 minutos con una disolución de lavado ALULIQUID 25 a 70°C (disolución de lavado libre de silicato disponible de Sapolub, Ltd. de Suiza) usando una concentración estándar de 10 gramos de concentrado de ALULIQUID 25 por litro de agua desionizada y después enjuagando con agua corriente y después con agua desionizada a 55°C. La lata lavada y seca de recubrió entonces por pulverizado (usando equipo de pulverizado disponible comercialmente de Sprimag de Alemania con una presión en el tanque de 1,5-2 bar (1,5-2 kg/cm²) y una presión de aire de aproximadamente 3-5 bar (3-5 kg/cm²)) en su superficie interior limpia con la composición de recubrimiento del Ejemplo 1 y se curó durante 6 minutos en un horno a 240°C para dar una película curada que tenía un espesor de recubrimiento promedio de 10 micras.

15 Se llevaron a cabo diversos ensayos en el recipiente de aerosol monobloque de aluminio recubierto para evaluar las propiedades del recubrimiento. Las latas de aerosol monobloque de aluminio recubiertas del Ejemplo 2 mostraron propiedades de recubrimiento que fueron equivalentes a, o mejores que, las de latas de aerosol monobloque de aluminio de control (preparadas de la misma manera que el Ejemplo 2) que estaban recubiertas en la superficie interior con un recubrimiento de espesor similar de o bien un barniz epoxi-fenólico convencional o un barniz de poliamidimid.

20 Para evaluar la capacidad del recubrimiento interior del Ejemplo 2 para resistir a un propelente agresivo usado normalmente en latas de aerosol (es decir, dimetiléter), las latas monobloque del Ejemplo 2 y las latas de control se llenaron cada una con una mezcla que comprende, por volumen, 1/3 de dimetiléter, 1/3 de agua y 1/3 de etanol. Las latas se almacenaron durante 1 semana a 55°C y después unas 4 semanas adicionales a 40°C. Las latas llenas se comprobaron después de 1 semana y 5 semanas para diversas propiedades de recubrimiento. Los resultados se proporcionan en la Tabla 3 posterior.

Tabla 3

Recipiente monobloque de aluminio ensayado	1 semana a 55°C				Una semana a 55°C + 4 semanas a 40°C			
	Coloración	Corrosión	Burbujas	Adhesión	Coloración	Corrosión	Burbujas	Adhesión
Valoración 10: perfecto 6: al límite 0: muy pobre								
Lata de control epoxi-fenólico	10	10	5	4	10	9	3	3
Lata de control con poliamidimid	10	10	10	10	10	10	10	10
Lata del Ejemplo 2	10	10	10	10	10	10	10	10

30 En la Tabla 3 anterior, un valor de "10" indica un resultado perfecto en el ensayo realizado (es decir, sin coloración, sin corrosión, sin burbujas, sin pérdida de adhesión). Como se muestra en la Tabla 2, la lata monobloque de

aluminio del Ejemplo 2 puntuó un "10" en todos los ensayos, que era igual que el control de poliamidimid y superior en muchos aspectos al control epoxi-fenólico.

5 El cloroformo puro es un disolvente fuerte que puede usarse también para evaluar la resistencia al disolvente de barnices curados. Las latas de control frescas y las latas del Ejemplo 2 se llenaron con cloroformo puro. El barniz de las latas de control epoxi-fenólico mostró ablandamiento inadecuado después de 12 a 24 horas, mientras los barnices de la lata de control de poliamidimid y la lata del Ejemplo 2 no mostraron ablandamiento inadecuado después de 3 días.

10 Así, como es evidente por los datos mencionados anteriormente, la composición de recubrimiento del Ejemplo 1 mostró un excelente equilibrio de propiedades de recubrimiento cuando se usó como un recubrimiento interior de una lata de aerosol monobloque de aluminio. Como es evidente por los ensayos tanto del cloroformo como de DME, la composición de recubrimiento del Ejemplo 1 es adecuada en dichos usos finales incluso cuando el producto envasado incluye compuestos químicamente agresivos. Los ensayos de envasado a largo plazo (por ejemplo, 1 a 6 meses almacenados a 40°C) se realizaron también usando diversos productos envasados (por ejemplo, laca, espuma para el pelo y desodorantes disponibles comercialmente) y la composición de recubrimiento del Ejemplo 1
15 mostró igualmente propiedades superiores de rendimiento.

La descripción detallada y los ejemplos anteriores se han dado solo por claridad de entendimiento. No se van a entender limitaciones innecesarias de ellos. La invención no está limitada a los detalles exactos mostrados y descritos, porque variaciones obvias para un experto en la técnica se incluirán en la invención definida por las reivindicaciones. La invención descrita de forma ilustrativa en esta memoria puede practicarse de forma adecuada,
20 en algunas realizaciones, en ausencia de cualquier elemento que no esté descrito específicamente en esta memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende:

un recipiente metálico de envasado o una parte del mismo; y

5 un recubrimiento en al menos una parte de una superficie interna del recipiente de envasado metálico o una parte del mismo, el recubrimiento formado a partir de una composición de recubrimiento que incluye al menos 15 por ciento en peso de un polímero de poliéster que incluye uno o más grupos heterocíclicos que tienen un anillo que incluye uno o más átomos de nitrógeno y uno o más átomos de carbono de grupos carbonilo, en base al peso no volátil total de la composición de recubrimiento.

2. Un artículo que comprende:

10 un recipiente monobloque de aluminio que incluye una parte de fondo y una parte de banda lateral; y

un recubrimiento aplicado en al menos una parte de una superficie interior del recipiente, el recubrimiento formado a partir de una composición de recubrimiento que incluye al menos 15 por ciento en peso de un polímero de poliéster que incluye uno o más grupos heterocíclicos que tienen un anillo que incluye uno o más átomos de nitrógeno y uno o más átomos de carbono de grupos carbonilo, en base al peso no volátil total del recubrimiento.

15

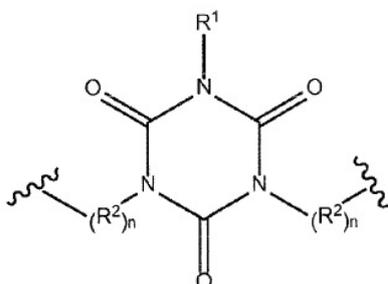
3. El artículo según cualquier reivindicación anterior, en donde el recipiente comprende un recipiente presurizado e incluye una válvula.

4. El artículo según la reivindicación 3, en donde el recipiente presurizado incluye un propelente para repartir un producto envasado.

20 5. El artículo según la reivindicación 4, en donde el propelente comprende dimetiléter.

6. El artículo según cualquier reivindicación anterior, en donde el recipiente se llena con un producto envasado que comprende un producto cosmético, un producto farmacéutico o un producto alimenticio o bebida.

7. El artículo según cualquier reivindicación anterior, en donde el polímero de poliéster incluye uno o más segmentos que contienen grupo heterocíclico de la Fórmula (I) posterior:



25

en donde:

cada n es independientemente 0 o 1;

R¹ es un grupo orgánico;

30 cada R², si está presente, es independientemente un grupo monovalente o un grupo orgánico al menos divalente, con la condición de que no más de un R² del segmento de Fórmula (I) es un grupo orgánico monovalente; y

uno o más grupos R¹ y/o R² pueden unirse opcionalmente para formar uno o más grupos cíclicos.

8. El artículo según la reivindicación 7, en donde el segmento de Fórmula (I) tiene un peso molecular de menos de 500 Daltons, cada n es 1, y cada R² es un grupo orgánico divalente que incluye un átomo de oxígeno situado lejos del anillo heterocíclico representado que es parte de una unión éster.

35

9. El artículo según la reivindicación 8, en donde el segmento de Fórmula (I) se deriva de isocianurato de tris(2-hidroxiethyl) o un derivado del mismo.

10. El artículo según cualquier reivindicación anterior, en donde el polímero de poliéster incluye al menos 20 por ciento en peso del segmento de Fórmula (I).

11. El artículo según cualquier reivindicación anterior, en donde la composición de recubrimiento incluye al menos 80 por ciento en peso del polímero de poliéster, en base al peso no volátil total de la composición de recubrimiento.

12. El artículo según cualquier reivindicación anterior, en donde la composición de recubrimiento incluye un catalizador que comprende un catalizador organometálico, un catalizador que contiene titanio, un catalizador que contiene zirconio, un catalizador que contiene catión amonio cuaternario, o una combinación de los mismos.

13. El artículo según cualquier reivindicación anterior, en donde el recubrimiento es un recubrimiento mono-capa, que tiene un espesor de recubrimiento promedio de 4 micras a 20 micras.

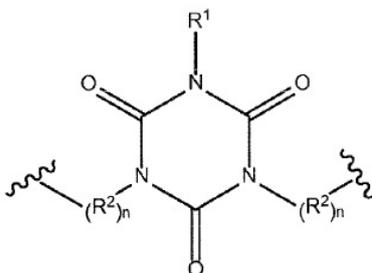
14. Un método que comprende:

proporcionar un recipiente monobloque de aluminio que incluye una parte de fondo y una parte de banda lateral;

10 aplicar una composición de recubrimiento a al menos una parte de una superficie interior del recipiente, incluyendo la composición de recubrimiento al menos 15 por ciento en peso, en base al peso no volátil total de la composición de recubrimiento, de un polímero de poliéster que incluye uno o más grupos heterocíclicos que tienen un anillo que incluye uno o más átomos de nitrógeno y uno o más átomos de carbono de grupos carbonilo; y

15 curar la composición de recubrimiento para formar un recubrimiento adherente.

15. El método según la reivindicación 14, en donde el polímero de poliéster incluye uno o más segmentos que contienen grupo heterocíclico de la Fórmula (I) posterior:



en donde:

20 cada n es independientemente 0 o 1;

R1 es un grupo orgánico;

cada R², si está presente, es independientemente un grupo monovalente o un grupo orgánico al menos divalente, con la condición de que no más de un R² del segmento de Fórmula (I) es un grupo orgánico monovalente; y

25 uno o más grupos R¹ y/o R² pueden unirse opcionalmente para formar uno o más grupos cíclicos.