

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 990**

51 Int. Cl.:

B32B 27/36 (2006.01)
B65D 23/02 (2006.01)
C08G 63/137 (2006.01)
C08G 63/199 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
C08L 67/06 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
C09D 167/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2010 PCT/US2010/030584**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2010 WO10118356**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2010 E 10713783 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2416962**

54 Título: **Polímero que tiene funcionalidad cicloalifática insaturada y composiciones de revestimiento formadas a partir del mismo**

30 Prioridad:

09.04.2009 US 168138 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.01.2017

73 Titular/es:

VALSPAR SOURCING, INC. (100.0%)
P.O. Box 1461
Minneapolis, MN 55440-1461, US

72 Inventor/es:

SKILLMAN, CHARLES;
SHARE, PAUL E.;
PAULSON, GREGORY;
PROUVOST, BENOIT;
STENSON, PAUL y
EVANS, RICHARD, H.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 595 990 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

Polímero que tiene funcionalidad cicloalifática insaturada y composiciones de revestimiento formadas a partir del mismo

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a un polímero y a composiciones de revestimiento que incluyen el polímero.

Antecedentes de la invención

10 La aplicación de revestimientos en metales para retardar o inhibir la corrosión está bien establecida. Esto es particularmente cierto en el área de recipientes para envasado, tales como latas para alimentos y latas para bebidas. Los revestimientos se aplican, típicamente al interior de esos recipientes para evitar que el contenido entre en contacto con el metal del recipiente. El contacto entre el metal y el producto envasado puede conducir a corrosión del recipiente de metal, lo cual puede contaminar el producto envasado. Esto es particularmente cierto cuando el contenido del recipiente es de naturaleza químicamente agresiva. Los revestimientos protectores también se aplican en el interior de recipientes para alimentos y bebidas para evitar la corrosión en el espacio vacío del recipiente, entre la línea de llenado del producto alimenticio y la tapa del recipiente.

- 15 El documento WO 2008/036629 describe recipientes para alimentos y bebidas que incluyen un sustrato metálico que al menos está parcialmente revestido con un revestimiento preparado a partir de una composición que incluye un sistema de resina, un agente de reticulación y un catalizador.

20 Los revestimientos para envasado serán capaces preferiblemente de una aplicación de alta velocidad al sustrato y de proporcionar las propiedades necesarias cuando se endurezcan para comportarse en el uso final requerido. Por ejemplo, el revestimiento será seguro para el contacto con el alimento, no afectará de forma adversa el sabor del alimento o bebida producto envasados, tendrá excelente adhesión al sustrato, resistirá las manchas y otros defectos del revestimiento tales como "estallido", "opacidad" y/o "formación de burbujas" y resistirá la degradación durante largos períodos de tiempo, incluso cuando se exponga a entornos exigentes. Además, el revestimiento será por lo general capaz de mantener una integridad de película adecuada durante la fabricación del recipiente y será capaz de soportar las condiciones de procesado a las que pueda someterse el recipiente durante el envasado del producto.

25 Se han usado varios revestimientos como revestimientos protectores del interior de latas, incluyendo revestimientos a base de resinas epoxídicas y revestimientos a base de poli(cloruro de vinilo). Cada uno de estos tipos de revestimientos, sin embargo, tiene posibles inconvenientes. Por ejemplo, el reciclado de los materiales que contienen poli(cloruro de vinilo) o polímeros de vinilo que contienen haluros relacionados puede ser problemático. Existe también el deseo de reducir o eliminar determinados compuestos epoxídicos usados corrientemente para formular revestimientos de epoxi que están en contacto con alimentos.

30 Para resolver los inconvenientes antes citados, la industria de los revestimientos para envasado ha buscado revestimientos basados en sistemas de aglutinante alternativos tales como sistemas de resina de poliéster. Sin embargo, ha sido problemático formular revestimientos a base de poliéster que exhiban el equilibrio requerido de características del revestimiento (por ejemplo, flexibilidad, adhesión, resistencia a la corrosión, estabilidad, resistencia al agrietamiento, etc.). Por ejemplo, se ha encontrado una relación típicamente entre resistencia a la corrosión y propiedades de fabricación para tales revestimientos. Los revestimientos a base de poliéster adecuados para el contacto con alimentos que han exhibido tanto buenas propiedades de fabricación como ausencia de agrietamiento tendían a ser demasiado blandos y presentaban una resistencia inadecuada a la corrosión. Por el contrario, los revestimientos a base de poliéster adecuados para el contacto con alimentos que han exhibido buena resistencia a la corrosión han exhibido típicamente poca flexibilidad y un agrietamiento inadecuado durante su fabricación

Lo que se necesita en el mercado es un sistema aglutinante para su uso en revestimientos tal como, por ejemplo, revestimientos para envasado.

45 Compendio de la invención

La presente solicitud reivindica un artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 y 20, una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 18 y un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

50 En un aspecto, la presente invención proporciona un sistema aglutinante que comprende un polímero que tiene un grupo cicloalifático insaturado que incluye un doble enlace, más preferiblemente un enlace carbono-carbono, situado entre átomos de un anillo. El polímero incluye la menos uno y, más preferiblemente una pluralidad, de grupos cicloalifáticos insaturados de estructura principal. En una realización, al menos uno de los grupos cicloalifáticos insaturados es al menos bicíclico (es decir, policíclico) y más preferiblemente bicíclico. El polímero puede tener cualquier configuración de estructura principal adecuada. En realizaciones preferidas, la estructura principal incluye al menos un heteroátomo, con poliéster, poliéter, poliuretano y copolímeros de los mismos, siendo particularmente

preferidas las configuraciones de estructura principal.

En otro aspecto, la invención proporciona una composición de revestimiento útil para revestir una amplia diversidad de artículos, incluyendo artículos metálicos tales como, por ejemplo, artículos para envasado metálicos. Determinadas composiciones de revestimiento preferidas de la invención son particularmente útiles para el revestimiento de latas para alimentos o bebidas metálicas, incluyendo el uso como superficies de revestimiento interiores en contacto con el alimento. La composición de revestimiento incluye un polímero aglutinante de la invención (preferiblemente en al menos una cantidad formadora de película), un agente de reticulación y un vehículo opcional. El agente de reticulación incluye al menos un agente de reticulación fenólico. En algunas realizaciones, el polímero de la invención puede ser autorreticulante.

Aun en otro aspecto, la invención proporciona un artículo revestido sobre al menos una porción de una superficie con una composición de revestimiento descrita en el presente documento. En determinadas realizaciones, el artículo revestido comprende un artículo para envasado tal como una lata de alimento o bebida metálica, o una porción de la misma, que tiene al menos una porción de una superficie principal de un sustrato metálico (por ejemplo, un sustrato metálico de una porción de cuerpo y/o porción de extremo) revestida con una composición de revestimiento de la invención.

Aun en otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para producir un artículo revestido. El procedimiento incluye proporcionar una composición de revestimiento descrita en el presente documento y aplicar la composición de revestimiento sobre al menos una porción de un sustrato (típicamente un sustrato metálico plano) antes de, o después de, conformar el sustrato en un artículo para envasado tal como una lata para alimento o bebida o una porción de la misma.

El compendio anterior de la presente memoria no pretende describir cada realización descrita o cada implementación de la presente memoria. La descripción que sigue ejemplifica más particularmente realizaciones ilustrativas. En varios lugares de la solicitud, se proporcionan instrucciones mediante listas de ejemplos, ejemplos que pueden usarse en diversas realizaciones. En cada caso, la lista citada sirve únicamente como grupo representativo y no se interpretará como una lista exclusiva.

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

Definiciones seleccionadas

A no ser que se especifique de otro modo, los siguientes términos, tal como se usan en la presente memoria, tienen los significados proporcionados a continuación.

El término "grupo alifático" significa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado saturado o insaturado, que puede incluir elementos opcionales distintos de carbono e hidrógeno. Este término se usa para incluir, por ejemplo, grupos alquilo, alqueno y alquino. El término "grupo cíclico" significa un grupo hidrocarbonado de anillo cerrado que está clasificado como grupo cicloalifático o un grupo aromático, los cuales incluyen ambos heteroátomos. El término grupo cicloalifático significa un grupo orgánico que contiene un anillo que no es un grupo aromático.

A un grupo que puede ser igual o distinto se hace referencia como algo que existe "independientemente". La sustitución se anticipa en los grupos orgánicos de los compuestos de la presente invención. Como medio para simplificar la descripción y mención de cierta terminología usada en esta solicitud, los términos "grupo" y "resto" se usan para diferenciar entre especies químicas que permiten la sustitución o que pueden estar sustituidas y las que no permiten sustitución y, por ello, no pueden estar sustituidas. Así, cuando el término "grupo" se usa para describir un sustituyente químico, el material químico descrito incluye el grupo no sustituido y dicho grupo con átomos de O, N, Si o S, por ejemplo, en la cadena (como 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, solo se pretende que esté incluido un material químico no sustituido. Por ejemplo, la expresión "grupo alquilo" pretende incluir no solo sustituyentes alquilo hidrocarbonados saturados de cadena abierta puros, tales como metilo, etilo, propilo, t-butilo y similares, sino también sustituyentes alquilo que tienen otros sustituyentes 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 expresión "resto alquilo" está limitada a la inclusión únicamente de sustituyentes alquilo hidrocarbonados saturados de cadena abierta, tales como metilo, etilo, propilo, t-butilo y similares. Tal como se usa en la presente memoria, el término "grupo" pretende ser una mención tanto del resto particular, así como una mención de la clase más amplia de estructuras sustituidas y no sustituidas que incluyen el resto.

El término "sustancialmente exento" de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la invención contienen menos de 100 partes por millón (ppm) del compuesto móvil citado. El término "esencialmente exento" de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la invención contienen menos de 10 ppm del compuesto móvil citado. El término "esencialmente totalmente exento" de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la invención contienen menos de 1 ppm del compuesto móvil citado. El término "totalmente exento" de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la invención contienen

menos de 20 partes por diez mil millones (ppb) del compuesto móvil citado.

5 El término “móvil” significa que el compuesto puede extraerse del revestimiento curado cuando un revestimiento (típicamente ~9,8 kPa (1 mg/cm² (6,5 mg/pulgada²) de grosor) se expone a un medio de prueba para un conjunto de condiciones definidas, que dependen del uso final. Un ejemplo de estas condiciones de prueba es la exposición del revestimiento curado a acetonitrilo calidad HPLC durante 24 horas a 25 °C. Si las frases mencionadas anteriormente se usan sin el término “móvil” (por ejemplo, “sustancialmente exento del compuesto XYZ”), entonces las composiciones de la presente invención contienen una cantidad menor que la cantidad del compuesto mencionada anteriormente, ya sea el compuesto móvil en el revestimiento o esté unido a un constituyente del revestimiento.

10 El término “agente de reticulación” se refiere a una molécula capaz de formar un enlace covalente entre polímeros o entre dos regiones del mismo polímero.

El término “sobre”, cuando se usa en el contexto de un revestimiento aplicado sobre una superficie o sustrato, incluye tanto revestimientos aplicados directamente como indirectamente a la superficie o sustrato. Así, por ejemplo, un revestimiento aplicado a una capa de imprimación que está encima de un sustrato constituye un revestimiento aplicado sobre el sustrato.

15 A no ser que se indique de otro modo, el término “polímero” incluye tanto homopolímeros como copolímeros (es decir, polímeros de dos o más monómeros diferentes). De igual modo, a no ser que se indique de otro modo, el uso de un término que designa una clase de polímero tal como, por ejemplo, “poliéster” pretende incluir tanto homopolímeros como copolímeros (por ejemplo, polímeros de poliéster-uretano).

20 El término “insaturación” cuando se usa en el contexto de un compuesto se refiere a un compuesto que incluye al menos un doble enlace no aromático.

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

25 Los términos “preferido” y “preferiblemente” se refieren a realizaciones de la invención que pueden proporcionar determinados beneficios en determinadas circunstancias. No obstante, también pueden ser preferidas otras realizaciones, bajo las mismas u otras circunstancias. Además, la mención de una o más realizaciones preferidas no conlleva que otras realizaciones no sean útiles, y no pretende excluir otras realizaciones del ámbito de la invención.

Tal como se usa en la presente memoria, “un”, “uno”, “el”, “al menos un” y “uno o más” se usan de forma indistinta. Así, por ejemplo, puede interpretarse que una composición de revestimiento que comprende “un” aditivo significa que la composición de revestimiento incluye “uno o más” aditivos.

30 También en la presente memoria, las menciones de intervalos numéricos por sus puntos extremos incluye todos los números incluidos dentro de dicho 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 invención proporciona un polímero que tiene funcionalidad cicloalifática insaturada (“CI”). Tal como se usa en la presente memoria, la expresión “cicloalifática insaturada” o “CI” se refiere a un grupo que (i) incluye uno o más grupos cicloalifáticos insaturados y (ii) puede incluir uno o más grupos (por ejemplo, como sustituyentes del grupo cicloalifático insaturado). Como tal, el término incluye tanto grupos monocíclicos insaturados como grupos policíclicos insaturados. El polímero incluye al menos uno, y más preferiblemente una pluralidad, de grupos CI de estructura principal que tienen un doble enlace situado entre átomos de un anillo, que es preferiblemente un anillo hidrocarbonado sustituido o no sustituido que puede incluir uno o más heteroátomos en el anillo.

40 El doble enlace es un doble enlace carbono-carbono, aunque en determinadas realizaciones pueden tener utilidad otros tipos de dobles enlaces (tales como, por ejemplo, dobles enlaces carbono-oxígeno (“C=O”), carbono-nitrógeno (“C=N”), nitrógeno-nitrógeno (“N=N”) y nitrógeno-oxígeno (“N=O”). En algunas realizaciones, el grupo CI incluye dos o más dobles enlaces carbono-carbono.

50 En otro aspecto, la invención es una composición de revestimiento que incluye el polímero con funcionalidad CI, preferiblemente en una cantidad formadora de película. Aunque están dentro del ámbito de la invención composiciones de revestimiento diferentes de las composiciones de revestimiento en contacto con alimentos, las composiciones de revestimiento preferidas de la invención son adecuadas para su uso como revestimientos en contacto con alimentos. Se contempla además que la composición de revestimiento de la invención pueda tener utilidad en una diversidad de otros usos finales de los revestimientos, incluyendo, otras aplicaciones de revestimiento para envasado; revestimientos para productos metálicos agrícolas; revestimientos para madera; etc.

La composición de revestimiento de la invención incluye preferiblemente un polímero con funcionalidad CI, un agente de reticulación (es decir, un agente de reticulación fenólico de resol) y un vehículo líquido opcional. La

composición de revestimiento también incluye preferiblemente un catalizador (tal como, por ejemplo, un catalizador ácido) para potenciar el curado y/o reticulación. Aunque las composiciones de revestimiento que incluyen un vehículo líquido se prefieren en la actualidad, se contempla que el polímero con funcionalidad CI de la invención pueda tener utilidad en otras técnicas de aplicación de revestimientos tales como, por ejemplo, revestimiento de polvo.

El polímero con funcionalidad CI de la invención puede tener una configuración de estructura principal adecuada. Pueden elegirse diferentes bloques de monómero dependiendo de la aplicación deseada, incluyendo las propiedades deseadas del producto final, el uso esperado de la composición de polímero, el resto de materiales con los cuales se mezclará o entrará en contacto la composición de polímero, o el tipo de polímero deseado. En realizaciones actualmente preferidas, la estructura principal incluye uno o más heteroátomos (por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, silicio, azufre, fósforo, etc.), siendo los heteroátomos preferidos el nitrógeno y oxígeno. Estructuras principales preferidas son estructuras principales que crecen por etapas (es decir, estructuras principales de polímeros formadas mediante un procedimiento de polimerización con crecimiento por etapas tal como, por ejemplo, un procedimiento de polimerización por condensación), siendo particularmente preferidas las estructuras principales de condensación. Ejemplos no limitantes de estructuras principales adecuadas que incluyen uno o más heteroátomos incluyen poliéster, poliéter, poliuretano y estructuras principales de copolímeros de los mismos (por ejemplo, estructuras principales de poliéster-uretano, estructuras principales de políster-éter, etc.). Algunos ejemplos no limitantes de polímeros de poliéster-uretano se describen en la solicitud internacional N°. PCT/US2009/065848 presentada el 25 de noviembre de 2009 y titulada "Polyester Polymer and Coating Compositions Thereof" (N°. expediente del agente 06-1949-0201). Si se desea, las estructuras principales pueden incluir uno o más segmentos de oligómero o polímero formado mediante un procedimiento de polimerización con crecimiento de la cadena (o adición).

Se prefiere de forma particular una estructura principal de poliéster. La estructura principal de poliéster puede incluir opcionalmente otros enlaces con crecimiento por etapas tales como, por ejemplo, enlaces uretano. En algunas realizaciones en las que se emplea una estructura principal de poliéster, la estructura principal está exenta de enlaces uretano y/u otros enlaces de crecimiento por etapas no éster.

Los revestimientos para envasado a base de poliéster para contacto con alimentos han estado basados típicamente en una mezcla de un polímero de poliéster y una resina de reticulación. Tales poliésteres han incluido de forma típica relativamente pocos grupos hidroxilo reactivos y, además, los grupos reactivos de las resinas de reticulación no han presentado típicamente una alta propensión a entrar en reacciones de reticulación con los grupos hidroxilo del poliéster. Tras el curado, se cree que se forman relativamente pocas reticulaciones entre el poliéster y la resina de reticulación, lo cual se cree que da lugar a una red de resinas de reticulación autorreticuladas que tienen polímero de poliéster sin reaccionar dispersado en las mismas. Tales revestimientos de poliéster convencionales han adolecido de una diversidad de problemas de comportamiento tales como baja resistencia química, falta de flexibilidad y/o agrietamiento no deseable. (Tal como se usa en la presente memoria, el término "agrietamiento" se refiere a defectos específicos del revestimiento que se producen tras la fabricación de un sustrato metálico revestido). Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se cree que estos defectos del revestimiento son atribuibles a un aumento en la cristalinidad de los materiales de revestimiento que se produce entre el curado del revestimiento y la fabricación del artículo revestido. A diferencia de los revestimientos de poliéster para contacto con alimentos convencionales, los revestimientos curados preferidos de la invención exhiben un equilibrio adecuado de propiedades del revestimiento, incluyendo excelente resistencia a la corrosión, excelentes propiedades de fabricación y ausencia de agrietamiento.

Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, el excelente equilibrio de propiedades de revestimiento exhibido por determinadas composiciones de revestimiento preferidas de la invención (incluyendo, por ejemplo, cuando el polímero con funcionalidad CI tiene una estructura principal de poliéster) se cree que es atribuible, al menos en parte, a uno o más de: (i) la reactividad de los grupos CI del polímero, (ii) la localización de los sitios de reticulación en el polímero (al contrario de simplemente en los extremos terminales como es típico para los poliésteres convencionales) mediante la incorporación de grupos CI reactivos, (iii) un mayor número de sitios de reticulación en el polímero, y/o (iv) la selección particular de agente(s) de reticulación.

Como se ha descrito antes, en realizaciones preferidas de la invención, el polímero aglutinante incluye uno o más (por ejemplo, ≥ 2 , ≥ 3 , ≥ 4 , ≥ 5 , ≥ 10 , etc.) grupos de estructura principal. Ejemplos no limitantes de grupos CI incluyen: anillos C3-C13 insaturados sustituidos o no sustituidos y más típicamente anillos C4-C9 sustituidos o no sustituidos (por ejemplo, ciclobutenos, ciclopentenos, ciclopentadienos, ciclohexenos, ciclohexadienos, cicloheptenos, cicloheptadienos, ciclooctenos, ciclooctadienos, ciclónonenos, ciclodecenos, ciclodecadienos, cicloundecenos, ciclododecenos, ciclododecadienos y cicloundecadienos sustituidos o no sustituidos, y combinaciones de los mismos), grupos policíclicos insaturados sustituidos o no sustituidos (es decir, al menos grupos bicíclicos, más preferiblemente grupos bicíclicos), y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, los grupos CI antes citados pueden incluir uno o más heteroátomos (por ejemplo, N, O, S, etc.) en un anillo del grupo CI. En algunas realizaciones, puede ser deseable que el grupo CI incluya uno o más hidrógenos alílicos unidos a un átomo de carbono del anillo, donde el átomo de carbono es adyacente a un doble enlace del anillo.

Grupos insaturados que son al menos bicíclicos (por ejemplo, grupos bicíclicos, tricíclicos o de orden superior) y más

preferiblemente bicíclicos, son grupos CI preferidos. Los grupos al menos bicíclicos incluirán típicamente de 5 a 30 átomos de carbono, más típicamente de 6 a 15 átomos de carbono, e incluso más típicamente de 7 a 10 átomos de carbono. Los grupos al menos bicíclicos pueden incluir uno o más heteroátomos (por ejemplo, N, O, S, etc.) en lugar de uno o más de los átomos de carbono citados antes. El término "bicíclico" se refiere a un grupo que incluye dos grupos cíclicos en los que uno o más (y preferiblemente dos o más) átomos están presentes en los anillos de ambos grupos cíclicos. Así, por ejemplo, un grupo que consiste en dos grupos ciclohexano conectados por un grupo de unión metileno sencillo no es un grupo bicíclico o un grupo policíclico.

Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se cree que los dobles enlaces carbono-carbono presentes en grupos bicíclicos insaturados tales como norborneno exhiben una reactividad potenciada. Se cree que el alto nivel de tensión en el anillo presente en determinados grupos bicíclicos insaturados contribuye a potenciar la reactividad. Para una discusión más detallada de la reactividad de compuestos bicíclicos, véase, por ejemplo, D.E. Van Sickle, F.R. Mayo, R.M. Arluck JACS (32)1967, 3680 "Bridging of the cyclohexane ring has thoroughly deactivated the allylic bridgehead hydrogen atoms and increased the reactivity of the double bond by 8 to ninefold." Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se contempla que la reactividad potenciada (por ejemplo, entre el grupo CI y un agente de reticulación) puede conseguirse también usando grupos de anillo insaturados distintos de grupos bicíclicos que tienen apreciable tensión de anillo y, más preferiblemente, un nivel de tensión de anillo mayor que el de un grupo ciclohexano, y más preferiblemente cercana o superior a la de un grupo norborneno. Aunque la tensión de anillo presente en tales grupos CI puede ser menor que la de determinados grupos bicíclicos insaturados, puede ser suficiente para determinados usos finales. Ejemplos no limitantes de tales grupos de anillo con tensión incluyen variantes sustituidas y no sustituidas de los siguientes: ciclopropeno (por ejemplo, 1,2-dimetilciclopropeno), ciclobuteno, trans-cicloocteno, trans-ciclononeno, ciclobutadieno, ciclopentadieno, 1,3-ciclohexadieno, 1,3-cicloheptadieno, 1,3-ciclooctadieno, 1,3-ciclononadieno y 1,3-ciclododecadieno, y derivados y combinaciones de los mismos. A modo de ejemplo, un grupo ciclohexeno no se considera típicamente un grupo de anillo con tensión. En el contexto de sistemas de anillo monocíclicos, anillos que incluyen 3 a 5 átomos y, especialmente, 3 o 4 átomos, tienden a exhibir el mayor grado de tensión de anillo total. Ejemplos de tales sistemas de anillo monocíclico con tensión están incluidos en la lista anterior.

Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, en algunas realizaciones, grupos de anillo con tensión adecuados tendrán preferiblemente al menos un doble enlace con un calor de hidrogenación mayor que el de ciclohexeno. En determinadas realizaciones, el grupo CI (y preferiblemente un doble enlace carbono-carbono del grupo CI) tiene un calor de hidrogenación que es al menos aproximadamente tal alto como el de biciclo[2.2.2]octeno (por ejemplo, -28,25 kcal/mol), y más preferiblemente, al menos aproximadamente tan alto como el de biciclo[2.2.1]hepteno (por ejemplo, -33,13 kcal/mol). Tal como se usa en la presente memoria, cuando un calor de hidrogenación se indica que es, por ejemplo, "al menos X", "mayor que X" o similar, se entenderá que la referencia se hace al valor absoluto del calor de hidrogenación debido a que los calores de hidrogenación se expresan típicamente en valores negativos, indicando un valor negativo mayor un mayor calor de hidrogenación (por ejemplo, -40 kcal/mol es un calor de hidrogenación mayor que -10 kcal/mol). También se contempla que determinados dobles enlaces carbono-carbono alifáticos reactivos (o de cadena abierta) pueden estar sustituidos para algunos, o todos los grupos CI del polímero. Tales grupos adecuados pueden incluir dobles enlaces carbono-carbono que tienen, por ejemplo, un calor de hidrogenación que es (i) mayor que el de ciclohexeno o (ii) al menos aproximadamente tan alto como el de biciclo[2.2.2]octeno. Dobles enlaces carbono-carbono alifáticos reactivos preferidos son capaces de reaccionar bajo condiciones de curado de revestimientos descritas en la presente memoria con un agente de reticulación adecuado tal como, por ejemplo, un agente de reticulación fenólico de resol, para formar un enlace covalente entre el polímero y el agente de reticulación.

En una realización, el grupo CI incluye una estructura bicíclica representada por la Expresión (I) según la nomenclatura de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada):

biciclo[x.y.z]alqueno

en la Expresión (I),

x es un número entero que tiene un valor de 2 o más,

y es un número entero que tiene un valor de 1 o más,

z es un número entero que tiene un valor de 0 o más, y

el término *alqueno* se refiere a la designación de la nomenclatura de la IUPAC (por ejemplo, hexeno, hepteno, heptadieno, octeno, etc.) para una molécula bicíclica dada y denota que el grupo bicíclico incluye uno o más dobles enlaces (por ejemplo, ≥ 1 , ≥ 2 , ≥ 3 dobles enlaces).

Preferiblemente, z en la Expresión (I) es 1 o más. En otras palabras, grupos bicíclicos preferidos incluyen un puente con al menos un átomo (típicamente uno o más átomos de carbono) interpuesto entre una pareja de átomos con puente, donde al menos un átomo está compartido por al menos dos anillos. A modo de ejemplo, biciclo[4.4.0]decano no incluye dicho puente.

En realizaciones preferidas, x tiene un valor de 2 o 3 (más preferiblemente 2) y cada uno de y y z tiene independientemente un valor de 1 o 2.

5 Ejemplos no limitantes de algunos grupos CI adecuados representados por la Expresión (I) incluyen variantes monovalentes o polivalentes (por ejemplo, divalentes) de biciclo[2.1.1]hexeno, biciclo[2.2.1]hepteno (es decir, norborneno), biciclo[2.2.2]octeno, biciclo[2.2.1]heptadieno y biciclo[2.2.2]octadieno. Un grupo CI actualmente preferido es biciclo[2.2.1]hepteno.

10 Se contempla que los grupos CI representados por la Expresión (I) puedan contener uno o más heteroátomos (por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, azufre, etc.) y puedan estar sustituidos para contener uno o más sustituyentes adicionales. Por ejemplo, uno o más grupos cíclicos (incluyendo, por ejemplo, grupos cíclicos pendientes y grupos de anillo condensados con un anillo de un grupo CI bicíclico) o puedan estar unidos grupos acíclicos al grupo bicíclico representado por la Expresión (I). Así, por ejemplo, en algunas realizaciones el grupo bicíclico de la Expresión (I) puede estar presente en un grupo tricíclico o mayor.

15 Si se desea, los polímeros con funcionalidad CI de la invención pueden incluir insaturación no cicloalifática. Por ejemplo, determinados polímeros con funcionalidad CI pueden incluir insaturación alifática (es decir, insaturación de cadena abierta o lineal) y/o insaturación aromática.

20 El índice de yodo es una medida útil para caracterizar el número medio de dobles enlaces no aromáticos presentes en un material. Los polímeros con funcionalidad CI de la invención pueden tener cualquier índice de yodo adecuado para conseguir el resultado deseado. En realizaciones preferidas, los polímeros con funcionalidad CI tienen un índice de yodo de al menos aproximadamente 10, más preferiblemente al menos aproximadamente 20, incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 35, y óptimamente al menos aproximadamente 50. El intervalo superior de índices de yodo adecuados no está limitado, pero en la mayoría de realizaciones el índice de yodo típicamente no superará aproximadamente 120. Los índices de yodo están expresados típicamente en términos de centigramos de yodo por gramo de resina y pueden determinarse, por ejemplo, usando la metodología proporcionada en la sección de Procedimientos de Prueba más adelante.

25 En algunas realizaciones, el polímero con funcionalidad CI incluye un número de grupos CI, y más preferiblemente un número de grupos al menos bicíclicos insaturados (más preferiblemente bicíclicos), suficiente para proporcionar un índice de yodo de al menos 5, al menos 10, al menos 20, al menos 35, o al menos 50 (antes de factorizar en la porción del índice de yodo total del polímero atribuible a cualquier otro doble enlace carbono-carbono que pueda estar presente en el polímero).

30 El polímero con funcionalidad CI de la invención puede incluir cualquier número adecuado de grupos CI. Como se ha descrito antes, una medida útil de tales grupos es el número de tales grupos presente en el polímero. Otra medida útil es el porcentaje en peso de los grupos CI relativo al peso total del polímero. En determinadas realizaciones preferidas, los grupos CI constituyen al menos aproximadamente 5, más preferiblemente al menos aproximadamente 15, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 30 por ciento en peso ("% en peso") del polímero. Preferiblemente, los grupos CI constituyen menos de aproximadamente 95, más preferiblemente menos de aproximadamente 75, e incluso más preferiblemente menos de aproximadamente 50 % en peso del polímero. En algunas realizaciones, tal como, por ejemplo, cuando una insaturación de cadena abierta está incorporada en el polímero (por ejemplo, usando materiales tales como ácido o anhídrido maleico) puede usarse una cantidad de grupos CI menor que la mencionada antes. En determinadas realizaciones preferidas, el polímero con funcionalidad CI incluye una serie de grupos al menos bicíclicos, más preferiblemente grupos bicíclicos, suficiente para proporcionar un % en peso de grupos al menos bicíclicos acorde a lo descrito antes.

35 Debe tenerse precaución cuando se interprete el % en peso de grupos CI debido a que la medida directa del peso de los grupos CI puede no ser exacta. Por consiguiente, el % en peso antes citado corresponde al peso total de (a) monómeros que contienen CI respecto a (b) el peso total del polímero con funcionalidad CI. Así, por ejemplo, si un oligómero que tiene un grupo CI está incorporado en la estructura principal del polímero, el % en peso de grupo CI en el polímero se calcula usando el peso del monómero que incluye el grupo CI (en contraposición al peso del oligómero que incluye el monómero). De igual modo, si el polímero está formado y luego se modifica un monómero del polímero preformado para que incluya el grupo CI, entonces el % en peso de grupos CI en el polímero se calcula usando el peso del monómero modificado, que puede estar basado en un cálculo teórico, si fuera necesario. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los grupos CI bicíclicos pueden estar incorporados en el polímero mediante una reacción de Diels-Alder de ciclopentadieno a través de un doble enlace de un monómero presente en la estructura principal del polímero (por ejemplo, anhídrido maleico que reacciona en la estructura del polímero). En esta situación, el % en peso de grupos CI en el polímero se determina usando el peso de monómero modificado bicíclico resultante presente en el polímero (por ejemplo, el anhídrido maleico ciclopentadienizado)

55 En determinadas realizaciones, el grupo CI está conectado a al menos otra porción del polímero por medio de un enlace que crece por etapas (por ejemplo, un enlace de condensación) tal como, por ejemplo, un grupo de enlace amida, carbamato, éster carbonato (-O-C(=O)-O-), éster, éter, urea o uretano. Un enlace covalente formado a partir de, por ejemplo, una reacción de polimerización por adición (por ejemplo, polimerización por adición iniciada por radicales libres tal como polimerización con vinilo) no se considera un enlace que crece por etapas. Los enlaces

éster son enlaces que crecen por etapas actualmente preferidos. Si se desea, también pueden usarse otros grupos de enlace orgánico tales como, por ejemplo, grupos de enlace hidrocarbilo sustituidos o no sustituidos.

5 Como se ha descrito anteriormente, en algunas realizaciones preferidas, el polímero con funcionalidad CI tiene una estructura principal de poliéster. En dicha realización, el polímero de poliéster con funcionalidad CI incluye al menos un grupo CI de estructura principal que está conectado en cada extremo a otra porción de la estructura principal mediante un enlace que crece por etapas, más preferiblemente un enlace éster.

10 Polímeros de poliéster adecuados pueden prepararse usando reacciones de condensación convencionales. El polímero de poliéster deriva típicamente de una mezcla de al menos un alcohol polifuncional ("poliol") esterificado con al menos un ácido policarboxílico (o derivado del mismo). En algunas realizaciones, puede usarse una polimerización por transesterificación u otro procedimiento. Si se desea, el polímero de poliéster puede incluir enlaces de polímero (por ejemplo, amida, carbamato, éster carbonato, éter, urea, uretano, etc.), cadenas laterales y grupos terminales no relacionados con componentes poliol y poliácido sencillos.

15 Ejemplos no limitantes de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácidos dicarboxílicos y ácidos policarboxílicos que tienen mayor funcionalidad ácido (por ejemplo, ácido tricarboxílicos, ácidos tetracarboxílicos, etc.) o anhídridos de los mismos, precursores o derivados de los mismos (por ejemplo, un derivado esterificable de un ácido policarboxílico, tal como un éster o anhídrido dimetilico), o mezclas de los mismos. Ácidos policarboxílicos adecuados pueden incluir, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido metiltetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido metilhexahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, ácido tereftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido glutárico, ácidos grasos dímeros, anhídridos o derivados de los mismos, y mezclas de los mismos. Si se desea, pueden usarse aductos de compuestos poliácido (por ejemplo, triácidos, tetraácidos, etc.) y compuestos monofuncionales. Un ejemplo de uno de tales aductos es anhídrido piromelítico que previamente ha reaccionado con alcohol bencílico. Se entenderá que en la síntesis del poliéster, los ácidos especificados pueden estar en forma de anhídridos, ésteres (por ejemplo, alquil éster) o como forma equivalente. Para simplificar, se hace referencia a tales compuestos en la presente memoria como "ácidos carboxílicos".

20 Ejemplos no limitantes de polioles adecuados incluyen dioles, polioles que tienen 3 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, trimetilolpropano, trimetiloletano, tripropilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,4-butanodiol, hexilenglicol, ciclohexanodimetanol, un polietilen- o polipropilenglicol, isopropilideno bis(p-fenileno-oxipropanol-2), y mezclas de los mismos. Si se desea, pueden usarse aductos de compuestos poliol (por ejemplo, trioles, tetraoles, etc.) y compuestos monofuncionales. Un ejemplo de tal aducto es dipentaeritritol que ha reaccionado previamente con ácido benzoico.

35 En algunas realizaciones, la estructura principal del polímero de poliéster está terminada en hidroxilo y/o terminada en carboxilo, más preferiblemente terminada en hidroxilo.

El polímero de poliéster puede incluir segmentos de polímero distintos de segmentos de poliéster. Típicamente, sin embargo, al menos un 50 % en peso de poliéster comprenderá segmentos de poliéster. En algunas realizaciones, sustancialmente todo (por ejemplo, > 80 % en peso, > 90 % en peso, >95 % en peso, etc.), o todo, el poliéster comprende segmentos de poliéster.

40 El polímero de poliéster puede tener cualquier índice de hidroxilo adecuado. Los índices de hidroxilo están expresados típicamente como miligramos de hidróxido de potasio (KOH) equivalentes al contenido de hidroxilo de 1 gramo de la sustancia que contiene hidroxilo. Procedimientos para determinar los índices de hidroxilo son bien conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, la norma ASTM D1957-86 (Aprobada de nuevo en 2001) titulada "Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids" ("Procedimiento de Prueba Normalizado para el Índice de Hidroxilo de Aceites y Ácidos Grasos") y disponible de la American Society for Testing and Materials International of West Conshohocken, Pennsylvania. En determinadas realizaciones, el polímero de poliéster tiene un índice de hidroxilo de 0 a aproximadamente 150, incluso más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 100, y óptimamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 80.

50 El polímero de poliéster puede tener cualquier índice de ácido adecuado. Los índices de ácido están expresados típicamente como miligramos de KOH requeridos para valorar una muestra de 1 g a un punto final especificado. Procedimientos para determinar los índices de ácido son bien conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, la norma ASTM D974-04 titulada "Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration" ("Procedimiento de Prueba Normalizado para el Índice de Ácido y de Base por Valoración Colorimétrica") y disponible de la American Society for Testing and Materials International of West Conshohocken, Pennsylvania. El intervalo de índices de ácido adecuados puede variar dependiendo de una diversidad de consideraciones que incluyen, por ejemplo, si se desea dispersabilidad en agua. En algunas realizaciones, el polímero de poliéster tiene un índice de ácido de al menos aproximadamente 5, más preferiblemente al menos aproximadamente 15, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 30. Dependiendo de la selección del monómero deseado, en determinadas realizaciones, (por ejemplo, cuando se desea una composición de revestimiento con base de

disolvente), el polímero de poliéster tiene un índice de ácido de menos de aproximadamente 40, menos de aproximadamente 10, o menos de aproximadamente 5.

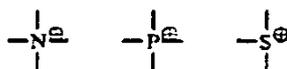
5 En algunas realizaciones, el polímero incluye uno o más enlaces uretano, y más preferiblemente una pluralidad de enlaces uretano (por ejemplo, ≥ 2 , ≥ 3 , ≥ 4 , ≥ 5 , ≥ 10 , etc.). Así, por ejemplo, en algunas de tales realizaciones, el polímero es un polímero de poliéster-uretano. Los enlaces uretano se forman típicamente haciendo reaccionar ingredientes que incluyen uno o más compuestos funcionales hidroxilo y uno o más compuestos funcionales isocianato. Si se desea, puede formarse un polímero de poliéster-uretano, por ejemplo, mediante la reacción de un poliéster polioliol y un diisocianato u otro compuesto de poliisocianato.

10 El compuesto de isocianato puede ser cualquier compuesto adecuado, incluyendo un compuesto de isocianato que tiene un grupo isocianato; un compuesto de poliisocianato que tiene 2, 3, o 4 o más grupos isocianato; o una mezcla de los mismos. Diisocianatos adecuados pueden incluir isoforona diisocianato (es decir, 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetilciclohexano); 5-isocianato-1-(2-isocianatoet-1-il)-,3,3-trimetilciclohexano; 5-isocianato-1-(3-isocianatoprop-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano; 5-isocianato-(4-isocianatobut-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano; 1-isocianato-2-(3-isocianato-prop-1-il)ciclohexano; 1-isocianato-2-(4-isocianatobut-1-il)ciclohexano; 1,2-diisocianatociclobutano; 1,3-diisocianatociclobutano; 1,2-diisocianatociclopentano; 1,3-diisocianatociclopentano; 1,2-diisocianatociclohexano; 1,3-diisocianatociclohexano; 1,4-diisocianatociclohexano; dicitlohexilmetano 2,4'-diisocianato; trimetileno diisocianato; tetrametileno diisocianato; pentametileno diisocianato; hexametileno diisocianato; etiltileno diisocianato; trimetilhexano diisocianato; heptametileno diisocianato; 2-heptil-3,4-bis(9-isocianatononil)-1-pentil-ciclohexano; 1,2-, 1,4- y 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano; 1,2-, 1,4- y 1,3-bis(2-isocianatoet-1-il)ciclohexano; 1,3-bis(3-isocianatoprop-1-il)ciclohexano; 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(4-isocianatobut-1-il)ciclohexano; bis(4-isocianatociclohexil)-metano líquido; y derivados y mezclas de los mismos.

15 En algunas realizaciones, los compuestos de isocianato son preferiblemente no aromáticos. Isocianatos no aromáticos son particularmente deseados para composiciones de revestimiento destinadas al uso en una superficie interior de un recipiente para alimentos o bebidas. Isoforona diisocianato (IPDI) y hexametileno diisocianato (HDMI) son isocianatos no aromáticos preferidos.

20 Si se desea dispersabilidad en agua, el polímero con funcionalidad CI puede hacerse dispersable en agua usando cualquier medio adecuado, incluyendo el uso de grupos que se dispersan en agua no iónicos, grupos salinos (por ejemplo, grupos salinos aniónicos y/o catiónicos), tensioactivos o una combinación de los mismos. Polímeros con funcionalidades CI dispersables en agua preferidos contienen una cantidad adecuada de grupos que contienen sal (por ejemplo, grupos salinos aniónicos y/o catiónicos) y/o grupos formadores de sal para facilitar la preparación de una dispersión o solución acuosa. Grupos formadores de sal adecuados pueden incluir grupos neutralizables tales como grupos ácidos o básicos. Al menos una porción de los grupos formadores de sal pueden neutralizarse para formar grupos salinos útiles para dispersar el polímero en un vehículo acuoso. Grupos formadores de sal ácidos o básicos pueden introducirse en el polímero por cualquier procedimiento adecuado.

3 35 Ejemplos no limitantes de grupos salinos aniónicos incluyen grupos ácido o anhídrido neutralizado, grupos sulfato ($-\text{OSO}_3^-$), grupos fosfato ($-\text{OPO}_3^-$), grupos sulfonato ($-\text{SO}_2\text{O}^-$), grupos fosfinato ($-\text{POO}^-$), grupos fosfonato ($-\text{PO}_3^-$), y combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de grupos salinos catiónicos adecuados incluyen:



40 (a los que se hace referencia, respectivamente, como grupos amonio cuaternario, grupos fosfonio cuaternario y grupos sulfato terciario) y combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de grupos que se dispersan en agua no iónicos incluyen grupos hidrófilos tales como grupos óxido de etileno. Se conocen en la técnica compuestos para introducir los grupos antes citados en polímeros.

45 En algunas realizaciones, puede conseguirse un polímero con funcionalidad CI dispersable en agua mediante la inclusión de un número suficiente de grupos ácido carboxílico en el polímero. Ejemplos no limitantes de materiales adecuados para incorporar tales grupos en el polímero incluyen anhídridos y polianhídridos tales como anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido piromelítico, dianhídrido piromelítico, anhídrido succínico, anhídrido trimelítico ("TMA") y mezclas de los mismos. En una realización, se hace reaccionar un polímero u oligómero de poliéster terminado en hidroxilo que tiene uno o más grupos hidroxilo pendientes con un anhídrido tal como TMA para producir un poliéster terminado en hidroxilo que tiene funcionalidad carboxílico. Preferiblemente, para evitar la gelificación se controlan las condiciones de la reacción, incluyendo la temperatura. El oligómero o polímero de poliéster con funcionalidad carboxílico resultante se neutraliza (por ejemplo, usando una base tal como una amina) para producir una dispersión acuosa. En algunas realizaciones, se contempla que puede proporcionarse dispersabilidad en agua mediante el uso de monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad ácido que se han injertado sobre el polímero, por lo que un número de los grupos funcionales ácido son neutralizados con base (tal como, por ejemplo, una amina terciaria) para producir grupos salinos. Véase, por ejemplo, la solicitud de patente de Estados Unidos número 20050196629 para ejemplos de tales técnicas.

El peso molecular del polímero con funcionalidad CI de la invención puede variar dependiendo del material elegido y

del uso final deseado. En realizaciones preferidas, el polímero tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos aproximadamente 1.000, más preferiblemente al menos aproximadamente 1.500, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 3.000. Preferiblemente, el Mn del polímero es menos de aproximadamente 20.000, más preferiblemente menos de aproximadamente 15.000, e incluso más preferiblemente menos de aproximadamente 10.000.

Composiciones de revestimiento de la invención pueden incluir cualquier cantidad adecuada de polímero con funcionalidad CI para producir el resultado deseado. En realizaciones preferidas, la composición de revestimiento incluye de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 % en peso de polímero con funcionalidad CI, más preferiblemente al menos aproximadamente 60 % en peso de polímero con funcionalidad CI, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 70 % en peso de polímero con funcionalidad CI, basado en el peso no volátil total de la composición de revestimiento. Preferiblemente, las composiciones de revestimiento incluyen menos de aproximadamente 99, más preferiblemente menos de aproximadamente 95, e incluso más preferiblemente menos de aproximadamente 80 % en peso de polímero con funcionalidad CI, basado en el peso no volátil total de la composición de revestimiento.

Polímeros con funcionalidad CI preferidos y/o composiciones de revestimiento de la invención están sustancialmente exentos, más preferiblemente esencialmente exentos, incluso más preferiblemente esencialmente totalmente exentos, y óptimamente totalmente exentos de bisfenol A móvil (BPA) y compuestos de glicidil éter aromáticos (por ejemplo, diglicidil éteres de bisfenol (BADGE), diglicidil éteres de bisfenol F (BFDGE) y novolacas epoxídicas). En determinadas realizaciones preferidas, el polímero con funcionalidad CI y/o la composición de revestimiento de la invención está sustancialmente exento, más preferiblemente esencialmente exento, incluso más preferiblemente esencialmente totalmente exento, y óptimamente totalmente exento de compuestos de BPA y glicidil éter aromáticos unidos (por ejemplo, BADGE, BFDGE y novolacas epoxídicas).

En algunas realizaciones, el polímero con funcionalidad CI y/o la composición de revestimiento está al menos sustancialmente "exento de epoxi", más preferiblemente "exento de epoxi." El término "exento de epoxi," cuando se usa en el contexto de un polímero, se refiere a un polímero que no incluye ningún segmento con "estructura principal epoxi" (es decir, segmentos formados de la reacción de un grupo epoxi y un grupo reactivo con un grupo epoxi). Así, por ejemplo, un polímero realizado en ingredientes que incluyen una resina epoxídica no se consideraría exento de epoxi. De igual modo, un polímero que tenga segmentos de la estructura principal que son el producto de reacción de un bisfenol (por ejemplo, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, 4,4'-dihidroxi bisfenol, etc.) y una halohidrina (por ejemplo, epíclorhidrina) no se consideraría exento de epoxi. No obstante, un polímero de vinilo formado a partir de monómeros de vinilo y oligómeros que incluyen un resto epoxi (por ejemplo, metacrilato de glicidilo) se consideraría exento de epoxi puesto que el polímero de vinilo estaría exento de segmentos epoxi en la estructura principal. La composición de revestimiento de la invención también está preferiblemente al menos sustancialmente exenta de epoxi, más preferiblemente, exenta de epoxi.

En algunas realizaciones, el polímero con funcionalidad CI está "exento de PVC" y preferiblemente la composición de revestimiento también está "exenta de PVC". Es decir, cada composición contiene preferiblemente menos de 2 % en peso de materiales de cloruro de vinilo, más preferiblemente menos de 0,5 % en peso de materiales de cloruro de vinilo, e incluso más preferiblemente menos de 1 ppm de materiales de cloruro de vinilo.

Puede incorporarse funcionalidad CI en el polímero de la invención usando cualquier medio adecuado. Por ejemplo, la funcionalidad puede proporcionarse por cualquiera de las técnicas siguientes no limitantes: (A) formar un polímero a partir de una mezcla de reaccionantes incluyendo uno o más reaccionantes que tienen un grupo CI o (B) modificar un oligómero o polímero previamente formado para incluir un grupo CI.

Ejemplos no limitantes de reaccionantes que tienen un grupo CI incluyen reaccionantes con funcionalidad CI que tienen uno o más grupos hidrógeno activos tales como, por ejemplo, ácidos o anhídridos (por ejemplo, ácido o anhídrido náutico, ácido o anhídrido metil-náutico, ácido o anhídrido tetrahidrofáltico, ácido o anhídrido metiltetrahidrofáltico y mezclas de los mismos). En la actualidad se prefieren anhídridos con funcionalidad CI, siendo particularmente preferidos los anhídridos que tienen un grupo bicíclico insaturado. Ejemplos no limitantes de otros grupos con hidrógeno activo adecuados incluyen grupos que tienen un hidrógeno unido a un átomo de oxígeno (O), azufre (S) y/o nitrógeno (N) como en los grupos -OH, -COOH, -SH, =NH y NH₂.

Un ejemplo no limitante de la técnica (B) anterior incluye las etapas de:

1. proporcionar un polímero (por ejemplo, un polímero de poliéster) que tenga grupos funcionales reactivos capaces de participar en una reacción de crecimiento por etapas tal como, por ejemplo, grupos carboxílico, hidroxilo, amina, éster carbonato, isocianato o mezclas de los mismos;

2. proporcionar un compuesto que tenga (i) un grupo CI y (ii) un grupo funcional capaz de reaccionar con el grupo funcional antes citado del polímero para formar un enlace que crece por etapas tal como, por ejemplo, un enlace éster, amida, uretano, urea, uretano o éster carbonato; y

3. hacer reaccionar el polímero y el compuesto antes citado para formar un polímero que incluya un grupo CI.

Otro ejemplo no limitante de la técnica (B) anterior incluye proporcionar un oligómero o polímero insaturado preformado y usar una reacción de Diels-Alder para modificar el oligómero o polímero (por ejemplo, usando ciclopentadieno o dicitopentadieno) para incluir un grupo bicíclico insaturado. Materiales y procedimientos para producir un producto de reacción de Diels-Alder se describen en el documento WO 2008/124682. Ejemplos no limitantes de otros reaccionantes de Diels-Alder útiles pueden incluir antraceno, ciclohexadieno, ciclopentadieno (incluyendo, por ejemplo, 1-alkil ciclopentadienos o 2-alkil ciclopentadienos), furano, tiofeno y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, puede ser ventajoso proporcionar un polímero de polioliol tal como, por ejemplo, un poliéster polioliol que tenga un Mn de aproximadamente 500 a aproximadamente 5.000 y hacer reaccionar el polímero de polioliol con un dianhídrido para aumentar el peso molecular. En determinadas realizaciones, la razón molar de polímero de polioliol (por ejemplo, poliéster polioliol) a dianhídrido es de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 50:1, y más preferiblemente de aproximadamente 15:1 a aproximadamente 25:1. La reacción se controla preferiblemente para evitar la gelificación. Por ejemplo, la temperatura de reacción se mantiene preferiblemente a una temperatura de menos de aproximadamente 150 °C (más preferiblemente de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 120 °C) para evitar la gelificación. Ejemplos no limitantes de dianhídridos adecuados incluyen dianhídrido piromelítico, dianhídrido naftaleno tetracarboxílico, dianhídrido benzofenona tetracarboxílico, dianhídrido bifenil tetracarboxílico, dianhídrido butano tetracarboxílico, dianhídrido ciclobutano tetracarboxílico, dianhídrido ciclopentano tetracarboxílico y combinaciones de los mismos. En determinadas realizaciones, el polímero con funcionalidad CI de la invención incluye uno o más dianhídridos en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 70 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 % en peso, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 % en peso, basado en el peso no volátil de los reaccionantes.

En algunas realizaciones basadas en poliéster, la composición de revestimiento de la invención puede incluir uno o más polímeros de poliéster saturados o insaturados además de un polímero de poliéster con funcionalidad CI de la invención. En algunas de tales realizaciones, al menos una mayoría (por ejemplo, >50 % en peso, >60 % en peso, >75 % en peso, >90 % en peso, etc.), y más preferiblemente toda o sustancialmente toda, la cantidad total de polímeros de poliéster incluidos en la composición de revestimiento son polímeros de poliéster con funcionalidad CI.

En algunas realizaciones, la composición de revestimiento de la invención está exenta o sustancialmente exenta (por ejemplo, contiene menos de aproximadamente 1 % en peso, basado en sólidos) de una o ambas de resinas acrílicas o resinas de poliéster acrilado.

Cuando está presente, la concentración de uno o más agentes de reticulación opcionales en la composición de revestimiento puede variar dependiendo del resultado deseado. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición de revestimiento puede contener de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 % en peso, incluso más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 % en peso, y óptimamente de aproximadamente 15 a aproximadamente 30 % en peso de uno o más agentes de reticulación, en peso de material no volátil en la composición de revestimiento.

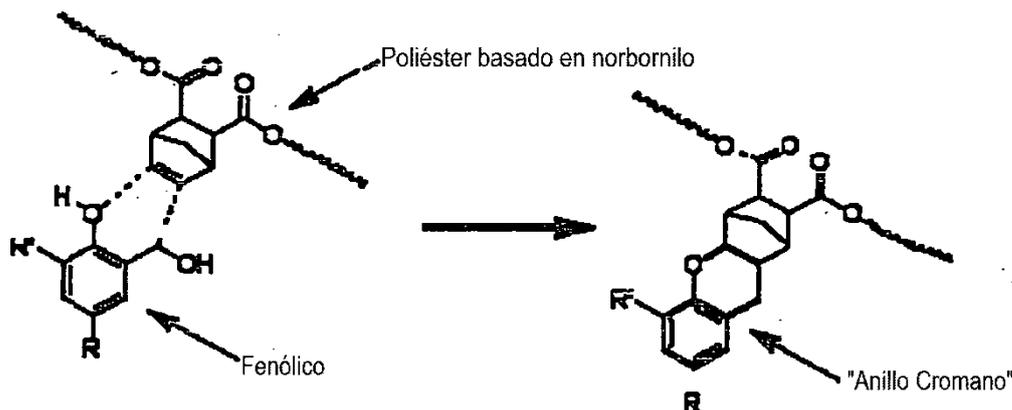
Puede usarse cualquier agente de reticulación o combinación de agentes de reticulación. Por ejemplo, pueden usarse agentes de reticulación fenólicos (por ejemplo, fenoplastos), agentes de reticulación amino (por ejemplo, aminoplastos), agentes de reticulación de isocianato bloqueado, agentes de reticulación con funcionalidad epoxi y combinaciones de los mismos. Agentes de reticulación preferidos están al menos sustancialmente exentos, más preferiblemente totalmente exentos, de BPA y glicidil éteres aromáticos unidos.

Ejemplos de agentes de reticulación fenólicos adecuados incluyen los productos de reacción de aldehídos con fenoles. Aldehídos preferidos son formaldehído y acetaldehído. Ejemplos no limitantes de fenoles adecuados que pueden emplearse incluyen fenol, cresol, p-fenilfenol, p-terc-butilfenol, p-terc-amilfenol, ciclopentilfenol, ácido cresílico, BPA (no preferido actualmente) y combinaciones de los mismos.

Agentes de reticulación fenólicos tipo resol son actualmente preferidos para determinadas aplicaciones de revestimiento de alimentos o bebidas y, en particular, para revestimientos en contacto con alimentos. Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se ha observado que revestimientos para envasado curados formulados usando un polímero con funcionalidad CI de la invención y uno o más agentes de reticulación fenólicos del tipo resol (con o sin agentes de reticulación adicionales tales como, por ejemplo, agentes de reticulación fenólicos de tipo no resol, agentes de reticulación amino y/o isocianato bloqueado) presentan propiedades de revestimiento superiores con respecto a revestimientos para envasado curados comparables sin agentes de reticulación fenólicos de tipo resol. En realizaciones preferidas, una vez curado el revestimiento, el agente de reticulación fenólico de tipo resol se cree que forma un enlace covalente con un grupo CI del polímero con funcionalidad CI, dando lugar a la formación de una red polimérica reticulada que incluye tanto el agente de reticulación fenólico como el polímero con funcionalidad CI. Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se cree que esto es responsable, al menos en parte, de las propiedades de revestimiento potenciadas exhibidas por determinados revestimientos para envasado preferidos de la invención con respecto a determinados revestimientos para envasado convencionales que contienen, por ejemplo, resinas de poliéster y fenólicas que no forman, o no forman apreciablemente, dicha red de polímero entre sí.

De acuerdo con la presente invención la composición de revestimiento de la invención incluye (i) un polímero con funcionalidad CI, más preferiblemente un polímero con funcionalidad CI que tiene al menos grupos bicíclicos insaturados (más preferiblemente grupos CI bicíclicos) y (ii) al menos un agente de reticulación en forma de un agente de reticulación fenólico de resol. Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, el grupo CI y el agente de reticulación fenólico de resol se cree que reaccionan entre sí durante el curado del revestimiento para formar un enlace covalente entre el polímero con funcionalidad CI y el agente de reticulación fenólico de resol.

Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, a continuación se proporciona un Diagrama (I) simplificado que representa la reacción que se cree se produce entre el grupo CI y el agente fenólico de resol bajo condiciones de reacción adecuadas.



En el Diagrama (I) anterior, las líneas de trazos están incluidas para ilustrar el mecanismo de reacción propuesto; R y R' representan otras porciones estructurales del agente de reticulación fenólico; y está incluido un grupo CI bicíclico de estructura principal (y más específicamente un grupo norbornilo de estructura principal) como un grupo CI ilustrativo. Como se muestra en el Diagrama (I), se cree que se forman dos uniones covalentes y se cree que están presentes en lo que se denomina "Anillo Cromano", que está indicado en negrita en el Diagrama (I) e incluye el anillo aromático del agente de reticulación fenólico y el anillo que se cree se forma entre el grupo aromático fenólico y el grupo CI. Así, en algunas realizaciones, se cree que los enlaces covalentes se forman entre el grupo CI y el agente de reticulación fenólico, siendo uno un grupo de enlace éter y el otro un grupo de enlace hidrocarbilo (por ejemplo, un grupo metileno divalente). Se cree que el grupo que une el Anillo Cromano da lugar a propiedades de revestimiento mejoradas. Además de grupos CI bicíclicos, se cree que también puede formarse un Anillo Cromano cuando se usan grupos CI monocíclicos y/o grupos CI tricíclicos o policíclicos mayores. También se contempla que determinados dobles enlaces carbono-carbono de cadena abierta puedan ser capaces de participar en una reacción similar con un agente de reticulación fenólico de resol para formar enlaces covalentes entre el polímero aglutinante y el agente de reticulación fenólico.

Ejemplos no limitantes de agentes de reticulación fenólicos de resol incluyen los productos DUREZ 33160 y 33162 (cada uno disponible de Durez Corporation, Addison, TX), los productos BAKELITE 6535 y 6470 (cada uno disponible de Hexion Specialty Chemicals GmbH), los productos PHENODUR PR 285 y PR 812 (cada uno disponible de CYTEC Surface Specialties, Smyrna, GA), y los productos SFC 112 y 142 (cada uno disponible de The SI Group, antiguamente Schenectady), y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, la composición de revestimiento incluye, en una base en sólidos total, al menos aproximadamente 5, más preferiblemente al menos aproximadamente 10, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 15 % en peso de agente de reticulación fenólico. Preferiblemente, parte o todo el agente de reticulación fenólico es agente de reticulación fenólico de resol.

Resinas de agente de reticulación amino (por ejemplo, aminoplastos) son típicamente los productos de condensación de aldehídos (por ejemplo, tales como formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído) con sustancias que contienen un grupo amino- o amino (por ejemplo, urea, melamina y benzoguanamina). Resinas de agente de reticulación adecuadas incluyen, por ejemplo, resinas a base de benzoguanamina-formaldehído, resinas a base de melamina-formaldehído (por ejemplo, hexametonimetil melamina), resinas a base de melamina eterificada-formaldehído, urea-formaldehído y mezclas de las mismas.

También pueden emplearse productos de condensación de otras aminas y amidas tales como, por ejemplo, condensados de aldehído de triazinas, diazinas, triazoles, guanadinas, guanaminas y melaminas sustituidas con alquilo y arilo. Algunos ejemplos de tales compuestos son N,N'-dimetil urea, benzourea, diciandimida, formaguanamina, acetoguanamina, glicoluril, amelin 2-cloro-4,6-diamino-1,3,5-triazina, 6-metil-2,4-diamino-1,3,5-triazina, 3,5-diaminotriazol, triaminopirimidina, 2-mercapto-4,6-diaminopirimidina, 3,4,6-tris(etilamino)-1,3,5-triazina, y similares. Aunque el aldehído empleado típicamente es formaldehído, otros productos de condensación similares pueden prepararse a partir de otros aldehídos, tales como acetaldehído, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído,

furfural, glioxal y similares, y mezclas de los mismos.

Resinas de reticulación amino disponibles de forma comercial adecuadas incluyen, por ejemplo, CYMEL 301, CYMEL 303, CYMEL 370, CYMEL 373, CYMEL 1125, CYMEL 1131, CYMEL 5010 y MAPRENAL MF 980 (todas disponibles de Cytec Industries Inc., West Patterson, NJ), y URAMEX BF 892 (disponible de DSM, Países Bajos).

5 Ejemplos no limitantes de agentes de reticulación isocianato bloqueados incluyen poliisocianatos bloqueados alifáticos y/o cicloalifáticos tales como HDI (hexametileno diisocianato), IPDI (isoforona diisocianato), TMXDI (bis[4-isocianatociclohexil]metano), H₁₂MDI (tetrametilen-m-xilideno diisocianato), TMI (isopropenildimetilo bencilisocianato) y dímeros o trímeros de los mismos. Agentes de bloqueo adecuados incluyen, por ejemplo, n-butanona oxima, ε-caprolactama, malonato de dietilo y aminas secundarias. Ejemplos no limitantes de agentes de reticulación de isocianato bloqueados adecuados incluyen VESTANAT B 1358 A, VESTANAT EP B 1186 A, VESTANA EP B 1299 SV (todos disponibles de Degussa Corp., Marl, Alemania); y DESMODUR VPLS 2078 y DESMODURBL 3175 (disponible de Bayer A.G., Leverkusen, Alemania). En algunas realizaciones, pueden usarse isocianatos bloqueados que tengan un Mn de al menos aproximadamente 300, más preferiblemente al menos aproximadamente 650, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 1.000.

15 Determinados revestimientos de poliéster convencionales se reticulan usando diluyentes reactivos tales como, por ejemplo, estireno. Composiciones de revestimiento preferidas de la invención están exentas, o al menos sustancialmente exentas, de tal agente de reticulación diluyente reactivo, que puede no ser adecuado para aplicaciones que estén en contacto con alimentos. Los agentes de reticulación preferidos tienen un Mn de al menos aproximadamente 500.

20 Otro ingrediente opcional preferido es un catalizador para aumentar la velocidad de curado y/o el grado de reticulación. Ejemplos no limitantes de catalizadores incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, ácidos fuertes (por ejemplo, ácido dodecibencenosulfónico (DDBSA), disponible como CYCAT 600 de Cytec, ácido metanosulfónico (MSA), ácido p-toluenosulfónico (pTSA), ácido dinonilnaftalenosulfónico (DNNDSA) y ácido triflico, compuestos de amonio cuaternario, compuestos de fósforo, compuestos de estaño y cinc, y combinaciones de los mismos. Ejemplos específicos incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, un haluro de tetraalquil amonio, un yoduro o acetato de tetraalquil o tetraaril fosfonio, octoato de estaño, octoato de cinc, trifeniilfosfina y catalizadores similares conocidos por los expertos en la técnica. Si se usa, un catalizador está presente preferiblemente en una cantidad de al menos 0,01 % en peso, y más preferiblemente al menos 0,1 % en peso, basado en el peso de material no volátil de la composición de revestimiento. Si se usa, un catalizador está presente preferiblemente en una cantidad no mayor de 3 % en peso, y más preferiblemente no mayor de 1 % en peso, basado en el peso de material no volátil de la composición de revestimiento.

En algunas realizaciones, el polímero con funcionalidad CI de la invención puede autorreticularse cuando se cura bajo condiciones de curado adecuadas. En la composición de revestimiento puede incluirse una cantidad eficaz de uno o más agentes de secado metálicos (con o sin agente de reticulación) para facilitar la formación de reticulaciones entre los grupos CI. Ejemplos no limitante de agentes de secado metálicos adecuados incluyen aluminio (Al), antimonio (Sb), bario (Ba), bismuto (Bi), calcio (Ca), cerio (Ce), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), iridio (Ir), hierro (Fe), plomo (Pb), lantano (La), litio (Li), manganeso (Mn), Neodimio (Nd), níquel (Ni), rodio (Rh), rutenio (Ru), paladio (Pd), potasio (K), osmio (Os), platino (Pt), sodio (Na), estroncio (Sr), estaño (Sn), titanio (Ti), vanadio (V), Ytrio (Y), cinc (Zn), circonio (Zr), o cualquier otro metal de las tierras raras o metal de transición adecuado, así como óxidos, sales (por ejemplo, sales de ácidos tales como octoatos, naftenatos, estearatos, neodecanoatos, etc.) o complejos de cualquiera de estos, y mezclas de los mismos.

Si se desea, las composiciones de revestimiento de la invención pueden incluir opcionalmente aditivos que no afecten de forma adversa la composición de revestimiento o un revestimiento curado resultante de la misma. Los aditivos opcionales están preferiblemente al menos sustancialmente exentos de compuestos de BPA y glicidil éter aromáticos móviles y/o unidos (por ejemplo, compuestos de BADGE, BFDGE y novolaca epoxidicos) y más preferiblemente están totalmente exentos de tales compuestos. Aditivos adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos que mejoren la capacidad de procesado y fabricación de la composición, potencien el aspecto estético de la composición, o mejoren una propiedad funcional o característica particular de la composición de revestimiento o la composición curada resultante de la misma, tal como la adhesión a un sustrato. Aditivos que pueden incluirse son vehículos, polímeros adicionales, emulsionantes, pigmentos, polvos o pastas metálicas, cargas, adyuvantes antimigración, antimicrobianos, diluyentes, agentes de curado, lubricantes, agentes de coalescencia, mojanter, biocidas, plastificantes, agentes de reticulación, antiespumantes, colorantes, ceras, antioxidante, agentes anticorrosión, agentes de control del flujo, agentes tixotrópicos, dispersantes, promotores de la adhesión, estabilizadores UV, agentes depuradores o combinaciones de los mismos. Cada ingrediente opcional puede estar incluido en una cantidad suficiente para servir a su propósito deseado, pero preferiblemente no en una cantidad tal que afecte de forma adversa a una composición de revestimiento o un revestimiento curado resultante de la misma.

Para preparar las composiciones de revestimiento de la invención puede usarse cualquier vehículo adecuado. Vehículos adecuados incluyen vehículos líquidos tales como disolventes orgánicos, agua y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el vehículo(s) líquido(s) están seleccionados para proporcionar una dispersión o solución del polímero con funcionalidad CI de la invención para su posterior formulación. Disolventes orgánicos adecuados

incluyen compuestos hidrocarbonados alifáticos (por ejemplo, alcoholes minerales, queroseno, nafta VM&P de alto punto de ignición y similares); compuestos hidrocarbonados alifáticos (por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, nafta disolvente 100, 150, 200 y similares); alcoholes (por ejemplo, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol y similares); cetonas (por ejemplo, acetona, 2-butanona, ciclohexanona, metil aril cetonas, etil aril cetonas, metil isoamil cetonas y similares); ésteres (por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo y similares); glicoles (por ejemplo, butil glicol): éteres de glicol (por ejemplo, monometil éter de etilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, monobutil éter de etilenglicol, monometil éter de propilenglicol, metoxipropanol y similares); ésteres de glicol (por ejemplo, acetato de butil glicol, acetato de metoxipropilo y similares); y mezclas de los mismos.

Si está presente, la cantidad de vehículo líquido incluida en la composición de revestimiento variará, por ejemplo, dependiendo del procedimiento de aplicación y la cantidad deseada de sólidos. Realizaciones preferidas de la composición de revestimiento incluyen al menos 30 % en peso de vehículo líquido, más típicamente al menos 45 % en peso de vehículo líquido. En tales realizaciones, la composición de revestimiento incluirá típicamente menos de 85 % en peso de vehículo líquido, más típicamente menos de 80 % en peso de vehículo líquido.

En algunas realizaciones, la composición de revestimiento es una composición de revestimiento con base de disolvente que incluye preferiblemente no más de una *cantidad mínima* (por ejemplo, 0 a 2 % en peso) de agua. En otras realizaciones, la composición de revestimiento puede incluir una cantidad sustancial de agua.

En algunas realizaciones, la composición de revestimiento de la invención es un barniz con base acuosa. Como ya se ha descrito, el polímero con funcionalidad CI de la invención puede incluir grupos que se dispersan en agua tales como grupos salinos. En algunas realizaciones, preferiblemente al menos aproximadamente 50 % en peso del sistema vehículo líquido es agua, más preferiblemente al menos aproximadamente 60 % en peso es agua, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 75 % en peso es agua. Determinadas realizaciones de revestimiento de la invención incluyen al menos aproximadamente 10 % en peso de agua, más preferiblemente al menos aproximadamente 20 % en peso de agua, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 40 % en peso de agua (En algunas realizaciones aproximadamente 50 % en peso o más de agua), basado en el peso total de la composición de revestimiento.

Las composiciones de revestimiento de la invención pueden prepararse por procedimientos convencionales de diversas formas. Por ejemplo, las composiciones de revestimiento pueden prepararse mezclando simplemente el polímero con funcionalidad CI, el agente de reticulación y cualquier otro ingrediente opcional, en cualquier orden deseado, con agitación suficiente. La mezcla resultante puede mezclarse hasta que todos los ingredientes de la composición están mezclados de forma sustancialmente homogénea. De forma alternativa, las composiciones de revestimiento pueden prepararse como una solución o dispersión líquida mezclando un líquido vehículo opcional, el polímero con funcionalidad CI, el agente de reticulación y cualquier otro ingrediente opcional, en cualquier orden deseado, con agitación suficiente. Puede añadirse una cantidad adicional de líquido vehículo a las composiciones de revestimiento para ajustar la cantidad de material no volátil en la composición de revestimiento hasta un nivel deseado.

La cantidad total de sólidos presente en las composiciones de revestimiento de la invención puede variar dependiendo de una diversidad de factores que incluyen, por ejemplo, el procedimiento de aplicación deseado. Las composiciones de revestimiento preferidas en la actualidad incluyen al menos aproximadamente 30, más preferiblemente al menos aproximadamente 35, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 40 % en peso de sólidos, basado en el peso total de la composición de revestimiento. En determinadas realizaciones preferidas, la composición de revestimiento incluye menos de aproximadamente 80, más preferiblemente menos de aproximadamente 70, e incluso más preferiblemente menos de aproximadamente 65 % en peso de sólidos, basado en el peso total de la composición de revestimiento. Los sólidos de la composición de revestimiento pueden salirse de los intervalos anteriores para determinados tipos de aplicaciones. Por ejemplo, para aplicaciones de pulverización interior de las composiciones de revestimiento, el % en peso de sólidos puede ser de tan solo aproximadamente 20 % en peso.

Los revestimientos curados de la invención se adhieren preferiblemente bien a metal (por ejemplo, acero, acero exento de estaño (TFS), hojalata, hojalata electrolítica (ETP), aluminio, etc.) y proporcionan elevados niveles de resistencia a la corrosión o degradación que puede estar causada por la exposición prolongada a productos tales como productos alimenticios o bebidas. Los revestimientos pueden aplicarse a cualquier superficie adecuada, incluyendo superficies internas de recipientes, superficies externas de recipientes, extremos de recipientes y combinaciones de los mismos.

La composición de revestimiento de la invención puede aplicarse a un sustrato usando cualquier procedimiento adecuado tal como revestimiento por pulverización, revestimiento con rodillo, revestimiento de bobinas, revestimiento en cortina, revestimiento por inmersión, revestimiento por menisco, revestimiento mediante un rodillo de revestimiento inferior, revestimiento con rasqueta, revestimiento con cuchilla, revestimiento por ranura, revestimiento por deslizamiento, y similares, así como otros tipos de revestimientos previamente establecidos. En una realización en la que el revestimiento se usa para revestir hojas o bobinas metálicas, el revestimiento puede aplicarse mediante revestimiento con rodillo.

La composición de revestimiento puede aplicarse sobre un sustrato antes de, o después de conformar el sustrato en un artículo. En algunas realizaciones, al menos una porción de un sustrato plano se reviste con una o más capas de la composición de revestimiento de la invención, que luego se cura antes de conformar el sustrato en el artículo (por ejemplo, mediante estampado, estirado o estirado-reestirado).

5 Después de aplicar la composición de revestimiento sobre un sustrato, la composición puede curarse usando una diversidad de procesos, que incluyen, por ejemplo, horneado en horno por procedimientos convencionales o por convección. El proceso de curado puede llevarse a cabo en etapas separadas o combinadas. Por ejemplo, el sustrato revestido puede secarse a temperatura ambiente para dejar la composición de revestimiento en un estado mayoritariamente no reticulado. El sustrato revestido puede calentarse a continuación para curar totalmente la
10 composición de revestimiento. En determinadas circunstancias, la composición de revestimiento puede secarse y curarse en una etapa. En realizaciones preferidas, la composición de revestimiento de la invención es una composición de revestimiento que puede curarse con calor.

El proceso de curado puede llevarse a cabo a cualquier temperatura adecuada, incluyendo, por ejemplo, temperaturas en el intervalo de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 250 °C. Si el sustrato a revestir es una bobina de metal, puede llevarse a cabo un curado de la composición de revestimiento aplicada, por ejemplo, sometiendo el metal revestido a un entorno de temperatura elevada de aproximadamente 210 °C a aproximadamente 232 °C durante un período de tiempo adecuado (por ejemplo, aproximadamente 15 a 30 segundos). Si el metal a revestir es una hoja de metal (por ejemplo, tal como la que se usa para elaborar latas de alimentos de tres partes), el curado de la composición de revestimiento aplicada puede llevarse a cabo, por ejemplo, sometiendo el metal revestido a un entorno de temperatura elevada de aproximadamente 190 °C a aproximadamente 210 °C durante un período de tiempo adecuado (por ejemplo, aproximadamente 8 a aproximadamente 12 minutos).

Las composiciones de revestimiento de la invención pueden ser útiles en una diversidad de aplicaciones de revestimiento. Como se ha descrito previamente, las composiciones de revestimiento son particularmente útiles como revestimientos adherentes sobre superficies interiores o exteriores de recipientes para envasado metálicos. Ejemplos no limitantes de tales artículos incluyen cierres (incluyendo, por ejemplo, superficies internas de tapas de rosca para recipientes para alimentos y bebidas); latas de embutición; latas de embutición profundas (incluyendo, por ejemplo, latas para alimentos embutidas y reembutidas en varias etapas); extremos de latas (incluyendo, por ejemplo, extremos de latas de apertura fácil); recipientes de aerosol monobloque; y recipientes industriales de uso
25 general, latas y extremos de latas.

Las composiciones de revestimiento preferidas de la invención son particularmente adecuadas para su uso sobre superficies interiores o exteriores de recipientes para alimentos o bebidas metálicos, incluyendo revestimientos en contacto con alimentos. Preferiblemente, los revestimientos curados pueden tratarse en autoclave cuando se emplean en aplicaciones de recipientes para alimentos y bebidas. Los revestimientos curados preferidos de la invención pueden soportar condiciones de temperatura elevada asociados frecuentemente con los procedimientos de tratamiento en autoclave u otros procedimientos de conservación o esterilización de alimentos o bebidas. Los revestimientos curados particularmente preferidos exhiben resistencia mejorada a tales condiciones mientras están en contacto con productos alimenticios o bebidas que exhiben una o más propiedades químicas agresivas (o corrosivas) bajo tales condiciones. Algunos ejemplos de tales productos alimenticios o bebidas agresivos incluyen productos cárnicos, productos lácteos, productos a base de frutas, bebidas energéticas y productos ácidos o acidificados.

La composición de revestimiento de la invención es particularmente adecuada para su uso como un revestimiento sobre una superficie interior de la pared lateral de una lata de alimentos de tres partes. La composición de revestimiento se aplica típicamente a una hoja de metal que luego se cura típicamente antes de fabricar la hoja revestida en la pared lateral de una lata de alimentos de tres partes.
45

A continuación se proporcionan algunas realizaciones no limitantes adicionales de la invención.

A. Una composición que comprende: un polímero (i) que tiene un grupo CI de estructura principal con un doble enlace carbono-carbono, situado entre átomos de un anillo, y (ii) que tiene un índice de yodo de al menos aproximadamente 10, más preferiblemente al menos aproximadamente 20, incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 35, y óptimamente al menos aproximadamente 50; y un agente de reticulación opcional.
50

B. Un artículo, que comprende: un sustrato metálico que tiene la composición de la Realización A aplicado sobre al menos una porción de una superficie principal del sustrato metálico.

C. Un procedimiento que comprende: proporcionar la composición de la Realización A, y aplicar la composición sobre al menos una porción de un sustrato metálico.
55

D. Cualquiera de las Realizaciones A-C, en las que uno o más grupos CI constituyen al menos aproximadamente 5 % en peso del polímero, más preferiblemente al menos aproximadamente 15 % en peso, e incluso más preferiblemente al menos 30 % en peso, basado en el peso total de monómeros con funcionalidad CI incluidos

en el polímero con respecto al peso total del polímero.

E. Cualquiera de las Realizaciones A-D, en las que el grupo CI comprende un grupo insaturado que es al menos bicíclico (por ejemplo, bicíclico, tricíclico o grupo policíclico de orden superior), y más preferiblemente bicíclico.

5 F. La composición, artículo o procedimiento de la Realización E, en la que el grupo bicíclico comprende una estructura representada por la expresión de nomenclatura biciclo[x.y.z]alqueno, donde: x es 2 o más, e y y z son cada uno al menos 1.

G. La composición, artículo o procedimiento de la Realización E, en la que el grupo bicíclico insaturado comprende biciclo[2.1.1]hexeno, biciclo[2.2.1]hepteno, biciclo[2.2.1]heptadieno, biciclo[2.2.2]octeno, biciclo[2.2.2]octadieno, o una mezcla de los mismos.

10 H. Cualquiera de las Realizaciones A-G, en las que el grupo CI está proporcionado por ácido nádico, anhídrido nádico, o una mezcla de los mismos.

I. Cualquiera de las Realizaciones A-E, en las que el grupo CI comprende un grupo de anillo con tensión insaturado.

J. Cualquiera de las Realizaciones A-I, en las que el grupo CI comprende al menos un hidrógeno alílico.

15 K. Cualquiera de las Realizaciones A-J, en las que el polímero tiene una estructura principal de polímero que incluye al menos un heteroátomo y, más preferiblemente, la estructura principal comprende una estructura principal que crece en etapas o de condensación.

20 L. Cualquiera de las Realizaciones A-K, en las que la estructura principal del polímero comprende una estructura principal de poliéster, una estructura principal de poliéter, una estructura principal de poliuretano o una estructura principal de copolímero de los mismos (por ejemplo, una estructura principal de poliéster-poliuretano, una estructura principal de poliéster-éter, etc.).

25 M. Cualquiera de las Realizaciones A-L, en las que el agente de reticulación comprende un agente de reticulación amino, un agente de reticulación basado en anhídrido, un agente de reticulación de isocianato bloqueado, un agente de reticulación fenólico, un agente de reticulación con funcionalidad epoxi o una mezcla de los mismos.

N. Cualquiera de las Realizaciones A-M, en las que la composición incluye al menos 5 % en peso, más preferiblemente al menos 10 % en peso, e incluso más preferiblemente al menos 15 % en peso, de sólidos totales en peso, del agente de reticulación.

30 O. Cualquiera de las Realizaciones A-N, en las que la composición incluye al menos 50 % en peso de polímero aglutinante, y más preferiblemente al menos 60 % en peso o al menos 70 % en peso.

P. Cualquiera de las Realizaciones A-O, en las que el agente de reticulación comprende un agente de reticulación fenólico de resol.

Q. Cualquiera de las Realizaciones A-P, en las que la composición comprende además un vehículo líquido.

35 R. Cualquiera de las Realizaciones A-Q, en las que la composición comprende una composición de revestimiento curada, más preferiblemente una composición de revestimiento reticulada.

S. La composición, artículo o procedimiento de la Realización R, en las que el agente de reticulación comprende un agente de reticulación fenólico de resol, que está unido covalentemente al polímero mediante un enlace que se origina de la reacción del grupo CI y el agente de reticulación fenólico.

40 T. Cualquiera de las Realizaciones B-S, en las que el sustrato metálico comprende un sustrato de lata para alimentos o bebidas metálico o una porción del mismo.

U. Cualquiera de las Realizaciones A-T, en las que el polímero comprende un polímero dispersable en agua, más preferiblemente un polímero dispersable en agua que tiene un número suficiente de grupos salinos para formar una solución o dispersión acuosa estable.

45 V. Cualquiera de las Realizaciones A-T, en las que la composición comprende una composición basada en disolvente.

W. Cualquiera de las Realizaciones A-V, en las que el polímero comprende un polímero aglutinante de poliéster (preferiblemente presente en la composición de revestimiento, basado en los sólidos de revestimiento totales, en una cantidad de 50-95 % en peso) y el agente de reticulación comprende un agente de reticulación fenólico, más preferiblemente un agente de reticulación fenólico de resol.

50

Procedimientos de prueba

A no ser que se indique lo contrario, en los Ejemplos siguientes se usaron los siguientes procedimientos de prueba.

A. Prueba de resistencia a disolvente

5 El grado de "curso" o reticulación de un revestimiento se mide como una resistencia a disolvente, tal como metil etil cetona (MEK) o alcohol isopropílico (IPA). Esta prueba se realiza como se describe en la norma ASTM D5402-93. Se expresa el número de frotamientos dobles (es decir, un movimiento hacia adelante y hacia atrás). Preferiblemente, la resistencia al disolvente MEK es al menos de 30 frotamientos dobles.

B. Prueba de adhesión

10 La prueba de adhesión se realizó para valorar si las composiciones de revestimiento se adhieren al sustrato revestido. La Prueba de adhesión se realizó según la norma ASTM D3359-Procedimiento de prueba B, usando cinta adhesiva SCOTCH 610, disponible de 3M Company of Saint Paul, Minnesota. La adhesión se puntúa generalmente en una escala de 0-10 donde una puntuación de "10" indica que no se produjeron fallos de adhesión, una puntuación de "9" indica que el 90 % del revestimiento permanece adherido, una puntuación de "8" indica que el 80 % del revestimiento permanece adherido, y así sucesivamente. En el presente documento se considera que un
15 revestimiento satisface la Prueba de adhesión sin exhibe una puntuación de adhesión de al menos 8.

C. Prueba de resistencia a la opacidad

La resistencia a la opacidad mide la capacidad de un revestimiento de resistir el ataque por diversas soluciones. Típicamente, la opacidad se mide por la cantidad de agua absorbida en una película de revestimiento. Cuando la película absorbe agua, generalmente se vuelve turbia o se ve blanca. La opacidad se midió visualmente usando una
20 escala de 0-9, donde una puntuación de "10" indica ausencia de opacidad, una puntuación de "5" indica ligero blanqueamiento de la película, y una puntuación de "0" indica un blanqueamiento notable de la película.

D. Pasteurización de agua (también denominada Autoclave de agua)

25 El autoclave de agua es una medida de la integridad del revestimiento del sustrato revestido después de exposición a calor y presión con un líquido tal como agua. El rendimiento en autoclave de agua no se requiere necesariamente para todos los revestimientos para alimentos y bebidas, pero es deseable para algunos tipos de productos que son envasados en condiciones de tratamiento en autoclave. La prueba se realiza sometiendo el sustrato a calor que varía de 105-130 °C y presión de 103,4 kPa (15 psi ~1,05 kg/cm²) durante un período de 15 a 90 minutos. Se probó a continuación la adhesión y la opacidad del sustrato revestido como se ha descrito antes.

E. Índice de yodo

30 Se prepara una Solución de almidón disolviendo 5 gramos de almidón soluble con 100 mililitros (ml) de agua desionizada (DI). Añadir 400 ml de agua DI en ebullición, agitar hasta transparencia y dejar enfriar. Esta solución no se guardará más de unos pocos días y se preparará reciente cuando se necesite. Preparar Solución de yoduro de potasio disolviendo 150 gramos de yoduro de potasio en 1000 ml de agua DI.

35 Se pesará una pequeña porción de la muestra a probar por diferencia en un matraz de Erlenmeyer de yodo, siendo la cantidad de muestra tomada tal que se absorberá de 10 a 30 % de una solución de yodo (Solución de monocloruro de yodo Wijs - Fisher Scientific Co. N.º Cat. SI106-4). Se añaden con pipeta 20 ml de cloroformo en cada matraz de muestra. Se tapan los matraces, se añade una barra de agitación de Teflón y se agita hasta que se disuelven las muestras. Se preparan dos matraces para los blancos añadiendo con pipeta 20 ml de cloroformo en matraces separados. Se añaden con pipeta en cada matraz (2 matraces para cada muestra y 2 matraces para los
40 blancos) 25 ml de la solución de yodo.

Se tapan los matraces, se agita durante 30 segundos, luego se deja reposar con removido ocasional durante 30 minutos en un lugar oscuro a temperatura ambiente. Al finalizar el tiempo de reposo, se añaden con pipeta 20 ml de solución de yoduro de potasio y 80 ml de agua DI, se tapa y agita. Se añaden 2 ml de la solución de almidón e inmediatamente se valora con tiosulfato de sodio 0,1 N (Fisher Scientific N.º. Cat. SS368-1).

45 Se calcula el índice de yodo como la diferencia en el volumen medio (en mililitros) de tiosulfato de sodio 0,1 N requerido para el blanco menos el volumen medio (en mililitros) requerido para la muestra, multiplicada por 1,269 y dividida por el peso de la muestra en gramos.

50 El índice de yodo se calcula usando la siguiente ecuación: [(Volumen medio del blanco - Volumen medio de la muestra) x 1,269] / [Peso de la muestra en gramos]. El índice de yodo se expresa como centigramos de yodo absorbido por 1 gramo de material.

Los valores de índice de yodo proporcionados en la Sección de ejemplos se determinaron usando esta metodología.

Ejemplos

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos. Se sobreentiende que los ejemplos, materiales, cantidades y procedimientos particulares son únicamente para interpretar de modo amplio conforme al ámbito y espíritu de las invenciones tal como se exponen en la presente memoria. A no ser que se indique de otro modo, todas las partes y porcentajes están en peso y todos los pesos moleculares son peso molecular promedio en peso. A no ser que se indique de otro modo, todos los productos químicos usados están disponibles de forma comercial de, por ejemplo, Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri.

Ejemplo 1: Poliésteres con funcionalidad Cl

Experimento 1: Poliéster que contiene anhídrido náutico

Se cargaron ciclohexano 1,4-dimetanol (124,1 g de una solución al 90% en agua), 2-metil-1,3-propanodiol (64,6 g), ácido tereftálico (42,3 g), ácido isoftálico (84,4 g) y óxido de dibutilestaño (0,40 g) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 1 litro provisto con un agitador mecánico, un termopar, una columna de relleno (con una trampa de Dean-Stark en cabeza y un condensador), y un tapón para futuras adiciones. Se calentaron lentamente los contenidos del matraz (de modo que la temperatura del destilado no superó 100 °C) hasta 230 °C, y se mantuvo hasta que el índice de ácido cayó hasta 0,4 mg KOH/g de resina. A continuación, la temperatura se redujo hasta 180 °C, y se añadieron al matraz ácido ciclohexano 1,4-dicarboxílico (63,3 g) y anhídrido náutico (50,2 g). La temperatura se elevó hasta 220 °C y se mantuvo hasta que la resina se aclaró. La temperatura cayó hasta 180 °C, se añadió al matraz xileno (19,5 g), se retiró la columna de relleno, y se llenó con antelación la trampa con xileno en la preparación de un azeótropo por reflujo. Se retornó la temperatura a continuación hasta 220 °C (o la que esté limitada por el reflujo) y se mantuvo hasta que el índice de ácido cayó por debajo de 5 mg KOH/g de resina. En este punto, la resina se enfrió hasta 170 °C y se cortó hasta 50 % en sólidos con disolvente AROMATIC 150 (166,8 g) y ciclohexanona (166,8 g). Una vez uniforme, la resina se enfrió totalmente y se descargó.

Experimento 2: Poliéster que contiene anhídrido náutico y dianhídrido piromelítico (PMDA)

Se cargaron ciclohexano 1,4-dimetanol (626,2 g de una solución al 90% en agua), 2-metil-1,3-propanodiol (325,8 g), ácido tereftálico (158,1 g), ácido isoftálico (315,8 g) y óxido de dibutilestaño (1,9 g) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 5 litros provisto con un agitador mecánico, un termopar, una columna de relleno (con una trampa de Dean-Stark en cabeza y un condensador), y un tapón para futuras adiciones. Se calentaron lentamente los contenidos del matraz (de modo que la temperatura del destilado no superó 100 °C) hasta 232 °C bajo una atmósfera de nitrógeno, y se mantuvo hasta que el índice de ácido cayó hasta 1,0 mg KOH/g de resina. A continuación, la temperatura se redujo hasta 170 °C, y se añadió al matraz anhídrido náutico (585,0 g). Después de un mantenimiento de 1 hora a 170 °C, se añadió al matraz xileno (154,9 g), se retiró la columna de relleno, y se llenó con antelación la trampa con xileno en la preparación de un azeótropo por reflujo. La temperatura se elevó a continuación hasta 220 °C (o la que esté limitada por el reflujo) y se mantuvo hasta que el índice de ácido cayó por debajo de 2 mg KOH/g de resina. En este punto, la resina se enfrió hasta 170 °C y se cortó hasta 60 % en sólidos con ciclohexanona (1032,5 g). La resina resultante se agitó hasta uniformidad y se transfirieron 2697,0 gramos a un matraz de 5 litros provisto con un agitador mecánico, un termopar, un condensador y un tapón para extracción de muestras o adiciones. Se añadió al matraz dianhídrido piromelítico (86,9 g) y los contenidos se calentaron hasta 120 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de un mantenimiento de 4 horas a 120 °C, se añadieron ciclohexanona (222,0 g) y disolvente AROMATIC 150 (1149,0 g) para alcanzar una solución con un 41 % en sólidos, y la resina se enfrió hasta temperatura ambiente. La resina resultante tenía un índice de ácido de 30,2 mg de KOH/g de resina y un índice de hidroxilo de 26,4 mg KOH/g de resina.

Experimento 3: Poliéster con base acuosa que contiene anhídrido náutico y PMDA

Se cargaron ciclohexano 1,4-dimetanol (1284,4 g de una solución al 90% en agua), 2-metil-1,3-propanodiol (668,0 g), ácido tereftálico (324,0), ácido isoftálico (648,0 g) y óxido de dibutilestaño (2,5 g) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 5 litros provisto con un agitador mecánico, un termopar, una columna de relleno (con una trampa de Dean-Stark en cabeza y un condensador) y un tapón para futuras adiciones. Se calentaron lentamente los contenidos del matraz (de modo que la temperatura del destilado no superó 100 °C) hasta 232 °C bajo una atmósfera de nitrógeno, y se mantuvo hasta que el índice de ácido cayó hasta 0,6 mg KOH/g de resina. A continuación, la temperatura se redujo hasta 170 °C y se añadió al matraz anhídrido náutico (1200,0 g). Después de un mantenimiento de 1 hora a 170 °C, se añadió al matraz xileno (254,0 g), se retiró la columna de relleno y se llenó con antelación la trampa con xileno en la preparación de un azeótropo por reflujo. La temperatura se elevó a continuación hasta 220 °C (o la que esté limitada por el reflujo) y se mantuvo hasta que el índice de ácido cayó por debajo de 2 mg de KOH/g de resina. En este punto, la resina se enfrió hasta 170 °C y se cortó hasta 81 % en sólidos con ciclohexanona (659,0 g). La resina resultante se agitó hasta uniformidad y se transfirieron 2175,0 gramos a un matraz de 5 litros provisto con un agitador mecánico, un termopar, un condensador y un tapón para extracción de muestras o adiciones. Se añadió al matraz dianhídrido piromelítico (117,6 g) y los contenidos se calentaron hasta 120 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de un mantenimiento de 4 horas a 120 °C, se añadieron butanol (405,0 g) y butil cellosolve (405,0 g) para alcanzar una solución con un 58 % en sólidos y la resina se enfrió hasta temperatura ambiente. La resina resultante tenía un índice de ácido de 23,6 mg KOH/g de resina. Se combinaron

384,9 gramos de la solución resultante con dimetiletanolamina (6,7 g) y se calentó hasta 60 °C en un matraz de fondo redondo de 1 litro bajo agitación mecánica. Se añadió al matraz agua DI (248,4 g) durante 30 minutos (dando lugar a un 35 % en sólidos) mientras que la temperatura del lote se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Ejemplo 2: Composiciones de revestimiento

5 Experimento 1

Se preparó una composición de revestimiento con base de disolvente que incluída, tomando como base los sólidos de revestimiento totales, 75 % en peso de la resina de poliéster del Ejemplo 1, Experimento 1 y 25 % en peso de agente de reticulación fenólico de resol GPRI 7590 (Georgia-Pacific). La composición de revestimiento tenía aproximadamente un 40 % en peso de sólidos.

10 Experimento 2

Se preparó una composición de revestimiento con base de disolvente que incluída, tomando como base los sólidos de revestimiento totales, 75 % en peso de la resina de poliéster del Ejemplo 1, Experimento 2 y 25 % en peso de agente de reticulación fenólico de resol GPRI 7590 (Georgia-Pacific). La composición de revestimiento tenía aproximadamente un 40 % en peso de sólidos.

15 Experimento comparativo 3

Como control se proporcionó una composición de revestimiento con base epoxídica y con base de disolvente que incluye un agente de reticulación fenólico.

Ejemplo 3: Composiciones de revestimiento curadas

20 Las composiciones de revestimiento del Ejemplo 2 se aplicaron a sustrato metálico y se curaron para formar revestimientos curados. Los resultados de las pruebas de rendimiento del revestimiento sobre los revestimientos curados se proporcionan a continuación en la Tablas 1 y 2.

Tabla 1: Propiedades de autoclave y fabricación

Composición de revestimiento	Ejemplo 2, Experimento comparativo 3	Ejemplo 2, Experimento 1	Ejemplo 2, Experimento 2
Adhesión	10	10	10
Resistencia a MEK (doble frotamiento)	35	> 100	> 100
Autoclave de agua ¹			
Opacidad (L/V)	10 / 10	10 / 10	10 / 10
Adhesión (L/V)	10 / 10	10 / 10	10 / 10
Extremo de lata sanitaria tamaño 202			
Agrietamiento	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Exposición del metal (milli-Amps) ²	6,4	2,8	7,4
Corrosión por CuSO ₄ ³	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Extremo de lata sanitaria tamaño 202			
Agrietamiento	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Exposición del metal (ma) ²	11,2	6,2	13,5
Corrosión por CuSO ₄ ³	Ninguna	Ninguna	Ninguna

ES 2 595 990 T3

Horneado: 10 minutos a una temperatura de metal máxima de 204 °C (400 °F) (PMT) en un horno de caja con tiro forzado alimentado con gas
 Sustrato 0,25 75#-ETP
 Peso de revestimiento: 4,5 - 5,0 msi (miligramos por pulgada cuadrada); equivalente métrico es 7 - 7,8 gramos por metro cuadrado
 Escala de puntuación: 0 - 10: 10 = Sin fallo
¹60 minutos a 121 °C (250 °F) y 103,4 kPa (15 psi (~1,05 kg/cm²)) en agua destilada según el Procedimiento de prueba D; L/V = Fase Líquido / Vapor
²Electrolito- NaCl al 1 %; Media de 4 extremos
³Extremos sumergidos durante 10 minutos en solución de CuSO₄/HCl.

Tabla 2: Resistencia a la corrosión

	ETP			TFS		
	Ejemplo 2, Experimento comparativo 3	Ejemplo 2, Experimento 1	Ejemplo 2, Experimento 2	Ejemplo 2, Experimento comparativo 3	Ejemplo 2, Experimento 1	Ejemplo 2, Experimento 2
Solución de sal al 2 % / ácido acético al 3 %						
Adhesión / Opacidad	10 / 10	10 / 9	9 / 10	8 / 5	8/8	8/7
Corrosión	9	9	9	4	5	6
Solución de ácido láctico al 1 %						
Adhesión / Opacidad	9 / 8	9 / 10	9 / 10	7 / 4	8 / 9	7 / 10
Corrosión	8	8	9	4	5	7
Solución de sal al 2 %						
Adhesión / Opacidad	5 / 10	10 / 10	5 / 7	6 / 10	9 / 10	4 / 8
Corrosión	9	10	9	9	10	9

La prueba se llevó a cabo usando extremos de latas sanitarias tamaño 202; Los extremos se sumergen en solución especificada y se someten a autoclave 60 minutos a 121 °C (250 °F) y 103,4 kPa (15 psi (~ 1,05 kg/cm²)).
 Horneado: 10 minutos a 400 °F (204 °C) PMT en un horno de caja con tiro forzado alimentado con gas
 Sustratos: 0,25 75# ETP y 75# TFS
 Peso de revestimiento: 4,5 - 5,0 msi (miligramos por pulgada cuadrada); equivalente métrico es 7 - 7,8 gramos por metro cuadrado
 Escala de puntuación: 0 - 10: 10 = Sin fallo

Ejemplo 4: Poliuretano con funcionalidad Cl

- 5 Se añadieron a un matraz de reacción de vidrio equipado con un agitador, entrada de nitrógeno y condensador de reflujo ciclohexano dimetanol (1449,7 g de una solución al 90% en agua), MP Diol (es decir, metilpropanodiol) (722,5 g), ácido tereftálico (293,3 g), ácido isoftálico (578 g), anhídrido maleico (808,4 g), óxido de dibutil estaño (4,2 g) (producto FASTCAT 4201) y xileno (187 g). El condensador se dotó además de un frasco de Dean-Stark para capturar y cuantificar el agua generada durante la reacción. El reactor se ajustó para 230 °C. Después de
- 10 aproximadamente 5 horas, el índice de ácido del polímero de poliéster resultante era de aproximadamente 0,5 mg de KOH/g de resina. La temperatura del reactor se redujo hasta aproximadamente 160 °C, momento en el cual se añadió dicitlopentadieno ("DCPD") (546,4 g). El reactor se mantuvo otras 6 horas más a 160 °C para completar la reacción de Diels-Alder entre la insaturación de maleico y el DCPD. Se cree que la estructura resultante se asemeja a la del material preparado a partir de anhídrido náxico. La composición de polímero de poliéster modificado
- 15 resultante tenía un 84 % en sólidos y tenía un índice de ácido de 1,4 mg KOH/g de resina y un índice de OH de 56,6 mg KOH/g de resina.

5 Se añadió la composición de poliéster modificada (1044,3 g) a un nuevo matraz de reacción (misma configuración que la descrita antes) junto con isoforona diisocianato ("IPDI") (247,3 g) y ácido dimetilol propiónico (74,6 g). La temperatura del matraz se mantuvo a aproximadamente 100 °C y se continuó la reacción durante 6 horas, punto en el cual se añadieron al matraz butanol (307 g), butil cellosolve (307 g) y ciclohexanona (1587 g). La composición de polímero de poliéster-uretano resultante tenía un 24 % en sólidos y tenía un índice de ácido de 26,5 mg KOH/g de resina.

Ejemplo 5: Composición de revestimiento

10 Se combinó la composición de polímero de poliéster-uretano del Ejemplo 4 (100 g) con una resina reticulante fenólica de resol (7,5 g). La formulación de revestimiento resultante tenía una proporción, en una base en peso, de 80 % de polímero de poliéster-uretano y 20 % de resina fenólica.

Ejemplo 6: Composición de revestimiento curada

15 Se aplicó una muestra de la composición de revestimiento del Ejemplo 5 sobre ETP disponible de forma comercial y TFS de acero exento de extraño usando una varilla de alambre enrollado. Las muestras de acero revestido se hornearon aproximadamente 12 minutos en un horno a 204 °C (402 °F) para secar y curar el revestimiento. Una vez secado y curado, se determinó que el peso de película era de aproximadamente 4,5 a 5,0 mg de revestimiento por pulgada cuadrada de sustrato revestido (equivalente métrico es 7-7,8 gramos por metro cuadrado). Se aprecia que la apariencia del revestimiento era lisa y brillante y tenía un matiz dorado. Las muestras de este sustrato revestido se fabricaron en extremos de latas para alimentos, con la composición de revestimiento del Ejemplo 5 orientada como el revestimiento interno. Además, se prepararon un conjunto análogo de extremos de lata para alimentos control a partir de acero estañado y no estañado revestido con un sistema de revestimiento a base de epoxi convencional que se usa en la actualidad de forma comercial como un revestimiento con alta resistencia a la corrosión para el interior de cuerpos y extremos de latas para alimentos. Las muestras de los extremos control y experimentales se sometieron entonces a una diversidad de pruebas de propiedades del revestimiento para evaluar la idoneidad de los revestimientos para su uso como revestimiento en contacto con alimentos para latas de bebidas y alimentos. La composición de revestimiento curada del Ejemplo sobre sustrato ETP exhibió buenas propiedades de revestimiento (por ejemplo, adhesión, resistencia a la opacidad, resistencia a la tinción y resistencia a la corrosión comparables a las del control comercial). La composición de revestimiento curada del Ejemplo 6 sobre sustrato TFS también exhibió buenas propiedades de revestimiento, aunque no tan buenas como sobre sustrato ETP (por ejemplo, la adhesión y resistencia a la corrosión no fueron tan buenas).

30

REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende:
- un sustrato metálico de un recipiente para alimentos o bebidas o una porción del mismo; y
- un revestimiento aplicado sobre al menos una porción de una superficie principal del sustrato metálico,
- 5 en el que el revestimiento está formado a partir de una composición de revestimiento que comprende:
- un polímero aglutinante que tiene:
- uno o más grupos cicloalifáticos insaturados de estructura principal con un doble enlace situado entre átomos de carbono de un anillo, donde el grupo cicloalifático insaturado comprende un grupo insaturado que es al menos bicíclico, y
- 10 un índice de yodo de al menos 10, determinado por el Procedimiento de Prueba E "Índice de yodo"; y
- un agente de reticulación fenólico de resol.
2. El artículo de la reivindicación 1, en el que el uno o más grupos cicloalifáticos insaturados constituyen al menos aproximadamente 5 por ciento en peso del polímero aglutinante, basado en el porcentaje en peso de monómero funcional cicloalifático insaturado incluido en el polímero aglutinante con respecto al peso total del polímero.
- 15 3. El artículo de la reivindicación 1, en el que el grupo al menos bicíclico incluye 5 a 30 átomos de carbono y puede incluir uno o más heteroátomos en lugar de uno o más de los átomos de carbono antes citados.
4. El artículo de la reivindicación 3, en el que el grupo al menos bicíclico comprende una estructura representada por la expresión de nomenclatura:
- biciclo[x.y.z]alqueno;
- 20 en la que:
- x es 2 o más,
- y y z son cada uno al menos 1, y
- el término "alqueno" denota que el grupo bicíclico incluye uno o más dobles enlaces carbono-carbono.
5. El artículo de la reivindicación 4, en el que el grupo al menos bicíclico es un grupo bicíclico.
- 25 6. El artículo de la reivindicación 4, en el que el grupo al menos bicíclico comprende biciclo[2.1.1]hexeno, biciclo[2.2.1]hepteno, biciclo[2.2.1]heptadieno, biciclo[2.2.2]octeno, biciclo[2.2.2]octadieno, o una combinación de los mismos.
7. El artículo de la reivindicación 1, en el que el grupo cicloalifático insaturado está proporcionado por ácido náutico, anhídrido náutico, ácido metil-náutico, anhídrido metil-náutico o una mezcla de los mismos.
- 30 8. El artículo de la reivindicación 1, en el que la estructura principal del polímero está formada mediante un procedimiento de polimerización de crecimiento por etapas, preferiblemente un procedimiento de polimerización por condensación.
9. El artículo de la reivindicación 1, en el que el polímero aglutinante tiene una estructura principal de polímero que incluye la menos un heteroátomo.
- 35 10. El artículo de la reivindicación 9, en el que la estructura principal comprende una estructura principal de poliéster, una estructura principal de poliéter, una estructura principal de poliuretano o una estructura principal de copolímeros de los mismos.
11. El artículo de la reivindicación 10, en el que la estructura principal comprende una estructura principal de poliéster.
- 40 12. El artículo de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento comprende además un agente de reticulación amino, un agente de reticulación de isocianato bloqueado, un agente de reticulación fenólico de no resol, o una mezcla de los mismos.
13. El artículo de la reivindicación 1, en el que la composición, basada en el peso no volátil en la composición de revestimiento, incluye de 5 a 50 por ciento en peso de uno o más agentes de reticulación.
- 45 14. El artículo de la reivindicación 1, que comprende además un vehículo líquido.

15. El artículo de la reivindicación 1, en el que el revestimiento comprende un revestimiento curado.
16. El artículo de la reivindicación 15, en el que el agente de reticulación fenólico de resol está unido covalentemente al polímero aglutinante mediante un enlace covalente que se origina de la reacción del grupo cicloalifático insaturado y el agente de reticulación fenólico de resol.
- 5 17. El artículo de la reivindicación 1, en el que el artículo comprende una lata para alimentos o bebidas o una porción de la misma y el revestimiento es aplicado a una superficie interna.
18. Una composición de revestimiento que comprende:
- un polímero aglutinante de poliéster que tiene:
- 10 al menos un grupo cicloalifático insaturado de estructura principal divalente que está conectado en cada extremo con otra porción de la estructura principal mediante un enlace de crecimiento por etapas, preferiblemente un enlace éster, en el que el grupo cicloalifático insaturado es al menos bicíclico con un doble enlace situado entre átomos de carbono de un anillo, y
- un índice de yodo de al menos 10, determinado por el Procedimiento de Prueba E "Índice de yodo"; y
- un agente de reticulación fenólico de resol.
- 15 19. Un procedimiento que comprende:
- proporcionar una composición de revestimiento como se define en la reivindicación 1 o 18; y
- aplicar la composición de revestimiento sobre un sustrato metálico antes de, o después de, formar el sustrato metálico en una lata para alimentos o bebidas o una porción de la misma.
- 20 20. El artículo de la reivindicación 1, en el que el grupo insaturado que es al menos bicíclico es un grupo tricíclico o policíclico de orden superior.