

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 949**

51 Int. Cl.:

C09D 175/06 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08L 61/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2009 PCT/US2009/065848**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.06.2010 WO10062928**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2009 E 09764146 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2370490**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento que comprenden un polímero de poliéster**

30 Prioridad:

26.11.2008 US 118224 P

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

16.11.2018

73 Titular/es:

**SWIMC LLC (100.0%)
101 West Prospect Avenue
Cleveland, Ohio 44115, US**

72 Inventor/es:

**DOREAU, NICOLAS;
PROUVOST, BENOIT;
SKILLMAN, CHARLES;
STENSON, PAUL y
SHARE PAUL, E.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 689 949 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

Composiciones de recubrimiento que comprenden un polímero de poliéster

5 **CAMPO TÉCNICO**

Esta invención se refiere a una composición de recubrimiento para su uso como un recubrimiento de envase en contacto con los alimentos y un contenedor de alimentos o bebidas que tiene un recubrimiento en contacto con los alimentos formado a partir de la composición de recubrimiento.

10 **ANTECEDENTES**

La aplicación de recubrimientos a metales para retardar o inhibir la corrosión está bien establecida. Esto es en particular cierto en el área de latas de metal para alimentos y bebidas. Los recubrimientos se aplican de manera típica al interior de tales contenedores para evitar que el contenido entre en contacto con el metal del contenedor. El contacto entre el metal y el producto envasado puede conducir a la corrosión del contenedor de metal, lo cual puede contaminar el producto envasado. Esto es en particular cierto cuando los contenidos del contenedor son químicamente agresivos en su naturaleza. Los recubrimientos de protección también se aplican al interior de contenedores de alimentos y bebidas para prevenir la corrosión en el espacio superior del contenedor entre la línea de llenado del producto alimenticio y la tapa del contenedor, que es en particular problemática con productos alimenticios de alto contenido de sal.

20 Los recubrimientos de envasado con preferencia deben ser capaces de aplicación de alta velocidad al sustrato y proporcionar el equilibrio necesario de propiedades cuando se endurecen para funcionar en este uso final exigente. Por ejemplo, el recubrimiento debe ser seguro para contacto con los alimentos, no afectar de manera adversa el sabor del producto alimenticio o bebida envasada, tener una excelente adhesión al sustrato, exhibir una flexibilidad adecuada, resistir las tinciones y otros defectos de recubrimiento tales como "estallido", "despigmentado" y/o "ampollado", y resistir la degradación durante largos periodos de tiempo, incluso cuando se exponen a ambientes hostiles. En adición, un recubrimiento para un contenedor de alimentos o bebidas por lo general debe ser capaz de mantener la integridad de película adecuada durante la fabricación de contenedores y ser capaz de soportar las condiciones de procesamiento que el contenedor pueda ser sometido a durante el envasado del producto. Dados los problemas mencionados, por lo general se entiende en la técnica del envasado que las composiciones utilizadas en otras aplicaciones (tales como, por ejemplo, recubrimientos de automóvil) son más a menudo incapaces de cumplir el equilibrio de las propiedades de recubrimiento estrictas requeridas para recubrimientos de envasado en contacto con los alimentos. Por otra parte, no existe un método confiable para predecir si una clase particular de recubrimientos pasará todos estos requisitos estrictos.

35 Como resultado de numerosos experimentos y pruebas de campo, diversos recubrimientos han encontrado uso como recubrimientos protectores interiores para contenedores de alimentos o bebidas. Tales recubrimientos incluyen recubrimientos a base de epoxi y recubrimientos a base de cloruro de polivinilo. Sin embargo, cada uno de estos tipos de recubrimiento tiene inconvenientes. Por ejemplo, el reciclaje de materiales que contienen cloruro de polivinilo o polímeros de vinilo que contienen haluros relacionados puede ser problemático. También hay un deseo de algunos para reducir o eliminar ciertos compuestos epoxi utilizados para formular recubrimientos epoxi en contacto con los alimentos.

45 Para hacer frente a los inconvenientes mencionados con anterioridad, la industria de los recubrimientos de envasado ha buscado recubrimientos a base de sistemas de agentes aglutinantes alternativos, tales como sistemas de resina de poliéster. Sin embargo, la formulación de recubrimientos a base de poliéster que exhiban el equilibrio necesario de características de recubrimiento (por ejemplo, la flexibilidad, la adhesión, la resistencia a la corrosión, la estabilidad y la resistencia al agrietamiento) ha sido problemática. Por ejemplo, ha habido un equilibrio entre la resistencia a la corrosión y las propiedades de fabricación para tales recubrimientos. Los recubrimientos a base de poliéster adecuados para el contacto con los alimentos que han mostrado tanto buenas propiedades de fabricación como una ausencia de agrietamiento en placas envejecidas tendían a ser demasiado blandos y a exhibir una resistencia a la corrosión inadecuada. A la inversa, los recubrimientos a base de poliéster adecuados para el contacto con los alimentos que han exhibido una buena resistencia a la corrosión de manera típica han exhibido una escasa flexibilidad y un agrietamiento inadecuado cuando se fabrican.

55 Por lo tanto, hay una necesidad continua de composiciones de recubrimiento mejoradas.

60 El documento WO-A-03/068415 describe un método de recubrimiento de un contenedor de envasado, que comprende los pasos del suministro de una composición de recubrimiento que tiene un polímero de poliéster-poliuretano reticulable con por lo menos dos sitios de carbamato; y un agente de reticulación; el recubrimiento de la composición sobre un sustrato por lo general plano; el curado de la composición; y la formación del sustrato en un contenedor o una porción de un contenedor.

65 El documento US-B-6.555.613 describe un poliuretano reactivo que comprende el producto de reacción de: por lo menos un poliéster; por lo menos uno de por lo menos un poliol, por lo menos una poliamina, y por lo menos una alcanolamina; por lo menos un compuesto que comprende por lo menos un grupo funcional capaz de formar aniones

y por lo menos un grupo funcional reactivo con isocianato; por lo menos uno de por lo menos un poliisocianato específico y por lo menos un aducto de poliisocianato específico; por lo menos un agente de bloqueo para los grupos isocianato; y por lo menos un agente de neutralización para la estabilización aniónica en un medio acuoso que comprende por lo menos uno de una base orgánica y una base inorgánica.

5

COMPENDIO

Lo descrito en la presente memoria es un polímero adecuado para su uso en aplicaciones de recubrimiento. El polímero incluye una cadena principal, con preferencia una cadena principal de poliéster, y uno o más grupos colgantes unidos a la cadena principal. Uno o más grupos terminales o colgantes reactivos con isocianato con preferencia se unen a la cadena principal, tal como un grupo amida, un grupo amino, un grupo carboxílico, un grupo hidroxilo, un grupo fenol, un grupo tiol, un grupo urea, o una combinación de los mismos. En una forma de realización actualmente preferida, la cadena principal del polímero es terminada en hidroxilo. El polímero con preferencia incluye por lo menos un grupo isocianato bloqueado "desbloqueable" (de aquí en adelante como un "grupo isocianato desbloqueable"), con lo que el grupo isocianato bloqueados se desbloquea bajo condiciones de curado adecuadas, en está disponible para la reacción con un grupo reactivo con isocianato. El polímero puede incluir de manera opcional uno o más enlaces dobles carbono-carbono alifáticos, que incluyen, por ejemplo, uno o más grupos bicíclicos insaturados.

10

15

20

25

En la presente memoria también se describe un método para la fabricación de un polímero adecuado para su uso, por ejemplo, como un polímero que forma de película en aplicaciones de recubrimiento. En una forma de realización, el método incluye el suministro de reactivos que incluyen (i) un poliisocianato parcialmente bloqueado, que con preferencia tiene, en promedio, de 1,5 a 2,5 grupos isocianato libres; y (ii) un oligómero o polímero de poliéster que tiene grupos reactivos con isocianato terminales, grupos hidroxilo con preferencia terminales. La proporción de los grupos isocianato libres en el punto (i) a grupos reactivos con isocianato terminales en el punto (ii) con preferencia es menor que 1:1. Los reactivos se hacen reaccionar para formar un polímero de poliéster que tiene por lo menos un grupo isocianato bloqueado colgante que con preferencia es desbloqueable bajo condiciones de curado de película adecuadas.

30

35

En un aspecto, la invención proporciona una composición de recubrimiento que incluye un polímero. La composición de recubrimiento se puede utilizar como un recubrimiento de envase en contacto con los alimentos. La composición de recubrimiento incluye (i) un polímero que tiene una cadena principal de poliéster con por lo menos un grupo isocianato desbloqueable colgante unido a la cadena principal, (ii) un agente de reticulación fenólico y con mayor preferencia un agente de reticulación fenólico de tipo resol, y (iii) un portador líquido, de acuerdo con lo descrito en las reivindicaciones.

40

45

En la presente memoria también se describe un método para la formación de una composición de recubrimiento descrita en la presente memoria.

En otro aspecto, la invención proporciona un contenedor de alimentos o bebidas que tiene una composición de recubrimiento de la invención adherida sobre por lo menos una porción de una superficie de metal del mismo, de acuerdo con lo descrito en las reivindicaciones. En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de una composición de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones para la formación de un recubrimiento en contacto con los alimentos sobre una superficie de metal de un contenedor de alimentos o bebidas. La composición de recubrimiento puede estar presente en el artículo recubierto como un sistema de recubrimiento de capa única o puede constituir una o más capas de un sistema de recubrimiento de múltiples capas.

50

El compendio anterior de la invención no pretende describir cada forma de realización descrita o cada implementación de la invención. La descripción que sigue ejemplifica más en particular formas de realización ilustrativas. En varios lugares a través de la solicitud, se proporciona una orientación a través de listas de ejemplos, dichos ejemplos se pueden utilizar en diversas combinaciones. En cada caso, la lista recitada sirve únicamente como un grupo representativo y no se debe interpretar como una lista exclusiva.

55

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

DEFINICIONES SELECCIONADAS

A menos que se especifique lo contrario, los siguientes términos de acuerdo con lo utilizado en la presente memoria tienen los significados proporcionados a continuación.

60

65

Un grupo que puede ser el mismo o diferente se denomina como "de manera independiente" algo. Una sustitución se predice en los grupos orgánicos de los compuestos descritos en la presente memoria. Como un medio para simplificar la discusión y la recitación de cierta terminología utilizada en toda esta solicitud, los términos "grupo" y "resto" se utilizan para diferenciar entre especies químicas que permiten sustitución o que pueden estar sustituidas y las que no permiten o pueden no ser sustituidas de ese modo. Por lo tanto, cuando el término "grupo" se utiliza para describir un sustituyente químico, el material químico descrito incluye el grupo no sustituido y ese grupo con átomos de O, N, Si o S, por ejemplo, en la cadena (como en un grupo alcoxi) así como también grupos carbonilo u otra

- 5 sustitución convencional. Cuando el término "resto" se utiliza para describir un compuesto químico o sustituyente, únicamente un material químico no sustituido tiene la intención de ser incluido. Por ejemplo, se pretende que la frase "grupo alquilo" incluya no sólo sustituyentes de alquilo de hidrocarburo saturado de cadena pura abierta, tales como metilo, etilo, propilo y t-butilo, sino también sustituyentes alquilo que llevan sustituyentes adicionales conocidos en la técnica, tales como hidroxilo, alcoxi, alquilsulfonilo, átomos de halógeno, ciano, nitro, amino, y carboxilo. Por lo tanto, "grupo alquilo" incluye grupos éter, haloalquilos, nitroalquilos, carboxialquilos, hidroxialquilos, y sulfoalquilos. Por otra parte, la frase "resto alquilo" se limita a la inclusión de solamente sustituyentes de alquilo de hidrocarburo saturado de cadena pura abierta, tales como metilo, etilo, propilo y t-butilo.
- 10 El término "sustancialmente libre" de un compuesto móvil particular significa que las composiciones descritas en la presente invención contienen menos de 100 partes por millón (ppm) del compuesto móvil en cuestión.
- 15 El término "esencialmente libre" de un compuesto móvil particular significa que las composiciones descritas en la presente invención contienen menos de 10 ppm del compuesto móvil en cuestión.
- El término "esencialmente completamente libre" de un compuesto móvil particular significa que las composiciones descritas en la presente invención contienen menos de 1 ppm del compuesto móvil en cuestión.
- 20 El término "completamente libre" de un compuesto móvil particular significa que las composiciones descritas en la presente invención contienen menos de 20 partes por mil millones (ppb) del compuesto móvil en cuestión.
- 25 Si se utilizan las frases mencionadas con anterioridad sin el término "móvil" (por ejemplo, "sustancialmente libre de compuesto XYZ") a continuación, las composiciones descritas en la presente invención contienen menos de la cantidad mencionada con anterioridad del compuesto si el compuesto es móvil en el recubrimiento o está unido a un constituyente del recubrimiento.
- 30 El término "móvil" significa que el compuesto puede ser extraído del recubrimiento curado cuando un recubrimiento (de manera típica $\sim 1 \text{ mg/cm}^2$ ($6,5 \text{ mg/in}^2$) de espesor) se expone a un medio de ensayo para un conjunto definido de condiciones, dependiendo de la uso final. Un ejemplo de estas condiciones de ensayo es la exposición del recubrimiento curado a acetonitrilo de grado HPLC durante 24 horas a 25°C .
- El término "agente de reticulación" se refiere a una molécula capaz de formar un enlace covalente entre polímeros o entre dos regiones diferentes del mismo polímero.
- 35 El término "autorreticulación", cuando se utiliza en el contexto de un polímero de autorreticulación, se refiere a la capacidad de un polímero para entrar en una reacción de reticulación consigo mismo y/u otra molécula del polímero, en ausencia de un agente de reticulación exterior, para formar un enlace covalente entre los mismos. De manera típica, esta reacción de reticulación se produce a través de la reacción de grupos funcionales reactivos complementarios presentes en el polímero de autorreticulación en sí mismo o dos moléculas separadas del polímero de autorreticulación.
- 40 El término "dispersión" en el contexto de un polímero dispersable se refiere a la mezcla de un polímero dispersable y un portador. Se pretende que el término "dispersión" incluya el término "solución".
- 45 El término "organosol" se refiere a una dispersión de partículas termoplásticas (por ejemplo, partículas de cloruro de polivinilo) en un portador líquido que incluye un disolvente orgánico o una combinación de un disolvente orgánico y un plastificante.
- 50 El término "en", cuando se utiliza en el contexto de un recubrimiento aplicado sobre una superficie o sustrato, incluye tanto los recubrimientos aplicados directa o indirectamente a la superficie o el sustrato. De este modo, por ejemplo, un recubrimiento aplicado a una capa de imprimación que recubre un sustrato constituye un recubrimiento aplicado sobre el sustrato.
- 55 A menos que se indique lo contrario, el término "polímero" incluye tanto homopolímeros como copolímeros (es decir, polímeros de dos o más monómeros diferentes).
- 60 El término "alifático" cuando se utiliza en el contexto de un enlace doble carbono-carbono incluye tanto enlaces dobles carbono-carbono alifáticos lineales como enlaces dobles carbono-carbono cicloalifáticos, pero excluye enlaces dobles carbono-carbono de anillos aromáticos.
- 65 El término "insaturación" cuando se utiliza en el contexto de un compuesto se refiere a un compuesto que incluye por lo menos un enlace doble carbono-carbono no aromático (es decir, alifático).
- El término "comprende" y variaciones de los mismos no tienen un significado limitativo cuando estos términos aparecen en la descripción y las reivindicaciones.

Los términos "preferido" y "con preferencia" se refieren a formas de realización descritas en la presente memoria que puede proporcionar ciertas ventajas, en ciertas circunstancias. Sin embargo, otras formas de realización se pueden preferir también, en las mismas u otras circunstancias. De manera adicional, la recitación de una o más formas de realización preferidas no implica que otras formas de realización no sean útiles, y no pretenden excluir otras formas de realización del alcance de la invención.

De acuerdo con lo utilizado en la presente memoria, "un", "una", "el", "la", "por lo menos uno/a" y "uno/a o más" se utilizan de manera intercambiable. De este modo, por ejemplo, una composición de recubrimiento que comprende "un" aditivo se puede interpretar en el sentido de que la composición de recubrimiento incluye "uno o más" aditivos.

También en la presente memoria, las recitaciones de intervalos numéricos por puntos extremos incluyen todos los números incluidos dentro de ese intervalo (por ejemplo, de 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4 y 5). De manera adicional, la descripción de un intervalo incluye la descripción de todos los subintervalos incluidos dentro del intervalo más amplio (por ejemplo, de 1 a 5 describe 1 a 4, 1,5 a 4,5, y 1 a 2).

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La presente invención proporciona una composición de recubrimiento, y un contenedor de alimentos o bebidas, de acuerdo con las reivindicaciones.

En la presente memoria se describe un polímero, así como también una composición de recubrimiento endurecible que incluye el polímero. El polímero es útil como un polímero que forma una película (o aglutinante) en una composición de recubrimiento. Para fines de conveniencia, el polímero descrito en la presente memoria se denomina de aquí en adelante como un "polímero aglutinante". Si bien ciertas formas de realización preferidas de polímero son adecuadas para su uso como un aglutinante de una composición de recubrimiento, este uso no pretende limitar el uso del polímero de cualquier manera, dado que está dentro de la descripción emplear el polímero para otros fines.

El polímero aglutinante que se describe en la presente memoria es útil en una variedad de composiciones de recubrimiento. En un aspecto, la invención proporciona una composición de recubrimiento que incluye el polímero aglutinante y un agente de reticulación. La composición de recubrimiento de la invención incluirá un portador líquido tal como un portador a base de disolvente, un portador a base de agua, o un portador líquido que incluye agua y disolvente orgánico. Si bien actualmente se prefieren los sistemas de recubrimiento líquidos, está dentro del alcance de la descripción aplicar una composición que incluye el polímero aglutinante, o el propio polímero aglutinante, a un sustrato por medio de métodos de recubrimiento que no utilizan un sistema de portador líquido. Por ejemplo, técnicas tales como recubrimiento en polvo, recubrimiento por extrusión, y/o laminación se pueden utilizar para aplicar composiciones de recubrimiento a un sustrato.

El polímero aglutinante que se describe en la presente memoria puede incluir una cadena principal de cualquier configuración estructural adecuada. La cadena principal puede tener diferentes configuraciones estructurales dependiendo de una variedad de factores tales como los materiales utilizados para formar la cadena principal, el costo y el uso final deseado para el polímero. En formas de realización preferidas, el polímero aglutinante incluye una cadena principal de poliéster que puede incluir de manera opcional uno o más de otros enlaces de la cadena principal (o grupos) tales como, por ejemplo, enlaces amida, enlaces carbamato, enlaces éster de carbonato, enlaces de urea, o una combinación de los mismos. A menos que se indique lo contrario en la presente memoria, el término "cadena principal de poliéster" se refiere tanto a cadenas principales de polímeros que son exclusivamente de poliéster en su naturaleza, así como también cadenas principales de polímeros que incluyen uno o más segmentos de poliéster (de manera típica una pluralidad de tales segmentos) y uno o más de otros segmentos. En una forma de realización actualmente preferida, la cadena principal de poliéster es una cadena principal de poliéster-carbamato que incluye una pluralidad de ambos enlaces éster y carbamato. En la presente invención, el polímero tiene una cadena principal de poliéster.

La cadena principal de poliéster con preferencia incluye por lo menos un oligómero de poliéster o segmento de polímero y, con mayor preferencia, una pluralidad de tales segmentos. Los segmentos de poliéster pueden estar unidos en por lo menos un extremo a otra porción de la cadena principal por medio de un enlace de condensación tal como una amida, un éster, un carbamato, un éster carbonato, o un enlace de urea. De manera más típica, los segmentos de poliéster están unidos en uno o ambos extremos para otra porción de la cadena principal a través de un enlace carbamato. En una de tales formas de realización, un segmento de poliéster está unido en por lo menos un extremo a otro segmento de la cadena principal proporcionada por un compuesto de poliisocianato (por ejemplo, un compuesto de poliisocianato parcialmente bloqueado).

Si se desea, los segmentos de poliéster pueden incluir enlaces de polímeros, cadenas laterales, y grupos de extremo no relacionados con componentes de poliál simple y ácidos policarboxílicos. En algunas formas de realización, los compuestos alquídicos o ácidos grasos pueden ser útiles para la formación de los segmentos de poliéster y/o el polímero aglutinante.

Los segmentos de cadena principal de poliéster adecuados se pueden formar *in situ* durante la producción del polímero aglutinante o pueden ser proporcionados por un oligómero o polímero de poliéster preformado

(denominado de aquí en adelante como un "intermedio de poliéster"). En ciertas formas de realización preferidas, por lo menos parte del intermedio de poliéster incluye por lo menos uno, y con mayor preferencia dos, grupos funcionales reactivos con isocianato, que con mayor preferencia son grupos de extremo terminales. Los ejemplos de grupos funcionales reactivos con isocianato incluyen amida, amino, carboxílico, hidroxilo, fenol, tiol, urea, o una combinación de los mismos. Los grupos hidroxilo se prefieren como grupos reactivos con isocianato, con grupos hidroxilo terminales, se prefieren en particular. Los intermedios de poliéster preferidos tienen un índice de hidroxilo de 15 a 200, con mayor preferencia de 25 a 150, y aún con mayor preferencia de 35 a 115. En una forma de realización actualmente preferida, se utiliza un intermedio de poliéster con función de hidroxilo preformado.

En algunas formas de realización, el polímero aglutinante incluye uno o más grupos funcionales reactivos con isocianato colgantes y/o terminales. Se prefieren los grupos hidroxilo, los grupos hidroxilo terminales, se prefieren en particular. De este modo, en una forma de realización actualmente preferida, la cadena principal del polímero aglutinante es terminada en hidroxilo. Los grupos reactivos con isocianato se pueden incorporar en el polímero aglutinante por el uso de cualquier técnica o materiales adecuados. Por ejemplo, en algunas formas de realización, un exceso de intermedio de poliéster terminado con grupos reactivos con isocianato se puede utilizar para formar el polímero aglutinante. En otras formas de realización, el polímero aglutinante se puede modificar (por ejemplo, después de la formación) para incluir uno o más grupos funcionales reactivos con isocianato.

El polímero aglutinante con preferencia incluye por lo menos un grupo isocianato bloqueado, con mayor preferencia por lo menos un grupo isocianato bloqueado "desbloqueable" (de aquí en adelante denominado un "grupo isocianato desbloqueable"). En la presente invención, el polímero además tiene por lo menos un grupo isocianato desbloqueable colgante unido a la cadena principal. Un ejemplo de un grupo isocianato desbloqueable es un grupo isocianato bloqueado en el que el grupo de bloqueo, bajo condiciones de curado de película adecuadas, puede ya sea (i) disociarse para liberar un grupo isocianato libre (o no bloqueado) o (ii) ser desplazado o sustituido por otro grupo o componente. El grupo isocianato desbloqueable con preferencia es capaz de desbloquearse bajo condiciones de curado de película adecuadas de manera tal que un enlace covalente se puede formar durante el curado a través de la reacción del grupo isocianato desbloqueable con otro grupo (por ejemplo, un grupo reactivo con isocianato tal como un grupo hidroxilo) del polímero aglutinante en sí mismo, otro polímero aglutinante, un agente de reticulación opcional, u otro compuesto opcional. Con preferencia, por lo menos una porción sustancial, y con mayor preferencia una mayoría, de los grupos isocianato desbloqueables son capaces de desbloquearse durante la exposición bajo condiciones de curado de película adecuadas. Por ejemplo, una porción sustancial (con mayor preferencia por lo menos una mayoría) de los grupos isocianato desbloqueables se desbloquean con preferencia cuando un sustrato de metal plano recubierto con una composición de recubrimiento que contiene el polímero aglutinante ya sea (a) se calienta en un horno de 190° C durante unos 20 minutos o (b) se calienta en un horno de 250° C durante unos 10 segundos. Los grupos isocianato desbloqueables con preferencia no se desbloquean de manera apreciable a temperatura ambiente, con mayor preferencia no se desbloquean de manera apreciable a una temperatura de menos de 50° C, e incluso con mayor preferencia no se desbloquean de manera apreciable a una temperatura de menos de 100° C.

De acuerdo con lo discutido con anterioridad, la cadena principal del polímero aglutinante con preferencia incluye por lo menos un grupo hidroxilo terminal, y con mayor preferencia dos grupos hidroxilo terminales. El polímero aglutinante con preferencia tiene un índice de hidroxilo de por lo menos 5, con mayor preferencia por lo menos 10, e incluso con mayor preferencia por lo menos 15. Con preferencia, el polímero aglutinante tiene un índice de hidroxilo de menos de 200, con mayor preferencia menos de 150, y aún con mayor preferencia menos de 100. Los números de hidroxilo se expresan de manera típica como miligramos de hidróxido de potasio (KOH) equivalente al contenido de hidroxilo de 1 gramo de la sustancia que contiene hidroxilo. Los métodos para la determinación de índices de hidroxilo son muy conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, el estándar ASTM D 1957 86 (aprobado de nuevo en 2001), titulado "Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids" y disponible en la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales Internacional de West Conshohocken, Pensilvania.

El polímero aglutinante puede ser un polímero de autorreticulación que incluye por lo menos dos grupos funcionales reactivos complementarios, con preferencia por lo menos uno de los cuales es un grupo isocianato desbloqueable. Por ejemplo, en una forma de realización actualmente preferida, el polímero aglutinante incluye (i) por lo menos un grupo isocianato desbloqueable y (ii) por lo menos uno, y con mayor preferencia dos o por lo menos dos, grupos funcionales reactivos con isocianato terminales y/o colgantes.

Los polímeros aglutinantes de autorreticulación preferidos tienen una proporción de equivalentes de grupos isocianato desbloqueables a grupos reactivos con isocianato de 0,1:1 a 10:1, con mayor preferencia 0,2:1 a 5:1, y aún con mayor preferencia 0,5:1 a 2:1. En una de tales formas de realización, el polímero aglutinante tiene una proporción de equivalentes de grupos isocianato desbloqueables a grupos hidroxilo terminales de 0,1:1 a 10:1, con mayor preferencia 0,2:1 a 5:1, y aún con mayor preferencia 0,5:1 a 2:1.

El peso molecular del polímero aglutinante puede variar dependiendo de la elección del material y del uso final deseado. En formas de realización preferidas, el polímero aglutinante tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de por lo menos 1.000, con mayor preferencia por lo menos 1.500, y aún con mayor preferencia por lo menos 3.000. Con preferencia, el Mn del polímero aglutinante es menos de 20.000, con mayor preferencia menos de

15.000, y aún con mayor preferencia menos de 10.000.

En formas de realización actualmente preferidas, el polímero aglutinante es un producto de reacción de un compuesto de poliisocianato parcialmente bloqueado y un intermedio de poliéster que tiene grupos funcionales reactivos con isocianato terminales. La proporción de equivalentes de grupos isocianato libres en el compuesto de poliisocianato parcialmente bloqueado a grupos reactivos con isocianato en el intermedio de poliéster con preferencia es menor que 1:1, con mayor preferencia de 0,25:1 a 0,9:1, y aún con mayor preferencia 0,5:1 a 0,8:1. Por lo tanto, en algunas formas de realización, tales como cuando se utiliza un compuesto de poliisocianato parcialmente bloqueado y un intermedio de poliéster terminado en hidroxilo, la proporción de equivalentes de grupos isocianato libres en el compuesto de poliisocianato parcialmente bloqueado a grupos hidroxilo en el poliéster terminado en hidroxilo con preferencia es menor de 1:1, con mayor preferencia de 0,25:1 a 0,9:1, y aún con mayor preferencia 0,5:1 a 0,8:1.

El peso molecular del intermedio de poliéster utilizado puede variar ampliamente dependiendo de, por ejemplo, el peso molecular deseado del polímero aglutinante y/o la cantidad de compuesto de poliisocianato que se ha de incorporar en el polímero aglutinante. Por ejemplo, para preparar un polímero aglutinante que tiene un peso molecular deseado, dos moléculas de un intermedio de poliéster que tiene un peso molecular de "X" se podrían utilizar o, de manera alternativa, se podrían utilizar cuatro moléculas de un intermedio de poliéster que tiene un peso molecular de media X, y así sucesivamente. En ciertas formas de realización preferidas, el intermedio de poliéster tiene un peso molecular promedio en número (Mn) con preferencia de 500 a 10.000, con mayor preferencia de 750 a 7.000, y aún con mayor preferencia de 1.000 a 5.000.

Los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados para su uso en la formación de porciones de poliéster del polímero aglutinante, o precursores de los mismos, incluyen ácidos dicarboxílicos y poliácidos que tienen mayor funcionalidad de ácido (por ejemplo, ácidos tricarboxílicos y ácidos tetracarboxílicos), precursores o derivados de los mismos (por ejemplo, un derivado esterificable de un ácido policarboxílico, tal como un éster de dimetilo o anhídrido), o mezclas de los mismos. Actualmente se prefieren diácidos. Los ácidos policarboxílicos adecuados pueden incluir, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido adipico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido metiltetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido metilhexahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido tetrahidroftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, ácido tereftálico, ácido naftaleno dicarboxílico, ácido ciclohexano dicarboxílico, ácido glutárico, ácidos grasos dímeros, anhídridos o derivados de los mismos, y mezclas de los mismos. Si se desea, se pueden utilizar aductos de compuestos de poliácido (por ejemplo, triácidos, y tetraácidos) y compuestos monofuncionales. Un ejemplo de uno de tales aductos es anhídrido piromelítico reaccionado previamente con alcohol bencílico.

Los ejemplos de polioles adecuados para su uso en la formación de porciones de poliéster del polímero aglutinante, o precursores de los mismos, incluyen dioles, polioles que tienen 3 o más grupos hidroxilo (por ejemplo, trioles, y tetraoles), y combinaciones de los mismos. Actualmente se prefieren los dioles. Los polioles adecuados pueden incluir, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, glicerol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, trimetilolpropano, trimetiletano, tripropilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,4-butanodiol, hexilenglicol, ciclohexanodimetanol, un polietilenglicol o polipropilenglicol, isopropilideno bis (p-fenileno-oxipropanol-2), y mezclas de los mismos. Si se desea, se pueden utilizar aductos de compuestos de poliol (por ejemplo, trioles, y tetraoles) y compuestos monofuncionales. Un ejemplo de uno de tales aductos es dipentaeritritol reaccionado previamente con ácido benzoico.

De acuerdo con lo discutido con anterioridad, el polímero aglutinante con preferencia es un producto de reacción de componentes que incluyen uno o más compuestos de poliisocianato. Se puede emplear cualquier compuesto de poliisocianato adecuado, que incluyen compuestos que tienen dos o más, tres o más, o cuatro o más grupos isocianato libres y/o bloqueados. En una forma de realización, el compuesto de poliisocianato es un "trímero" trifuncional que es un producto de trimerización preparado a partir de tres moléculas de diisocianato promedio. En otra forma de realización, el compuesto de poliisocianato es un trímero preparado a partir de un promedio de tres moles de diisocianato (por ejemplo, HMDI) reacciona con un mol de otro compuesto tal como, por ejemplo, un triol (por ejemplo, trimetilolpropano). Los diisocianatos adecuados para su uso solo, o en la formación de un trímero, pueden incluir diisocianato de isoforona (es decir, 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetilciclohexano); 5-isocianato-1-(2-isocianatoet-1-il)-1,3,3-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-isocianatoprop-1-il)ciclohexano; 1-isocianato-2-(3-isocianatoet-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; diisocianato de trimetileno; diisocianato de tetrametileno; diisocianato de pentametileno; diisocianato de hexametileno; diisocianato de etilileno; diisocianato de trimetilhexano; diisocianato de heptametileno; 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-isocianato-prop-1-il)ciclohexano; 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(4-isocianatobuti-1-il)ciclohexano; bis(4-isocianatociclohexil)-metano líquidos; y derivados o mezclas de los mismos. Los isocianatos alifáticos se prefieren actualmente, diisocianato de isoforona ("IPDI") y diisocianato de hexametileno ("HMDI") se prefieren en particular.

Con preferencia, el compuesto de poliisocianato es un poliisocianato parcialmente bloqueado. Los poliisocianatos parcialmente bloqueados preferidos contienen, en promedio, por lo menos 1,5, con mayor preferencia por lo menos 1,8, e incluso con mayor preferencia por lo menos 2 grupos isocianato libres (o no bloqueados) por molécula de poliisocianato parcialmente bloqueado. Los poliisocianatos parcialmente bloqueados contienen con preferencia, en promedio, menos de 3, con mayor preferencia menos de 2,5, e incluso con mayor preferencia menos de 2,2 grupos isocianato libres por molécula de poliisocianato parcialmente bloqueado.

Los poliisocianatos parcialmente bloqueados preferidos contienen, en promedio, por lo menos 0,5, con mayor preferencia por lo menos 0,7, e incluso con mayor preferencia por lo menos 1 grupo isocianato bloqueado por molécula de poliisocianato parcialmente bloqueado. Los grupos isocianato bloqueados del por lo menos un poliisocianato parcialmente bloqueado, pueden ser cualquier combinación adecuada de los grupos isocianato desbloqueables y/o no desbloqueables. En formas de realización preferidas, por lo menos algunos de los grupos isocianato bloqueados son grupos isocianato desbloqueables, y con mayor preferencia todos o sustancialmente todos los grupos isocianato bloqueados son desbloqueables.

Los trímeros de isocianato parcialmente bloqueado son compuestos de poliisocianato preferidos para la producción de polímeros aglutinantes descritos en la presente memoria. Si bien no se pretende estar ligado por ninguna teoría, se cree que el uso de un trímero de isocianato parcialmente bloqueado proporciona una o más de las siguientes ventajas: (i) una mayor seguridad para el personal que manipula el trímero de isocianato en comparación con diisocianatos, (ii) la incorporación de sitios de reticulación adicionales en el polímero aglutinante, (iii) la prevención de la gelificación durante la producción del polímero aglutinante, y/o (iv) el ahorro de costos de fabricación debido a la reducción del tiempo de procesamiento en la obtención de un polímero de poliéster que tiene un peso molecular adecuadamente alto. Por otra parte, en comparación, por ejemplo, para recubrimientos curados a base de una mezcla de poliéster y de isocianato bloqueado, la incorporación de trímeros de isocianato parcialmente bloqueados en un polímero aglutinante de poliéster puede dar como resultado extraíbles reducidos.

En una forma de realización actualmente preferida, el poliisocianato parcialmente bloqueado es un compuesto trímero que tiene dos isocianatos libres y un isocianato bloqueado.

Los ejemplos de agentes adecuados para el bloqueo de grupos isocianato incluyen fenoles, tales como fenol, cresol, xilenol, etilfenol, t-butilfenol, ácido hidroxibenzoico y ésteres de este ácido o 2,5-di-terc-butil-4-hidroxitolueno; lactamas, tales como ϵ -caprolactama, δ -valerolactama, γ -butirolactama o β -propiolactama; compuestos metilénicos activos, tales como malonato de dietilo, malonato de dimetilo, acetoacetato de etilo o metilo o acetilacetona; alcoholes, tales como etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, alcohol n-amílico, alcohol t-amílico, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monopropílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, metoximetanol, ácido glicólico, ésteres glicólicos, ácido láctico, ésteres de ácido láctico, metilolurea, metilolmelamina, o alcohol de diacetona; amidas, tales como acetoanilida, acetoanisidinamida, acrilamida, metacrilamida, acetamida, estearamida o benzamida; imidas, tales como succinimida, ftalimida o maleimida; aminas, tales como difenilamina, fenilnaftilamina, xilidina, N-fenilxilidina, carbazol, anilina, naftilamina, butilamina, dibutilamina, diisopropilamina o butilfenilamina; imidazoles, tales como imidazol o 2-etilimidazol; ureas, tales como urea, tiourea, etilenurea, etilentiourea o 1,3-difenilurea; carbamatos, tales como fenilo N-fenilcarbamato o 2-oxazolidona; iminas, tales como etilenimina; oximas, tales como oxima de acetona, formaldoxima, acetaldoxima, acetoxima, metil etil cetoxima, diisobutil cetoxima, diacetil monoxima, benzofenona oximas o clorohexanona oximas; sales de ácido sulfuroso, tal como bisulfito de sodio o bisulfito de potasio; ésteres de ácido hidroxámico, tales como bencil metacril hidroxamato (BMH) o alil metacril hidroxamato; pirazoles y triazoles sustituidos; compuestos tales como glicidol que contiene oxirano; otros compuestos que contienen uno o más grupos que son reactivos con grupos isocianato y uno o más grupos no o menos reactivos con grupos isocianato (por ejemplo, acrilamida, alcoholes de amino, alcoholes ácidos, aminoácidos, compuestos que contienen oxirano tales como glicidol); o mezclas de los mismos.

Los agentes de bloqueo que reaccionan con grupos isocianato para formar los grupos isocianato desbloqueables son agentes de bloqueo preferidos. Si se desea, tales agentes de bloqueo "desbloqueables" se pueden utilizar en combinación con uno o más agentes de bloqueo "no desbloqueables". Los agentes de bloqueo actualmente preferidos para la formación de grupos isocianato desbloqueables incluyen ϵ -caprolactama, diisopropilamina (DIPA), metil etil cetoxima (MEKO, por su sigla en inglés), y mezclas de los mismos. Los agentes de bloqueo actualmente preferidos para la formación de grupos isocianato no desbloqueables incluyen glicidol, acrilato de hidroxietilo, y mezclas de los mismos.

El polímero aglutinante se puede formar por el uso de cualquier cantidad adecuada de uno o más oligómeros o polímeros de poliéster y uno o más compuestos de poliisocianato parcialmente bloqueados. En ciertas formas de realización preferidas, el polímero aglutinante incluye uno o más oligómeros o polímeros de poliéster en una cantidad de 10 a 99 por ciento en peso ("% en peso"), con mayor preferencia de 25 a 95% en peso, e incluso con mayor preferencia de 50 a 90% en peso, con base en el peso no volátil total de los reactivos utilizados para formar el polímero aglutinante. En ciertas formas de realización preferidas, el polímero aglutinante incluye uno o más

compuestos de poliisocianato, que con preferencia son parcialmente bloqueados, en una cantidad de 1 a 90% en peso, con mayor preferencia de 5 a 75% en peso, e incluso con mayor preferencia de 10 a 50 % por peso, con base en el peso no volátil total de los reactivos utilizados para formar el polímero aglutinante.

5 Si se desea dispersabilidad en agua del polímero aglutinante, una cantidad adecuada de grupos que contiene sal y/o que forman sales se puede incluir en el polímero para facilitar la preparación de una dispersión o solución acuosa. Los grupos que forman sales adecuados pueden incluir grupos neutralizables tales como grupos ácidos o básicos. Por lo menos una porción de los grupos que forman sales se puede neutralizar para formar grupos de sal útiles para la dispersión del polímero aglutinante en un portador acuoso. Los grupos que forman sales ácidas o básicas se pueden introducir en el polímero aglutinante por medio de cualquier método adecuado.

15 En algunas formas de realización, un polímero aglutinante dispersable en agua se logra por medio de la inclusión de un número suficiente de grupos ácidos (por ejemplo, ácido carboxílico) y/o anhídridos en el polímero. A modo de ejemplo, se proporciona un polímero aglutinante dispersable en agua por medio de la incorporación de un monómero con función de ácido o anhídrido en el polímero aglutinante para producir un polímero aglutinante con función de ácido o anhídrido, que se puede neutralizar por lo menos parcialmente para dispersar el aglutinante de polímero en un portador acuoso. Cualquier método adecuado se puede utilizar para incorporar el monómero con función de ácido o anhídrido en el polímero aglutinante, que incluyen, por ejemplo, (i) la producción del polímero aglutinante a partir de reactivos que incluye el polímero con función de ácido o anhídrido o (ii) la modificación de un polímero aglutinante preformado para incluir el polímero con función de ácido o anhídrido.

25 Los ejemplos de materiales adecuados para la incorporación de grupos ácidos y/o anhídridos en el polímero aglutinante incluyen cualquier compuesto con función de anhídrido tal como anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido piromelítico, anhídrido succínico, anhídrido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido trimelítico ("TMA"), y mezclas de los mismos. En algunas formas de realización, TMA se hace reaccionar con un poliol que tiene tres o más grupos hidroxilo, para producir un aducto de poliol-anhídrido útil en la fabricación del polímero dispersable en agua. En una forma de realización, el poliol es un polímero de poliéster terminado en hidroxilo o un oligómero que tiene uno o más grupos hidroxilo colgantes, que se hace reaccionar con un compuesto con función de anhídrido tal como TMA para producir un poliéster terminado en hidroxilo que tiene funcionalidad carboxílica. Las condiciones de la reacción son controladas, que incluyen la temperatura, para evitar la gelificación. El oligómero o polímero de poliéster con función de carboxílico resultante se neutraliza (por ejemplo, por el uso de una base tal como una amina) para producir una dispersión acuosa.

35 En algunas formas de realización, se contempla que la dispersabilidad en agua se puede proporcionar a través del uso de monómeros etilénicamente insaturados con función de ácido (por ejemplo, monómeros acrílicos) que han sido injertados en el poliéster para formar un copolímero de poliéster-acrílico, con lo que un número adecuado de los grupos con función de ácido se neutralizan con base (tal como, por ejemplo, una amina terciaria) para producir grupos de sal. Véase, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos. Sol. Núm. 20050196629 para ejemplos de tales técnicas.

40 El anhídrido trimelítico es un ejemplo de un monómero de con función de anhídrido preferido. En una forma de realización, el anhídrido trimelítico se hace reaccionar con un intermedio de poliéster (que con preferencia tiene tres o más grupos hidroxilo) para producir un aducto de poliol de poliéster con función de ácido. El aducto de poliéster de poliol con función de ácido entonces se puede hacer reaccionar con un compuesto de poliisocianato parcialmente bloqueado para formar un polímero aglutinante dispersable en agua.

50 En algunas formas de realización, el polímero aglutinante puede incluir uno o más enlaces dobles carbono-carbono alifáticos, con mayor preferencia una pluralidad de tales enlaces dobles. Si bien no se pretende estar ligado por ninguna teoría, se cree que la presencia de enlaces dobles carbono-carbono en el polímero aglutinante puede mejorar una o más propiedades de recubrimiento (por ejemplo, la resistencia a la corrosión) y/o permitir que se alcance un equilibrio determinado de propiedades de recubrimiento deseadas con una cantidad menor de grupos isocianato bloqueados.

55 El índice de yodo es una medida útil del número de enlaces dobles carbono-carbono alifáticos presentes en un polímero. En algunas formas de realización, el polímero aglutinante descrito en la presente memoria es un polímero insaturado que tiene un índice de yodo de por lo menos 10, con mayor preferencia por lo menos 20, incluso con mayor preferencia por lo menos 35, y de manera óptima por lo menos 50. El intervalo superior de índices de yodo adecuados no está limitado, pero en la mayoría de formas de realización, el índice de yodo de manera típica no excederá 100 o 120. Los índices de yodo mencionados con anterioridad corresponden al número de gramos de yodo que reaccionarán con los enlaces dobles presentes en 100 gramos de material. Los índices de yodo se pueden determinar, por ejemplo, por el uso del estándar ASTM D 5758-02 (aprobado de nuevo en 2006), titulado "Standard Method for Determination of Iodine Values of Tall Oil Fatty Acids", y se expresan en términos de equivalentes molares de yodo por cada 100 gramos de resina.

65 En ciertas formas de realización preferidas, los uno o más enlaces dobles carbono-carbono alifáticos con preferencia se seleccionan de manera tal que sean capaces de reaccionar con un agente de reticulación fenólico de tipo resol

para formar un enlace covalente (por ejemplo, a través de una reacción de adición, tal como una reacción de Diels-Alder). Los grupos insaturados preferidos que tienen uno o más enlaces dobles carbono-carbono alifáticos incluyen grupos orgánicos que tienen uno o más enlaces dobles carbono-carbono activados tales como grupos bicíclicos insaturados, grupos alquenoilo conjugados (con mayor preferencia altamente conjugados) que pueden estar sustituidos o no sustituidos, o combinaciones de los mismos.

Se contempla que cualquier tipo adecuado de grupos bicíclicos insaturados se puede incorporar en el polímero aglutinante. Los grupos norborneno (es decir, grupos biciclo[2.2.1]hepteno presentes, por ejemplo, en anhídrido náutico) son los grupos bicíclicos insaturados actualmente preferidos.

En algunas formas de realización, el polímero aglutinante incluye uno o más grupos bicíclicos insaturados (por ejemplo, ≥ 2 , ≥ 3 , ≥ 4 , ≥ 5 , ≥ 10), que pueden ser grupos de cadena principal o colgantes, o una combinación de los mismos. Los grupos bicíclicos insaturados se pueden incorporar en el polímero aglutinante en cualquier momento adecuado por el uso de cualquier material y técnica adecuada.

Por ejemplo, se puede utilizar un reactivo que incluye uno o más grupos bicíclicos insaturados tal como, por ejemplo, ácido o anhídrido náutico, ácido o anhídrido tetrahidroftálico, ácido o anhídrido metil-náutico, ácido o anhídrido carbónico, y mezclas de los mismos. Tales reactivos se pueden utilizar, por ejemplo, en la formación de un oligómero o polímero de poliéster del que está formado el polímero aglutinante. Tales reactivos también se pueden injertar sobre el polímero aglutinante por medio de la reacción de grupos complementarios en el polímero aglutinante y el reactivo (por ejemplo, un grupo hidroxilo en el polímero aglutinante y un anhídrido en el reactivo). En algunas formas de realización, el polímero aglutinante está formado a partir de por lo menos 3% en peso, con mayor preferencia por lo menos 5% en peso, e incluso con mayor preferencia por lo menos 10% en peso de tales reactivos bicíclicos insaturados. La concentración superior de dichos reactivos no está limitada en especial, pero en algunas formas de realización el polímero aglutinante incluye menos del 30% en peso de dichos reactivos bicíclicos insaturados.

De manera alternativa, uno o más grupos bicíclicos insaturados se pueden formar *in situ* por el uso de, por ejemplo, un mecanismo de reacción de Diels-Alder. Los materiales y métodos para la producción de un producto bicíclico insaturado de reacción de Diels-Alder se discuten en el documento WO 2008/124682. Los ejemplos no limitativos de otros reactivos de Diels-Alder útiles pueden incluir antraceno, ciclohexadieno, ciclopentadieno (que incluyen, por ejemplo, 1-alquil ciclopentadienos o 2-alquil ciclopentadienos), dicitropentadieno, furano, tiofeno, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, en una forma de realización, un componente insaturado (por ejemplo, anhídrido maleico) se incorpora en un oligómero o polímero utilizado en la formación del polímero aglutinante (por ejemplo, un oligómero o polímero de poliéster) y el componente insaturado se modifica por medio de una reacción de Diels-Alder para incluir un grupo bicíclico insaturado antes o después de la incorporación al oligómero o polímero.

Se contempla que cualquier tipo adecuado de grupos bicíclicos insaturados se puede incorporar en el polímero aglutinante. Los grupos norborneno (es decir, biciclo[2.2.1]hepteno) son los grupos bicíclicos insaturados actualmente preferidos.

La invención proporciona composiciones de recubrimiento adecuadas para el recubrimiento de las superficies interiores o exteriores de artículos de envasado. Las composiciones de recubrimiento preferidas de la invención son en particular adecuadas para su uso en contenedores de metal de alimentos o bebidas, en particular sobre las superficies interiores de los mismos.

Ciertas composiciones de recubrimiento de la invención con preferencia son sustancialmente libres, con mayor preferencia esencialmente libres, incluso con mayor preferencia esencialmente completamente libres, y de manera óptima completamente libres de por lo menos uno de, y con mayor preferencia ambos de:

- (A) bisfenol móvil A (BPA) y los compuestos aromáticos de éter de glicidilo (por ejemplo, diglicidil éteres de bisfenol A (BADGE), diglicidil éteres de bisfenol F (BFDGE), y novolacas de epoxi); o
- (B) BPA unido y compuestos de glicidil éter aromático (por ejemplo, BADGE, BFDGE y novolacas de epoxi).

En algunas formas de realización, las composiciones de recubrimiento de la invención están libres (es decir, no contienen cantidades medibles) o sustancialmente libres de uno o más (es decir, dos, tres, o cuatro) de los siguientes compuestos C a F. (La definición proporcionada con anterioridad en la sección Definiciones Seleccionadas para la frase "sustancialmente libre" no se aplica en el contexto los siguientes compuestos C a F.)

- (C) compuestos que contienen formaldehído extraíble (por ejemplo, agentes de reticulación móviles a base de formaldehído);
- (D) compuestos unidos que contienen formaldehído;
- (E) compuestos que contienen oxirano (por ejemplo, BADGE, BFDGE, novolacas de epoxi, y aceites epoxidado); o
- (F) cloruro de polivinilo o polímeros de vinilo que contienen haluros relacionados.

En una forma de realización actualmente preferida, la invención proporciona un recubrimiento que, cuando se cura

de manera adecuada, contiene menos de 200 partes por mil millones ("ppb"), con mayor preferencia menos de 100 ppb, aún con mayor preferencia menos de 50 ppb, y de manera óptima menos de 10 ppb de compuestos que contienen isocianato extraíble. Se proporciona un ejemplo de una metodología de ensayo útil para determinar la cantidad de compuestos que contienen isocianato extraíble presentes en un recubrimiento a continuación en la sección Métodos de Ensayo.

Los polímeros aglutinantes preferidos son por lo menos sustancialmente "libres de epoxi", con mayor preferencia "libres de epoxi". El término "libre de epoxi", cuando se utiliza en la presente memoria en el contexto de un polímero, se refiere a un polímero que no incluye ningún "segmento de cadena principal de epoxi" (es decir, los segmentos formados a partir de la reacción de un grupo epoxi y un grupo reactivo con un grupo epoxi). De este modo, por ejemplo, un polímero hecho de componentes que incluyen una resina epoxi no se consideraría libre de epoxi. Del mismo modo, un polímero que tiene segmentos de la cadena principal que son el producto de reacción de un bisfenol (por ejemplo, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, y 4,4'-dihidroxi bisfenol) y un halohidrina (por ejemplo, epíclorhidrina) no se considera libre de epoxi. Sin embargo, un polímero de vinilo formado a partir de monómeros de vinilo y/u oligómeros que incluyen un resto epoxi (por ejemplo, metacrilato de glicidilo) se considera libre de epoxi debido a que el polímero de vinilo sería libre de segmentos de cadena principal de epoxi. En algunas formas de realización, la composición de recubrimiento de la invención está libre de epoxi, o por lo menos sustancialmente libre de epoxi.

Las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir cualquier cantidad adecuada de polímero aglutinante para producir el resultado deseado. En ciertas formas de realización preferidas, las composiciones de recubrimiento incluyen por lo menos 15, con mayor preferencia por lo menos 20, e incluso con mayor preferencia por lo menos 25% en peso de polímero aglutinante, con base en el peso no volátil total de la composición de recubrimiento. Con preferencia, las composiciones de recubrimiento incluyen menos de 99, con mayor preferencia menos de 95, e incluso con mayor preferencia menos de 90% en peso del polímero aglutinante, con base en el peso no volátil total de las composiciones de recubrimiento.

Las composiciones de recubrimiento preferidas incluyen por lo menos 30, con mayor preferencia por lo menos 35, e incluso con mayor preferencia por lo menos 40% en peso de sólidos, con base en el peso total de la composición de recubrimiento. Con preferencia, las composiciones de recubrimiento incluyen menos de 80, con mayor preferencia menos de 70, e incluso con mayor preferencia menos de 65% en peso de sólidos, con base en el peso total de la composición de recubrimiento.

En algunas formas de realización, las composiciones de recubrimiento que se describen en la presente memoria se pueden formular por el uso de uno o más agentes de curado opcionales, que incluyen, por ejemplo, uno o más agentes de reticulación. La elección de un agente de reticulación particular depende de manera típica del producto particular que está siendo formulado. Por ejemplo, algunas composiciones de recubrimiento son altamente coloreadas (por ejemplo, recubrimientos de color dorado). Estos recubrimientos de manera típica se pueden formular por el uso de agentes de reticulación que tienden a tener un color amarillento. En contraste, los recubrimientos blancos se formulan por lo general por el uso de agentes de reticulación que no se tornan amarillo, o sólo una pequeña cantidad de un agente de reticulación que se torna amarillo.

Para las composiciones de recubrimiento descritas en la presente memoria que emplean una forma de realización de autorreticulación del polímero aglutinante, puede que no sea necesario o deseable incluir un agente de curado separado tal como un agente de reticulación. Por ejemplo, si se desea un recubrimiento reticulado que es por lo menos sustancialmente libre de compuestos unidos y/o móviles que contienen formaldehído, puede ser ventajoso lograr la reticulación adecuada a través del uso de un polímero aglutinante autorreticulable solo y/o por el uso de una cantidad adecuada de agente de reticulación que no contiene formaldehído. Del mismo modo, si se desea un recubrimiento reticulado de isocianato, la incorporación de grupos isocianato desbloqueables en un polímero aglutinante autorreticulante puede proporcionar un recubrimiento curado que exhibe migración reducida (o sustancialmente sin migración) de compuestos de isocianato móviles debido a que los compuestos de isocianato están unidos en el polímero aglutinante.

Cuando está presente, la concentración de uno o más agentes de reticulación opcionales puede variar dependiendo del resultado deseado. Por ejemplo, en algunas formas de realización, las composiciones de recubrimiento pueden contener de 0,01% en peso a 30% en peso, con mayor preferencia de 0,5% en peso a 25% en peso, o incluso con mayor preferencia de 3% en peso a 20% en peso de uno o más agentes de reticulación, en peso de material no volátil en la composición de recubrimiento.

Los agentes de reticulación adecuados incluyen agentes de reticulación fenólicos (por ejemplo, fenoplastos), agentes de reticulación amino (por ejemplo, aminoplastos), y combinaciones de los mismos. Los agentes de reticulación fenólicos son agentes de reticulación preferidos, los agentes de reticulación fenólicos de tipo resol son en particular preferidos. Las composiciones de recubrimiento de la invención comprenden un agente de reticulación fenólico. Si bien se puede utilizar cualquier agente de reticulación adecuado, los agentes de reticulación preferidos son capaces de reaccionar con grupos isocianato y/o grupos reactivos con isocianato presentes en el polímero aglutinante para formar un enlace covalente con el mismo. En una cierta forma de realización actualmente preferida,

un agente de reticulación reactivo con hidroxilo se incluye en la composición de recubrimiento.

Los ejemplos de agentes de reticulación fenólicos adecuados (por ejemplo, fenoplastos) incluyen los productos de reacción de aldehídos con fenoles. El formaldehído y el acetaldehído son los aldehídos preferidos. Los ejemplos de fenoles adecuados que se pueden emplear incluyen fenol, cresol, p-fenilfenol, p-terc-butilfenol, p-terc-amilfenol, ciclopentilfenol, ácido cresílico, BPA, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de compuestos fenólicos disponibles en el mercado adecuados incluyen los productos BAKELITE 6535 LB, 6581 LB, y 6812 LB (cada uno disponible de Hexion Specialty Chemicals GmbH), el producto DUREZ 33162 (Durez Corporation, Addison, TX), los productos PHENODUR PR 285 55/IB/B y PR 897 (cada uno disponible de Cytec Surface Specialties, Smyrna, GA), y los productos SANTOLINK EP 560. Los ejemplos de agentes de reticulación fenólicos de tipo resol adecuados incluyen el producto BAKELITE 6535 LB, el producto DUREZ 33162, el producto VARCUM 6470, y combinaciones de los mismos.

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

También se pueden emplear 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, dicianidamida, formaguanamina, acetoguanamina, glicolurilo, 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 y 3,4,6-tris(etilamino)-1,3,5-triazina. Si bien el aldehído empleado de manera típica es formaldehído, otros productos de condensación similares se pueden hacer de otros aldehídos, tales como acetaldehído, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído, furfural, y glioxal, y mezclas de los mismos.

Las resinas de reticulación amino adecuadas disponibles comercialmente incluyen, por ejemplo, los productos CYMEL 301, 303, 370, 373, 1131, 1125, y 5010 (todos disponibles de Cytec Industries Inc., West Patterson, NJ); el producto MAPRENAL MF 980 (Cytec Industries Inc.); y el producto URAMEX BF 892 (disponible de DSM, Países Bajos).

La composición de recubrimiento también puede incluir un catalizador opcional para incrementar la velocidad de curado. Si se utiliza, un catalizador está presente con preferencia en una cantidad de 0,05% en peso a 1% en peso, y con mayor preferencia de 0,1% en peso a 0,5% en peso de material no volátil. Los ejemplos de catalizadores adecuados para su uso en el curado de los uno o más agentes de reticulación opcionales pueden incluir catalizadores ácidos tales como ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido dinonilnaftalendisulfónico (DNNSA), ácido dodecilbencendisulfónico (DDBSA), ácido p-toluensulfónico (p-TSA), ácido dinonilnaftalendisulfónico (DNNSA), fosfato ácido de fenilo (PAP) y fosfato ácido de alquilo (AAP), y mezclas de los mismos. Los ejemplos de catalizadores adecuados para su uso en la curación de polímeros aglutinantes autorreticulantes incluyen aminas terciarias, ciertos compuestos metálicos (por ejemplo, estaño y bismuto), o mezclas de los mismos.

Si se desea, las composiciones de recubrimiento de la invención de manera opcional pueden incluir otros aditivos que no afectan de manera adversa la composición de recubrimiento o un recubrimiento curado resultante de la misma. Los aditivos opcionales con preferencia son por lo menos sustancialmente libres de BPA móvil y/o unido y compuestos de glicidil éter aromático (por ejemplo, BADGE, BFDGE y compuestos de novolaca de epoxi). Los aditivos adecuados incluyen, por ejemplo, los que mejoran la procesabilidad o la fabricación de la composición, mejoran la estética de la composición, o mejoran una propiedad funcional particular o característica de la composición de recubrimiento o la composición curada resultante de la misma, tal como la adhesión a un sustrato. Los aditivos que se pueden incluir son portadores, emulsionantes, pigmentos, polvos o pasta de metal, materiales de carga, coadyuvantes de antimigración, antimicrobianos, extendedores, agentes de curado, lubricantes, coalescentes, agentes humectantes, biocidas, plastificantes, agentes de reticulación, agentes antiespumantes, colorantes, ceras, antioxidantes, agentes anticorrosión, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, dispersantes, promotores de adhesión, estabilizadores UV, agentes depuradores, o combinaciones de los mismos. Cada componente opcional se puede incluir en una cantidad suficiente para servir a su propósito previsto, pero con preferencia no en una cantidad tal para afectar de manera adversa a una composición de recubrimiento o un recubrimiento curado resultante de la misma.

Cualquier portador adecuado se puede utilizar para preparar las composiciones de recubrimiento de la invención. Los portadores adecuados incluyen portadores líquidos tales como disolventes orgánicos, agua y mezclas de los mismos. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, alcoholes minerales, queroseno, y nafta VM&P de alto punto de inflamación); hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, disolvente nafta 100, 150, y 200); alcoholes (por ejemplo, etanol n-propanol, isopropanol, n-butanol e iso-butanol.); cetonas (por ejemplo, acetona, 2-butanona, ciclohexanona, metil aril cetonas, etil aril cetonas, y metil

5 isoamil cetonas); ésteres (por ejemplo, acetato de etilo, y acetato de butilo); glicoles (por ejemplo, butilglicol); éteres de glicol (por ejemplo, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, y éter monometílico de propilenglicol); ésteres de glicol (por ejemplo, acetato de butilglicol y acetato de metoxipropilo); y mezclas de los mismos. Con preferencia, el portador líquido se selecciona para proporcionar una dispersión o solución del polímero de poliéster para su posterior formulación.

10 Las composiciones de recubrimiento de la invención se pueden preparar por métodos convencionales de diversas maneras. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento se pueden preparar simplemente por medio de la mezcla del polímero aglutinante, el agente de reticulación y cualquier otro componente opcional, en cualquier orden deseado, con agitación suficiente. La mezcla resultante se puede mezclar hasta que todos los componentes de la composición se mezclan de manera sustancialmente homogénea. Las composiciones de recubrimiento se pueden preparar como una solución líquida o dispersión por medio de la mezcla de un portador líquido, el polímero aglutinante, el agente de reticulación, y cualesquiera otros componentes opcionales, en cualquier orden deseado, con agitación suficiente. Una cantidad adicional de portador líquido se puede añadir a las composiciones de recubrimiento para ajustar la cantidad de material no volátil en la composición de recubrimiento a un nivel deseado.

20 En algunas formas de realización, la composición de recubrimiento de la invención es una composición de recubrimiento a base de agua. En algunas de tales formas de realización, con preferencia por lo menos 50% en peso del sistema de portador líquido es agua, con mayor preferencia 60% en peso es agua, e incluso con mayor preferencia 75% en peso es agua. Ciertas composiciones de recubrimiento de la invención incluyen por lo menos 10% en peso de agua, con mayor preferencia por lo menos 20% en peso de agua, e incluso con mayor preferencia por lo menos 40% en peso de agua (en alguna forma de realización 50% en peso o más de agua), con base en el peso total de la composición de recubrimiento.

25 Los recubrimientos curados de la invención se adhieren con preferencia bien al metal (por ejemplo, acero, acero libre de estaño (TFS, por su sigla en inglés), placa de estaño electrolítica (ETP, por su sigla en inglés), y aluminio) y proporcionan altos niveles de resistencia a la corrosión o degradación que puede ser provocada por la exposición prolongada a, por ejemplo, productos, alimentos o bebidas. Los recubrimientos se pueden aplicar a cualquier superficie adecuada, que incluyen las superficies interiores de los contenedores, las superficies exteriores de los contenedores, los extremos de los contenedores, y combinaciones de los mismos.

35 Los recubrimientos curados de la invención son en particular bien adecuados como recubrimientos adherentes para latas de metal o contenedores, si bien se pueden recubrir muchos otros tipos de artículos. Los ejemplos de tales artículos incluyen cierres (que incluyen, por ejemplo, superficies internas de tapas twist-off para contenedores de alimentos y bebidas); coronas internas; latas de dos y tres piezas (que incluyen, por ejemplo, contenedores de alimentos y bebidas); latas embutidas poco profundas; latas embutidas profundas (que incluyen, por ejemplo, latas de alimentos embutidas y reembutidas de múltiples etapas); extremos de latas (que incluyen, por ejemplo, extremos de latas de fácil apertura o extremos de latas de cerveza y bebidas); contenedores monobloque de aerosol; artículos de envasado médicos; y contenedores industriales generales, latas y extremos de latas.

40 De acuerdo con lo mencionado con anterioridad, las composiciones de recubrimiento preferidas de la invención son en particular adecuadas para su uso en la formación de recubrimientos en contacto con los alimentos en las superficies de metal de los contenedores de alimentos o bebidas (por ejemplo, las superficies interiores de las latas de alimentos, bebidas). Con preferencia, los recubrimientos curados se pueden formar en una retorta cuando se emplean en aplicaciones de contenedores de alimentos o bebidas. Los recubrimientos curados preferidos son capaces de soportar condiciones de temperatura elevada con frecuencia asociadas a los procesos de retorta u otros procesos de preservación o esterilización de alimentos o bebidas. Los recubrimientos curados preferidos en particular exhiben una resistencia mejorada a tales condiciones mientras están en contacto con los productos de alimentos o bebidas que exhiben una o más propiedades químicas agresivas (o corrosivas) bajo tales condiciones. Los ejemplos de tales productos de alimentos o bebidas agresivos pueden incluir productos a base de carne, productos a base de leche, productos a base de frutas, bebidas energéticas, y productos ácidos o acidificados.

55 Se contempla además que la composición de recubrimiento de la invención tiene utilidad fuera de las aplicaciones de recubrimiento de envasado. Los ejemplos de tales aplicaciones pueden incluir otras aplicaciones de recubrimiento tales como recubrimientos industriales.

60 Las composiciones de recubrimiento de la invención se pueden aplicar en un sistema de una sola capa, o monocapa, o pueden constituir una o más capas de un sistema de múltiples capas. Las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar, por ejemplo, ya sea directamente a un sustrato o a una o más capas intermedias (por ejemplo, capas de tamaño) aplicadas al sustrato.

65 En algunas formas de realización, la composición de recubrimiento de la invención se puede aplicar como una monocapa directamente a, por ejemplo, un superficie exterior o interior (es decir, en contacto con los alimentos) de un contenedor de metal de alimentos o bebidas.

En algunas formas de realización, la composición de recubrimiento puede comprender una o más capas de un

sistema de múltiples capas adecuado para su uso como un recubrimiento en contacto con los alimentos. Por ejemplo, una capa que incluye el polímero aglutinante se puede aplicar como una capa de base (o tamaño) con una o más capas aplicadas sobre la capa de tamaño. Algunos ejemplos de tales sistemas de múltiples capas incluyen (i) recubrimientos que tienen dos o más capas de la composición de recubrimiento de la invención y (ii) recubrimientos que incluyen una capa superior de organosol aplicada sobre una capa de tamaño formada a partir de la composición de recubrimiento de la invención.

La composición de recubrimiento se puede aplicar a un sustrato por el uso de cualquier procedimiento adecuado, tal como un recubrimiento por pulverización, un recubrimiento por rodillos, un recubrimiento por bobinas, un recubrimiento por cortinas, un recubrimiento por inmersión, un recubrimiento por menisco, recubrimiento de beso, un recubrimiento por cuchillas, recubrimiento por cuchillas, un recubrimiento por inmersión, un recubrimiento por ranuras, y un recubrimiento por deslizamiento, así como también otros tipos de recubrimiento predosificados. En una forma de realización, en la que el recubrimiento se utiliza para recubrir láminas de metal o bobinas, el recubrimiento se puede aplicar por medio de un recubrimiento por rodillo.

La composición de recubrimiento se puede aplicar sobre un sustrato antes de, o después de formar el sustrato en un artículo. En algunas formas de realización, por lo menos una porción de un sustrato plano está recubierta con una capa de la composición de recubrimiento de la invención, que se cura a continuación, antes de que se forme el sustrato plano en un artículo.

Después de la aplicación de la composición de recubrimiento sobre un sustrato, la composición se puede curar por el uso de una variedad de procesos, que incluyen, por ejemplo, cocción en horno por cualquiera de los métodos convencionales o de convección, o cualquier otro método que proporcione una temperatura elevada adecuada para el curado del recubrimiento. El proceso de curado se puede llevar a cabo ya sea en pasos discretos o combinados. Por ejemplo, los sustratos se pueden secar a temperatura ambiente para dejar las composiciones de recubrimiento en un estado en gran medida no reticulado. Los sustratos recubiertos a continuación se pueden calentar para curar completamente las composiciones. En ciertos casos, las composiciones de recubrimiento de la invención se pueden secar y curar en un solo paso.

El proceso de curado se puede llevar a cabo a cualquier temperatura adecuada, que incluyen, por ejemplo, temperaturas en el intervalo de 177° C a 250° C. Si la bobina de metal es el sustrato a recubrir, se puede llevar a cabo el curado de la composición de recubrimiento aplicada, por ejemplo, por medio del sometimiento del metal recubierto hasta una temperatura de 225° C a 250° C durante normalmente 10 a 30 segundos.

Para formas de realización del polímero aglutinante que emplean grupos isocianato desbloqueables, las condiciones de curado con preferencia son configuradas de manera adecuada para lograr una cantidad deseada de desbloqueo y reticulación.

MÉTODOS DE ENSAYO

A menos que se indique lo contrario, los siguientes métodos de ensayo se utilizaron en los ejemplos que siguen.

A. Método de Retorta

Este ensayo proporciona una indicación de una capacidad de un recubrimiento para resistir condiciones frecuentemente asociadas con la conservación o la esterilización de alimentos o bebidas. Para la presente evaluación, las muestras de sustrato recubiertas (en forma de, por ejemplo, paneles planos de ETP o TFS) se colocaron en un recipiente y se sumergieron parcialmente en una sustancia de ensayo. Mientras estaban sumergidas en la sustancia de ensayo, las muestras de sustrato recubiertas se colocaron en un autoclave y se sometieron a calor de 130° C y presión de 1 atm por encima de la presión atmosférica durante un período de tiempo de 60 minutos. Justo después de la retorta, las muestras de sustrato recubiertas se ensayaron para determinar la adhesión, la resistencia al despigmentado, y/o la resistencia a las tinciones.

B. Ensayo de Adhesión

El ensayo de adhesión se llevó a cabo para evaluar si las composiciones de recubrimiento se adhieren al sustrato recubierto. El ensayo de adhesión se llevó a cabo de acuerdo con el estándar ASTM D 3359 - Método de Ensayo B, por el uso de cinta SCOTCH 610, disponible de 3M Company de Saint Paul, Minnesota. La adhesión es por lo general una clasificación en una escala de 0 a 10, en la que una calificación de "10" indica que no hay fallo de adhesión, una puntuación de "9" indica el 90% del recubrimiento permanece adherido, una calificación de "8" indica 80% del recubrimiento permanece adherido, y así sucesivamente. En la presente memoria, se considera que un recubrimiento satisface el ensayo de adhesión si exhibe una calificación de adhesión de por lo menos 8.

C. Ensayo de resistencia al despigmentado

La resistencia al despigmentado mide la capacidad de un recubrimiento para resistir el ataque de diversas soluciones. De manera típica, el despigmentado se mide por la cantidad de agua absorbida en una película recubierta. Cuando la película absorbe el agua, por lo general se vuelve turbia o se ve blanca. El despigmentado por lo general se mide de manera visual por el uso de una escala de 0 a 10, en la que una calificación de "10" indica que no hay despigmentado, una calificación de "8" indica un leve blanqueamiento de la película, y una calificación de "5"

indica un blanqueamiento de la película, y así sucesivamente. Las calificaciones de despigmentado de 7 o más se desean de manera típica para recubrimientos de envasado comerciales y de manera óptima 9 o superiores.

D. Ensayo de resistencia a disolventes

5 La extensión del "curado" o reticulación de un recubrimiento se mide como una resistencia a los disolventes, tales como metil etil cetona (MEK, por su sigla en inglés) o alcohol isopropílico (IPA, por su sigla en inglés). Este ensayo se llevó a cabo de acuerdo con lo descrito en el estándar ASTM D 5402 - 93. Se dice que el número de frotamientos dobles (es decir, un movimiento hacia atrás y hacia adelante). Con preferencia, la resistencia a los disolventes de MEK es de por lo menos 30 frotamientos dobles.

E. Ensayo de doblado de las cuñas

10 Este ensayo proporciona una indicación de un nivel de flexibilidad de un recubrimiento y un grado de curado. Para la presente evaluación, se formaron cuñas de ensayo a partir de láminas de ensayo de metal rectangulares recubiertas (que median 12 cm de largo por 5 cm de ancho). Las cuñas de ensayo se formaron a partir de las láminas recubiertas por medio del plegado (es decir, el doblado) de las láminas alrededor de un mandril. Para lograr esto, el mandril se posicionó en las láminas recubiertas de manera tal que estuviera orientado paralelo a, y equidistante de, los bordes de 12 cm de las láminas. Las cuñas de ensayo resultantes tenían un diámetro de cuña 6 mm y una longitud de 12 cm. Para evaluar las propiedades de doblado de las cuñas de los recubrimientos, las cuñas de ensayo se posicionaron de manera longitudinal en un bloque de metal de un probador de doblado de las cuñas y un peso de 2,4 kg se dejó caer sobre las cuñas de ensayo desde una altura de 60 cm.

25 Las cuñas de ensayo deformadas se sumergieron entonces en una solución de ensayo de sulfato de cobre (preparada por medio de la combinación de 20 partes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 70 partes de agua desionizada, y 10 partes de ácido clorhídrico (36%)) durante aproximadamente 2 minutos. El metal expuesto se examinó bajo un microscopio y se midieron los milímetros del fallo del recubrimiento a lo largo del eje de deformación de las cuñas de ensayo.

Los resultados de este ensayo para los recubrimientos preparados de acuerdo con la presente invención se presentan en la Tabla 5A, con los datos expresados como porcentaje de doblado de las cuñas por el uso del siguiente cálculo:

$$100\% \times [(120 \text{ mm}) - (\text{mm de fallo})]/(120 \text{ mm}).$$

35 En la presente memoria, se considera que un sistema de recubrimiento de capa única satisface el ensayo de doblado de las cuñas si exhibe un porcentaje de doblado de las cuñas del 70% o más, mientras que en la presente memoria se considera que un sistema de recubrimiento de dos capas satisface el ensayo si exhibe un porcentaje de doblado de las cuñas de 85% o más.

F. Ensayo de Dibujo en Caja de 4 Esquinas

40 Este ensayo proporciona una indicación tanto de la flexibilidad como de la adhesión de un recubrimiento curado sobre un sustrato. De manera típica, un panel plano recubierto se estampa en una caja de 5 caras (una pared de fondo, cuatro paredes laterales, y una parte superior abierta) por el uso de una prensa equipada con una herramienta específica que presenta 4 ángulos con diferentes radios de curvatura. Para los datos en los ejemplos siguientes, se utilizó una prensa modelo KE2130A de Prensas COFMO (93297 Tremblay - Francia). La herramienta permite la deformación de un panel de metal plano de 120 x 120 milímetros (mm) en una caja de 50x60x17 mm.

45 Después de la formación de la caja, cada una de las cuatro esquinas de la caja se inspecciona de manera visual por medio de la observación de los desgarros para evaluar la adherencia del recubrimiento. Si no se observan defectos visuales para una esquina en particular, la esquina se clasifica como "aprobada". Con preferencia, dos o más esquinas aprueban el ensayo de dibujo en caja de 4 esquinas, y de manera óptima tres o más esquinas.

G. Cuantificación de Compuestos de Isocianato Móviles

50 Este ensayo mide la cantidad de isocianato extraíble presente en un recubrimiento de polímero curado. Los compuestos de isocianato móviles se extraen del recubrimiento curado con acetonitrilo durante 24 horas a temperatura ambiente. Se añade un agente de derivatización para estabilizar los grupos isocianato libres de manera simultánea con su extracción. La metodología se describe en el siguiente documento: M. Driffield, E. L. Bradley y L. Castle, Journal of Chromatography A, 1141 (2007) 61 a 66.

H. Ensayo de Resistencia a las tinciones

60 La resistencia a las tinciones se mide por lo general de manera visual por el uso de una escala de 0 a 10, en la que una calificación de "10" indica que no hay tinción y una calificación de "0" indica un cambio completo del color de la película. Las muestras de sustrato recubierto se calificaron para la resistencia a las tinciones de acuerdo con lo presentado a continuación:

- 10: no se observa decoloración del recubrimiento
- 8 a 9: se observa una muy ligera decoloración del recubrimiento
- 7: se observa cierta decoloración del recubrimiento

- 6: se observa una decoloración apreciable del recubrimiento
- 2 a 5: se observa una fuerte decoloración del recubrimiento
- 0 a 1: se observa una muy fuerte decoloración del recubrimiento

5 Las clasificaciones de resistencia a las tinciones de por lo menos 6 de manera típica se desean para recubrimientos viables comercialmente y de manera óptima 8 o superior. En la presente memoria se considera que un recubrimiento satisface el ensayo de resistencia a las tinciones si exhibe una calificación de tinciones de por lo menos 6 cuando se ensaya de acuerdo con lo descrito con anterioridad.

10 I. Ensayo de Porosidad

Este ensayo proporciona una indicación del nivel de flexibilidad de un recubrimiento. Por otra parte, este ensayo mide la capacidad de un recubrimiento para retener su integridad a medida que se somete al proceso de formación necesario para producir un extremo de lata de alimentos o bebidas. En particular, es una medida de la presencia o ausencia de grietas o fracturas en el extremo formado. Para ser adecuado para aplicaciones de extremo de lata de alimentos o bebidas, una composición de recubrimiento debe exhibir con preferencia suficiente flexibilidad para adaptarse al contorno extremo de la porción de remache del extremo de lata de fácil apertura de alimentos o bebidas.

20 El extremo normalmente se coloca en una taza llena de una solución electrolítica. La taza se invierte para exponer la superficie del extremo a la solución de electrolito. Entonces se mide la cantidad de corriente eléctrica que pasa a través del extremo. Si el recubrimiento permanece intacto (sin grietas o fracturas) después de la fabricación, una corriente mínima pasará a través del extremo.

25 Para la presente evaluación, se expusieron 206 extremos de lata de apertura estándar totalmente convertido durante un período de 4 segundos a una solución de electrolito compuesta por NaCl al 1% en peso en agua desionizada. Las exposiciones de metal se midieron por el uso de un WACO Enamel Rater II, disponible de la empresa Wilkens-Anderson, Chicago, Illinois, con una tensión de salida de 6,3 voltios. Se informó la corriente eléctrica medida en miliamperios. Las continuidades finales de manera típica se ensayan inicialmente y después de que los extremos se someten a pasteurización o retorta.

30 En la presente memoria se considera que un recubrimiento satisface el ensayo de porosidad si pasa una corriente eléctrica (después de la formación del extremo) de menos de aproximadamente 10 miliamperios (mA) cuando se ensayan de acuerdo con lo descrito con anterioridad.

35 Los recubrimientos preferidos de la presente invención antes de la retorta o pasteurización pasan menos de 10 mA cuando se ensayan de acuerdo con lo descrito con anterioridad, con mayor preferencia menos de 5, incluso con mayor preferencia menos de 2, y de manera óptima de menos de 1 mA. Después de la pasteurización o retorta, los recubrimientos preferidos exhiben continuidades de menos de 20, con mayor preferencia menos de 10, incluso con mayor preferencia menos de 5, y aún con mayor preferencia menos de 2 mA.

40 EJEMPLOS

La invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos. Se ha de entender que los ejemplos, los materiales, las cantidades y los procedimientos particulares se han de interpretar ampliamente de acuerdo con el alcance de las invenciones de acuerdo con lo expuesto en la presente memoria. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso y todos los pesos moleculares son peso molecular promedio en peso. A menos que se especifique lo contrario, todos los productos químicos utilizados están disponibles comercialmente de, por ejemplo, Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri.

50 Ejemplo 1: Preparación de Poliésteres Terminados en Hidroxilo A a C

Los poliésteres terminados en hidroxilo A a C se produjeron de acuerdo con lo descrito a continuación.

55 Los componentes de cada uno de los poliésteres A y B en las cantidades indicadas a continuación en la Tabla 1 se cargaron en un recipiente separado, equipado con un agitador, un condensador de reflujo, una columna de relleno, un termopar, y una manta de calentamiento. Cada mezcla se calentó a un máximo de 250° C. Durante la reacción, el agua se extrajo por medio de destilación hasta que se alcanzó un índice de acidez de 15 a 25. A continuación, cada poliéster se diluyó con xileno para conseguir un contenido no volátil (NVC, por su sigla en inglés) de aproximadamente 93% en peso para el poliéster A y 95% en peso para el poliéster B. Las mezclas se sometieron a destilación azeotrópica hasta que se alcanzó un índice de acidez de 7 para el poliéster A y 5 para el poliéster B. Después de este paso, cada uno de los poliésteres A y B se diluyeron a continuación con disolvente SOLVESSO 100 para llegar a un NVC de aproximadamente 70% en peso.

65 Los componentes de poliéster C en las cantidades indicadas a continuación en la Tabla 1 se cargaron en un recipiente equipado con un agitador, un condensador de reflujo, una columna de relleno, un termopar, y una manta de calentamiento. La mezcla se calentó a un máximo de 215° C de manera tal que la temperatura del destilado en la parte superior del condensador parcial no excediera de 102° C. Durante la reacción, el agua se extrajo por medio de destilación hasta que se alcanzó un índice de acidez de 15 a 25. A continuación, el poliéster se diluyó con xileno

para lograr un NVC de 94% en peso. La mezcla se sometió a destilación azeotrópica hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 7 y una viscosidad de corte (75% en xileno) de aproximadamente 150 poises a 25° C. Después de este paso, se diluyó el poliéster con disolvente SOLVESSO 100 para llegar a un NVC de aproximadamente 70% en peso. La viscosidad fue de 63 poises a 25° C, el número de ácido fue de 7,3 y el NVC fue de 69.4% (1 g, 60 mn, 130° C).

Tabla 1

Componente	Cantidad (% en peso)		Cantidad (partes en peso)
	Poliéster A	Poliéster B	Poliéster C
Neopentilglicol		18,64	742,8
Etilenglicol		2,96	
1,4-ciclohexanodimetanol	9,14	10,54	424
2-butil-2-etil-1,3-propanodiol	31,49		
Monoetilenglicol			119
Anhídrido Náutico			330
Ácido sebácico	27,96		
Ácido isoftálico		37,28	1272
Ácido graso dímero RADIACID 960	31,41	30,58	517
Catalizador organometálico	0,05	0,05	2
Hidroquinona metil éter			2

10

Ejemplo 2: Preparación de Poliisocianato A Parcialmente Bloqueados

Se produjo un compuesto de poliisocianato parcialmente bloqueado A por el uso de los componentes enumerados a continuación en la Tabla 2. Los disolventes "secados" en la Tabla 2 se mezclaron de antemano con tamices moleculares para evitar la presencia de agua.

15

Se produjo un compuesto de poliisocianato parcialmente bloqueado A por medio de la disolución primero de comprimidos de isocianato VESTANATE 1890/100 en xileno secado en un reactor a 100° C. Después de 1 hora de mezcla, se añadió caprolactama en el reactor. Se observó la disolución completa de la caprolactama después de unos minutos. El reactor se calentó lentamente a 100° C. Después del paso de calentamiento, el % de NCO (es decir, el peso de grupos isocianato dividido por el peso de la mezcla en el reactor) de la mezcla se determinó por medio de titulación y la reacción se detuvo cuando se alcanzó el % de NCO teórico (es decir, en este caso, el punto teórico en el que se calcula un tercio de los grupos NCO a ser bloqueados y dos tercios se calcularon para ser desbloqueados), que duró menos de 2 horas. La mezcla resultante se diluyó luego con una segunda carga de xileno para obtener una mezcla que tenía un NVC de 60% en peso.

25

Tabla 2

Componente	Cantidad (% en peso)
Poliisocianato basado en IPDI*	51,9
Caprolactama	8,1
Xileno secado	15
Xileno secado de carga 2	25
Producto VESTANATE 1890/100 disponible de DEGUS-S.A.	

Ejemplo 3: Producción de Polímeros de Poliéster-Carbamato

Se produjeron polímeros de Poliéster-Carbamato A a C por el uso de los componentes enumerados a continuación en la Tabla 3.

30

Cada uno de los polímeros A y B de poliéster-carbamato se produjeron de acuerdo con lo presentado a continuación. Los poliésteres respectivos A y B se cargaron en un reactor y se calentaron hasta 70° C. Después, se añadió la mezcla de poliisocianato parcialmente bloqueado A al reactor durante 20 minutos por el uso de un embudo de

35

adición, que se lavó con disolvente SOLVESSO 100 después de que la adición estaba completa. La reacción se continuó hasta que la mezcla exhibía una viscosidad estable, que tomó aproximadamente 4 a 6 horas. Después, la mezcla se diluyó con disolvente DOWANOL PMA para el polímero de Poliéster-Carbamato A y butanol para el polímero de Poliéster-Carbamato B.

El polímero de poliéster-carbamato C se produjo de acuerdo con lo presentado a continuación. El poliéster C se cargó en un reactor y se calentó hasta 100° C. Después, se añadió la mezcla de poliisocianato parcialmente bloqueado A al reactor durante 10 minutos por el uso de un embudo de adición, que se lavó inmediatamente con disolvente SOLVESSO 100. La temperatura se mantuvo alrededor de 100° C y la reacción se continuó hasta que la mezcla exhibía una viscosidad estable y el contenido de NCO era menor del 0,01% (expresado en peso de grupos de NCO). Después, se añadió butanol y la mezcla se homogeneizó a 80° C durante 30 minutos. Finalmente, se añadió el disolvente SOLVESSO 100 adicional a 80° C. La viscosidad fue de aproximadamente 28 poises a 25° C, no se detectó NCO por medio de titulación, y el NVC fue de 55,7% (1 g, 60 min, 130° C).

Tabla 3

Componente (en % en peso)	Polímero de Poliéster-Carbamato		
	A	B	C
Poliéster A	66,3		
Poliéster B		58,4	
Poliéster C			63,7
Poliisocianato Parcialmente Bloqueado A	14,3	23,5	17,3
Disolvente SOLVESSO 100	4,0	2,7	3,56
Disolvente DOWANOL PMA		15,4	
Butanol	15,4		7,06
Disolvente SOLVESSO 100			8,33

Ejemplo 4: Composición de Recubrimiento

Se preparó una composición de recubrimiento que incluía el polímero de poliéster-carbamato del Ejemplo 3. La composición de recubrimiento se preparó por el uso de los componentes enumerados a continuación en la Tabla 4. El componente 1 se colocó en un recipiente limpio. Los componentes 2 a 4 se añadieron lentamente a la mezcla bajo agitación moderada. Una vez que la adición estaba completa, se añadió lentamente una premezcla de los componentes 5 y 6 al recipiente. Después, se añadió el componente 7 y se mantuvo la agitación. La viscosidad final y los sólidos de la composición de recubrimiento se ajustaron con el componente 8.

Tabla 4

Componente		Cantidad (% en peso)
1	Poliéster-Carbamato A del Ej. 3	64,50
2	Agente de reticulación fenólico de tipo resol	8,58
3	Agente de reticulación fenólico de tipo resol	7,41
4	Agente de reticulación fenólico de tipo resol	3,83
5	Catalizador ácido CYCAT 600	0,26
6	Butanol	1,03
7	Cera Lubrifiant K39	1,29
8	Butilglicol	13,1
TOTAL:		100

Ejemplo 5: Recubrimiento de Capa Única en Contacto con los Alimentos

La composición de recubrimiento del Ejemplo 4 se aplicó como un sistema de recubrimiento de capa única tanto en un sustrato de ETP como de TFS por el uso de un recubridor en barra Núm. 12. Los sustratos recubiertos se curaron durante 12 minutos en un horno de 200° C para obtener recubrimientos curados que tenían un peso de película seca de aproximadamente 7 gramos por metro cuadrado (g/m²). Las muestras recubiertas se sometieron a diversos ensayos para evaluar las propiedades del recubrimiento. Los resultados de estos ensayos se indican a continuación

en las Tablas 5A y 5B.

Tabla 5A: Resultados de Ensayo de Varias Propiedades de Recubrimiento para el Sistema de Capa Única del Ejemplo 5

Propiedades del Recubrimiento	Recubrimiento de Capa Única Curado del Ejemplo 5	
	En Sustrato de ETP ¹	En Sustrato de TFS
Número de frotaciones dobles de MEK	> 50	> 50
Adhesión	100% OK	100% OK
Dureza ²	1000	1200
Coefficiente de Fricción Estático ³	0,05 a 0,06	0,05 a 0,06
Doblado de las cuñas	87,5%	
Agrietamiento ⁴	sin evidencia	
Fabricación Final (no después del lubricante)	OK	OK
Porosidad (promedio en miliamperios para 6 extremos de lata)	8,3 mA	13,4 mA
Migración general ⁵ (mg/dm ²)	4,4	

¹El sustrato de ETP fue de 2,8/2,8 ETP (es decir, láminas de ETP que tienen un peso de estaño sobre cada lado de la lámina de 2,8 g/m²).

²La dureza del recubrimiento se ensayó por el uso de un aparato de ensayo BykOdur. El principio del ensayo es determinar la fuerza necesaria para rayar la película de laca por el uso de un clavo metálico en el que un muelle aplica una presión dada. El clavo es arrastrado a lo largo de la película, y se registra la presión ejercida en ella.

³El coeficiente de fricción estático se determinó por el uso de un aparato de ensayo Altek.

⁴El agrietamiento del recubrimiento se determinó a través de la evaluación visual. La película fue examinada para detectar cualquier signo de microfisuras, con especial atención a las áreas estresadas/formadas.

⁵La migración general se determinó de acuerdo con la normativa europea y de la FDA para el cumplimiento del contacto con los alimentos.

5

Tabla 5b: Resultados de Ensayo de la Retorta para el Sistema de Capa Única del Ejemplo 5

Material de Ensayo de la Retorta	Despigmentado		Microampollas ³		Adhesión		Porosidad (mA)	
	ETP	TFS	ETP	TFS	ETP	TFS	ETP	TFS
Material "O"	10	10			10	10	4	16,4
Material "R"	10	10			10	10	7,2	2,1
Material "S"	9	8	9/7	7/4	10	10	23,2	> 50
Ácido Acético (3%) + NaCl (2%) ²	10		10/10	5/3	10		22	> 50
Ácido láctico (1%) ²	10		10/9	7/5	10		16,4	
NaCl (2%) ²	10	10			10	10	5,8	6,3

¹El sustrato de ETP fue de 2,8/2,8 ETP.

²Cada una de estas soluciones estimulantes se preparó por el uso de agua desionizada.

³Se utilizó una evaluación visual para determinar si estaban presentes microampollas en las películas. Los resultados se clasifican desde 0 = muy pobre, hasta 10 = excelente (o libre de defectos). El formato X/Y de los datos corresponden, respectivamente, a las áreas planas/formadas de la película.

10 De acuerdo con lo ilustrado en los datos de la Tabla 5B anteriores, los recubrimientos curados exhiben buenas propiedades de resistencia a la corrosión cuando se desafiaron con una amplia variedad de simulantes de alimentos. En la Tabla 5B, el Material "O" es una solución simulante para la simulación de las propiedades oxidantes de los productos alimenticios envasados que contienen elementos traza de materiales que aceleran la corrosión a través de su efecto catalítico o despolarizante. El Material "R" es una solución simulante para la simulación de las propiedades corrosivas de los productos reductores tales como, por ejemplo, frutas ácidas (por ejemplo, zumo de

5 pomelo y zumo de tomate) y judías verdes. El Material "S" es una solución simulante para la simulación de las propiedades corrosivas de los productos alimenticios envasados que contienen salmuera, ácido, y azufre y es un ensayo muy agresivo para inducir la formación de ampollas en la película.

10 Los datos anteriores de las Tablas 5A y 5B indican que la composición de recubrimiento del Ejemplo 5 se puede utilizar con éxito como una composición de recubrimiento de capa única para latas de alimentos y extremos de latas de alimentos destinadas para el contacto con una variedad de productos alimenticios envasados.

Ejemplo 6: Recubrimiento de Múltiples capas en Contacto con los Alimentos

10 Un sistema de recubrimiento de múltiples capas se preparó con una capa superior de organosol se aplicó a una capa de tamaño formada a partir de la composición de recubrimiento del Ejemplo 4. La capa superior de organosol se preparó a partir de los componentes enumerados a continuación en la Tabla 6.

15 Tabla 6: Capa Superior de Organosol

Componente	Cantidad (% en peso)
Poliéster-Carbamato B	34,51
Polvo de PVC GEON 178	37,96
Butilglicol	25,45
Cera de lanolina Lubrifiant K39	1,04
Cera Lubaprint 436ND	1,04
Total	100

15 El polvo de PVC GEON 178 se tamizó suavemente en la resina de poliéster-carbamato B del Ejemplo 3 bajo agitación moderada. Los restantes componentes se combinaron a continuación con esta mezcla y la mezcla resultante se sometió a dispersión de alta velocidad durante 20 minutos para producir la composición de recubrimiento de organosol final.

20 Se aplicó la composición de recubrimiento del Ejemplo 4, por el uso de un recubridor en barra Núm. 12, como una capa de tamaño en las láminas de TFS. Las láminas de TFS recubiertas se curaron en un horno a 200° C durante 10 minutos. Después de enfriar, la composición de recubrimiento de organosol se aplicó sobre la capa de tamaño curada por el uso de un recubridor en barra Núm. 14. Las láminas recubiertas se colocaron luego en un horno de 190° C durante 10 minutos.

25 Tabla 7: Resultados de los Ensayos de Recubrimiento para un Sistema de Dos Capas

Ensayo de Dibujo en Caja de 4 Esquinas	Antes de la Retorta (interior/exterior)			4/4
	Después de la Retorta con NaCl al 2% (exterior)			4
Ensayos de la Retorta				
Simulante	Despigmentado	Adhesión	Microampollas ¹	Tinción
NaCl (2%)	10	10		
Material "R"	10	10		
Acético ácido al 1% + NaCl al 1%		10	8/6	
Simulante de Sulfuración A	10	10		10
Simulante de Sulfuración B	10	10		10
¹ Véase la nota 3 al pie de la Tabla 5B.				

30 Las ensayos de retorta anteriores se llevaron a cabo a 130° C durante 60 minutos por el uso de extremos regulares de latas de alimento.

35 De acuerdo con lo mostrado en los datos de la Tabla 7, el sistema curado de múltiples capas exhibió excelentes propiedades de recubrimiento.

Ejemplo 7: Preparación de Poliéster Terminado en Hidroxilo

Se produjo un poliéster terminado en hidroxilo C de acuerdo con lo descrito a continuación. Los componentes del

5 poliéster C se introdujeron en las cantidades indicadas a continuación en la Tabla 8 (excepto anhídrido trimelítico) en un recipiente equipado con un agitador, un condensador de reflujo, una columna de relleno, un termopar, y una manta de calentamiento. Durante la reacción, el agua se extrajo por medio de destilación hasta que se alcanzó un índice de acidez más bajo que 3. A continuación, el poliéster se diluyó con Dowanol PMA para lograr un contenido no volátil (NVC) de aproximadamente 80%.

10 La funcionalidad de ácido se introdujo por medio de la adición al medio de reacción del anhídrido trimelítico. La temperatura de la reacción se mantuvo alrededor de 130° C. La reacción se prosiguió hasta alcanzar un índice de acidez estable de alrededor de 103 a 105. A continuación, el poliéster se diluyó con Dowanol PMA para lograr un NVC de 80%.

Tabla 8

Componente	Cantidad (% en peso)
Neopentilglicol	30,02
Trimetilolpropano	14,68
Acido adipico	18,32
Acido isoftálico	20,83
Anhídrido trimelítico	16,06
Dilaurato de dibutilestaño (DBTL)	0,07

15 Ejemplo 8: Preparación de Poliisocianato Parcialmente Bloqueados B

Se produjo un compuesto de poliisocianato parcialmente bloqueado B por el uso de los componentes enumerados a continuación en la Tabla 9. Los disolventes "secados" de la Tabla 9 se mezclaron previamente con tamices moleculares para evitar la presencia de agua.

20 Se produjo un compuesto de poliisocianato parcialmente bloqueado B por medio de la disolución primero de isocianato DESMODUR 3390 (disponible de Bayer) en ciclohexanona secada en un reactor a 60° C. Se añadió lentamente DIPA para evitar una exotermia por encima de 70° C. Después del paso de calentamiento, el % de NCO de la mezcla se determinó por medio de titulación y la reacción se detuvo cuando se alcanzó el % de NCO teórico (es decir, en este caso, el punto teórico en el que se calculó que un tercio de los grupos NCO estaban bloqueados y se calculó que dos tercios estaban desbloqueados), que duró menos de 2 horas. La mezcla resultante tenía un NVC de 85% en peso.

Tabla 9

Componente	Cantidad (% en peso)
DESMODUR 3390 (90% de NVC)	80,371
Diisopropilamina 99% de NVC (DIPA)	12,794
Ciclohexanona	6,835

30 Ejemplo 9: Producción de un Polímero de Poliéster-Carbamato Dispersable en Agua

Un polímero de poliéster-carbamato dispersable en agua se produjo por el uso de los componentes enumerados a continuación en la Tabla 10. El poliéster C se cargó primero en un reactor y se calentó hasta 60° C. Después, se añadió la mezcla de poliisocianato parcialmente bloqueado B al reactor durante 20 minutos por el uso de un embudo de adición, que se lavó con el disolvente Dowanol PMA después de que la adición se había completado. La reacción se continuó hasta que la mezcla exhibió un % de NCO libre menor que 0,2%. Después, la mezcla se diluyó con disolvente butil cellosolve. Después se añadió una premezcla (DMEA/agua) durante 10 minutos al medio de reacción para formar una sal de carboxilato. Después de una espera de 1 hora a 60° C, se añadió agua caliente (50° C) para obtener un poliéster-carbamato hidrosoluble a 35% de NVC en peso.

40

Tabla 10

Componente	Cantidad (% en peso)
Poliéster C (80% de NVC)	29,794
Poliisocianato parcialmente bloqueado B (85% de NVC)	13,134

Butil Cellosolve	2,290
Disolvente DOWANOL PMA	0,842
DMEA	3,904
AGUA	3,904
AGUA caliente	46,132

Ejemplo 10: Composición de Recubrimiento a Base de Agua

Se preparó una composición de recubrimiento a base de agua que incluía el polímero de poliéster-carbamato del Ejemplo 9. La composición de recubrimiento se preparó por el uso de los componentes enumerados a continuación en la Tabla 11. El componente 1 se colocó en un contenedor limpio. Los componentes 2 a 4 se añadieron lentamente a la mezcla bajo agitación moderada. La viscosidad final y los sólidos de la composición de recubrimiento se ajustaron con el componente 5.

Tabla 11

Componente		Cantidad (% en peso)
1	Poliéster-Carbamato del Ej. 9 (35% de NVC)	82,7
2	Agente de reticulación fenólico (de tipo resol)	2,5
3	Agente de reticulación de hexa metil melamina	2,5
4	Emulsión de cera de carnauba	1
5	Agua	11,3
TOTAL:		100

La composición de recubrimiento del Ejemplo 10 se aplicó en un peso de película seca de 12 g/m² sobre un sustrato de aluminio y se curó 10 segundos en un horno de aire pulsado con el fin de llegar a una PMT de 220 a 225° C. Los paneles se ensayaron luego para determinar la resistencia química y se examinaron después de la inmersión en varias soluciones en las condiciones descritas a continuación en la Tabla 12. De acuerdo con lo ilustrado por los datos de la Tabla 12, el recubrimiento exhibió una buena resistencia química en una variedad de soluciones de desafío.

Tabla 12

Condiciones de Ensayo	Despigmentado	Adhesión	Tinciones
Ensayo Dowfax [45 min. a 185° F (85° C)]	9	10	
Pasteurización de Agua [30 min. a 153° F (67,2° C)]	10	10	
Proceso de Agua [90 min. a 250° F (121,1° C)]	10	10	
Proceso de Gatorade [30 min. a 250° F (121,1° C)]	8	10	10
Proceso de Café [60 min. a 250° F (121,1° C)]	2	10	0

Ejemplo 11: Composición de recubrimiento

El recubrimiento se preparó por medio de la mezcla de los componentes incluidos en adelante en la Tabla 13 por el uso de un agitador. La viscosidad de la composición de recubrimiento resultante se ajustó con xileno para estar en el intervalo de 70 a 80 segundos de acuerdo con se midió por el uso de una taza Ford Núm. 4 a 25° C. Se determinó que el NVC de la composición de recubrimiento fue de 42,6% (1 g, 30 min, 200° C).

Tabla 13

Componente	Cantidad (partes en peso)
Mezcla de disolvente de ésteres de dimetilo de diácidos C4 a C6	6,81
Disolvente DOWANOL PMA	6,81

ES 2 689 949 T3

Disolvente SOLVESSO 100	2,27
Agente de reticulación fenólico de tipo resol	15,68
Agente de reticulación fenólico de tipo resol	5,00
Agente de reticulación de amino formaldehído	0,73
Solución de catalizador ácido CYCAT 600 (20% en butilglicol)	0,91
Cera LUBAPRINT 436	3,18
Solución de silicona BYK 310 (10% en xileno)	0,41
Poliéster-Carbamato C del Ejemplo 3	58
Xileno	5

5 La composición de recubrimiento Ejemplo 11 se aplicó sobre el sustrato de ETP (2,8/2,8) y las muestras de sustrato recubiertas se curaron durante 10 minutos en un horno a 200° C para obtener recubrimientos curados que tenían un peso de película seca de aproximadamente 7,9 g/m². Las muestras curadas se sometieron a diversos ensayos para evaluar las propiedades del recubrimiento. Los resultados de estos ensayos se indican a continuación en las Tablas 14A y 14B.

Tabla 14A

Número de frotaciones dobles de MEK	50
Doblado de las Cuñas	77%
Agrietamiento	sin evidencia
Fabricación Final (no después del lubricante)	OK
Porosidad (promedio en miliamperios para 6 extremos de lata)	8,2 mA

10

Tabla 14B

Material de Ensayo de la Retorta	Despigmentado	Microampollas	Adhesión	Porosidad (mA)	
				Antes de la Retorta	Después de la Retorta
Agua	9	10	10		
3% de ácido acético	8	10	10		
Simulante de Sulfuración	8	10	10		
NaCl (1%)	9	10	10	8,2	11,1
Las notas 1 a 3 al pie de la Tabla 5B son aplicables a la Tabla 14B.					

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Una composición de recubrimiento para su uso como un recubrimiento de envase en contacto con los alimentos, que comprende:
- un polímero que tiene:
- una cadena principal de poliéster, y
 por lo menos un grupo isocianato desbloqueable colgante unido a la cadena principal;
- 10 un agente de reticulación fenólico; y
 un portador líquido.
- 15 **2.** La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero incluye una pluralidad de grupos carbamato en la cadena principal del polímero y por lo menos un grupo hidroxilo terminal unido a la cadena principal, y en la que el polímero es un producto de reacción de componentes que comprenden:
- (i) un poliisocianato parcialmente bloqueado que tiene, en promedio, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5 grupos isocianato libres; y
- 20 (ii) un oligómero o polímero de poliéster terminado en hidroxilo;
 en el que la proporción de los grupos isocianato libres en (i) a los grupos hidroxilo terminales en (ii) es menor que 1.
- 25 **3.** La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el agente de reticulación fenólico comprende un agente de reticulación fenólico de resol.
- 4.** La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el agente de reticulación fenólico comprende el producto de reacción de un aldehído con un fenol.
- 30 **5.** La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el poliisocianato parcialmente bloqueado es un trímero de isocianato parcialmente bloqueado.
- 6.** La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el poliisocianato parcialmente bloqueado es un compuesto trímero que tiene dos isocianatos libres y un isocianato bloqueado.
- 35 **7.** La composición de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de recubrimiento comprende de 0,01% en peso a 30% en peso de uno o más agentes de reticulación, en peso de material no volátil en la composición de recubrimiento.
- 40 **8.** Un contenedor de alimentos o bebidas que tiene un recubrimiento en contacto con los alimentos sobre una superficie de metal, en el que el recubrimiento en contacto con los alimentos está formado a partir de la composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 45 **9.** El uso de una composición de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para la formación de un recubrimiento en contacto con los alimentos sobre una superficie de metal de un contenedor de alimentos o bebidas.