

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 675**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/32</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/42</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/76</b>	(2006.01)
<b>C09D 175/04</b>	(2006.01)
<b>C09D 175/06</b>	(2006.01)
<b>B65D 25/14</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.05.2010 PCT/US2010/035955**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2011 WO11149449**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2010 E 10721236 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2576649**

54 Título: **Polímero que tiene grupos policíclicos y composiciones de revestimiento de los mismos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.03.2019**

73 Titular/es:  
**SWIMC LLC (100.0%)  
101 West Prospect Avenue  
Cleveland, Ohio 44115, US**

72 Inventor/es:  
**STENSON, PAUL;  
PROUVOST, BENOIT;  
NIEDERST, JEFFREY;  
WIND, DONALD G. y  
EVANS, RICHARD H.**

74 Agente/Representante:  
**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 706 675 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Polímero que tiene grupos policíclicos y composiciones de revestimiento de los mismos

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un polímero y composiciones de revestimiento formuladas a partir del polímero.

10 **Antecedentes**

10 La aplicación de revestimientos sobre metales para retardar o inhibir la corrosión está muy establecida. Esto es especialmente cierto en el área de recipientes de envasado como latas metálicas de alimentos y bebidas. Los revestimientos se aplican normalmente en el interior de dichos envases para evitar que el contenido entre en contacto con el metal del envase. El contacto entre el metal y el producto envasado puede provocar la corrosión del  
15 envase metálico, que puede contaminar el producto envasado. Esto es especialmente cierto cuando el contenido del envase es químicamente agresivo por naturaleza. Asimismo, se aplican revestimientos protectores en el interior de los envases de alimentos y bebidas para evitar la corrosión en el espacio de cabeza del envase entre la línea de llenado del producto alimentario y la tapa del envase.

20 Preferentemente, conviene aplicar los revestimientos de envasado sobre el sustrato a alta velocidad y proporcionar las propiedades necesarias cuando se endurecen para su rendimiento para este exigente uso final. Por ejemplo, el revestimiento debe ser seguro en cuanto al contacto con los alimentos, no afectar negativamente al sabor del producto de los alimentos o las bebidas envasados, tener una excelente adherencia al sustrato, tener resistencia a la tinción y a otros defectos del revestimiento como "reventamiento", "rubor" y/o "ampollamiento" y tener resistencia a la  
25 degradación durante largos períodos de tiempo, incluso cuando queda expuesto a entornos duros. Por otra parte, el revestimiento deberá tener generalmente la capacidad de mantener una adecuada integridad de la película durante la fabricación del envase y soportar las condiciones de procesamiento a las que se puede someter el envase durante el envasado del producto.

30 Se han utilizado diversos revestimientos como revestimientos de latas de protección interior, entre los que se incluyen revestimientos a base de epoxi y revestimientos a base de policloruro de vinilo. Sin embargo, tanto uno como otro de estos tipos de revestimiento presentan posibles inconvenientes. Por ejemplo, el reciclaje de materiales que contienen policloruro de vinilo o polímeros de vinilo que contienen haluros relacionados puede ser problemático. Por otra parte, también hay quienes desean reducir o eliminar ciertos compuestos epoxidicos  
35 comúnmente utilizados para formular revestimientos epoxidicos en contacto con alimentos.

Para abordar los inconvenientes mencionados, la industria de los revestimientos de envasado ha buscado revestimientos a base de sistemas de aglutinantes alternativos, como sistemas de resina de poliéster. Sin embargo, se han encontrado dificultades para formular revestimientos a base de poliéster que presenten el necesario equilibrio  
40 de características del revestimiento (por ejemplo, flexibilidad, adherencia, resistencia a la corrosión, estabilidad, resistencia al cuarteo, etc.). Por ejemplo, normalmente se busca un compromiso entre la resistencia a la corrosión y las propiedades de fabricación para dichos revestimientos. Los revestimientos a base de poliéster adecuados para el contacto con alimentos que presentan buenas propiedades de fabricación y ausencia de cuarteo tienden a ser demasiado blandos y presentan una inadecuada resistencia a la corrosión. En cambio, los revestimientos a base de  
45 poliéster adecuados para el contacto con alimentos que presentan buena resistencia a la corrosión, normalmente, presentan poca flexibilidad y un cuarteo inadecuado cuando se fabrican.

La patente estadounidense US 4.452.954 A se refiere a sustancias de revestimiento para su uso como barnices internos, conocidos como barnices de oro y barnices blancos, para revestir el interior de envases, especialmente,  
50 por lo que respecta a la resistencia a la esterilización en contacto con ácidos, en combinación con unas buenas cualidades de formación por impacto, dureza superficial y resistencia de la adherencia, especialmente a sustratos de metal y adhesión de impresión.

El mercado necesita pues un sistema aglutinante mejorado para su uso en revestimientos como, por ejemplo,  
55 revestimientos de envasado.

**Sumario**

60 La presente invención proporciona un polímero que tiene uno o más grupos policíclicos orgánicos. Los grupos policíclicos pueden ser saturados, insaturados, aromáticos o una combinación de los mismos, y puede incluir uno o más heteroátomos (por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, silicio, fósforo, azufre, etc.) en su anillo. En una realización, el uno o más grupos policíclicos se seleccionan entre grupos bicíclicos aromáticos o saturados; grupos policíclicos al menos tricíclicos, saturados, insaturados y/o aromáticos; o una combinación de los mismos. Los grupos triciclododecano e isosorbida sustituidos o sin sustituir son ejemplos de grupos policíclicos preferentes. En  
65 realizaciones preferentes, el polímero incluye una cadena principal que tiene uno o más heteroátomos, más preferentemente una cadena principal que incluye enlaces éster y/o uretano. En la presente invención se prefieren

los polímeros de crecimiento por etapas como, por ejemplo, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano y polímeros de poliéster-uretano.

5 En una realización, la invención proporciona un método para fabricar un polímero de poliuretano, más preferentemente un polímero de poliéster-uretano, que incluye ingredientes de reacción que incluyen un poliol (más preferentemente un poliéster poliol) y un poliisocianato para formar un polímero de poliuretano que tiene uno o más grupos policíclicos. Preferentemente, al menos uno entre el poliol o el poliisocianato incluye un grupo policíclico.

10 En una realización, la invención proporciona una composición de revestimiento que incluye un polímero, más preferentemente, un polímero de poliéster y/o poliuretano, que tiene uno o más grupos policíclicos. La composición de revestimiento puede incluir opcionalmente otros ingredientes, como un vehículo líquido, un agente de reticulación y cualquier aditivo adicional deseado. En las realizaciones preferentes de la presente invención, la composición de revestimiento es una composición de revestimiento a base de agua o a base de disolventes.

15 En una realización, la invención proporciona artículos que tienen una composición de revestimiento de la invención aplicada sobre al menos una porción de su superficie. La composición de revestimiento de la invención puede tener utilidad en una amplia gama de aplicaciones de revestimiento, que incluyen por ejemplo un revestimiento de envasado y, especialmente, un revestimiento de envasado para su uso en envases de alimentos o bebidas (por ejemplo, latas metálicas de alimentos o bebidas), o una porción de los mismos.

20 El resumen de la presente invención expuesto no tiene por objeto describir cada una de las realizaciones divulgadas o cada una de las implementaciones de la presente invención. La descripción a continuación, expone ejemplos más particularmente de realizaciones ilustrativas. A lo largo de la solicitud, en varios puntos, se proporciona una guía a través de listas de ejemplos, pudiéndose utilizar dichos ejemplos combinados de varias formas. En cada caso, la lista citada sirve únicamente como grupo representativo y no debe interpretarse como una lista exclusiva.

25 En la descripción a continuación, se exponen detalles de una o más realizaciones de la invención. Otras características, objetivos y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto a partir de la descripción y de las reivindicaciones.

### 30 Definiciones seleccionadas

A no ser que se especifique de otro modo, los siguientes términos, tal como se emplean en el presente documento tienen los significados que se indican a continuación.

35 Tal como se emplea en el presente documento, el término "grupo orgánico" significa un grupo hidrocarburo sustituido o sin sustituir (con elementos opcionales distintos del carbono e hidrógeno, como oxígeno, nitrógeno, azufre y silicio) que se clasifica como un grupo alifático, un grupo cíclico o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos (por ejemplo, grupos alquilo y aralquilo).

40 Se anticipa la sustitución en los grupos orgánicos de los compuestos de la presente invención. Para simplificar la explicación y la enumeración de determinada terminología empleada a lo largo de la presente solicitud, los términos "grupo" y "fracción" se utilizan para diferenciar entre las especies químicas que permiten sustitución o que pueden estar sustituidas y las que no lo permiten o no pueden ser sustituidas. Por lo tanto, cuando se utiliza el término "grupo" para describir un sustituyente químico, el material químico descrito incluye el grupo sin sustituir y ese grupo con átomos de O, N, Si o S, por ejemplo, en la cadena (como en un grupo alcoxi), así como los grupos carbonilo u otra sustitución convencional. Cuando se utiliza el término "fracción" para describir un compuesto químico o un sustituyente, solo se pretende incluir un material químico sin sustituir. Por ejemplo, se pretende que la expresión "grupo alquilo" incluya no solo sustituyentes de hidrocarburo saturados de cadena abierta puros, como metilo, etilo, propilo, t-butilo y similares, sino también sustituyentes alquilo que llevan otros sustituyentes conocidos en la técnica, como hidroxilo, alcoxi, alquilsulfonilo, átomos de halógeno, ciano, nitro, amino, carboxilo, etc. Por tanto, "grupo alquilo" incluye grupos éter, haloalquilos, nitroalquilos, carboxialquilos, hidroxialquilos, sulfoalquilos, etc. Por otra parte, la expresión "fracción alquilo" está limitada a la inclusión únicamente de sustituyentes alquilo de hidrocarburo saturados de cadena abierta, como metilo, etilo, propilo, t-butilo y similares. Se pretende que tal como se emplea en el presente documento, el término "grupo" sirva para citar tanto la fracción en particular, como para citar la clase más amplia de estructuras sustituidas y sin sustituir que incluye la fracción.

60 El término "grupo cíclico" significa un grupo orgánico de anillo cerrado que se clasifica como un grupo alicíclico o un grupo aromático, pudiendo incluir ambos heteroátomos.

El término "grupo alicíclico" significa un grupo orgánico cíclico que tiene propiedades que se asemejan a las de los grupos alifáticos.

65 El término "policíclico" cuando se utiliza en el contexto de un grupo se refiere a un grupo orgánico que incluye al menos dos grupos cíclicos en los que uno o más átomos (y más normalmente dos o más átomos) están presentes en los anillos de ambos de los al menos dos grupos cíclicos. Siendo así, por ejemplo, un grupo que consiste en dos

grupos ciclohexano conectados por un solo grupo metileno no es un grupo policíclico.

El término "grupo tricíclico" se refiere a un grupo policíclico que incluye tres grupos cíclicos en los que el anillo de cada grupo cíclico comparte uno o más átomos con uno o los dos anillos de los otros grupos cíclicos.

5 Se hace referencia a un grupo que puede ser igual o diferente como algo que es "independiente".

Los términos "insaturación" o "insaturado" cuando se utilizan en el contexto de un compuesto se refieren a un compuesto que incluye al menos un enlace doble o triple carbono-carbono no aromático (es decir, alifático).

10 El término "alifático" cuando se utiliza en el contexto de un doble enlace carbono-carbono incluye tanto enlaces dobles alifáticos carbono-carbono lineales como enlaces dobles carbono-carbono cicloalifáticos, pero excluye los enlaces dobles carbono-carbono de anillos aromáticos.

15 La expresión "sustancialmente desprovisto" de un compuesto móvil en particular significa que el polímero y/o la composición citados contienen menos de 100 partes por millón (ppm) del compuesto móvil citado. La expresión "esencialmente desprovisto" de un compuesto móvil en particular significa que el polímero y/o la composición citados contienen menos de 5 ppm del compuesto móvil citado. La expresión "completamente desprovisto" de un compuesto móvil en particular significa que el polímero y/o la composición citados contienen menos de 20 partes por billón (ppb) del compuesto móvil citado.

25 El término "móvil" significa que el compuesto puede extraerse del revestimiento curado cuando se expone un revestimiento (normalmente ~ 1 mg/centímetro cuadrado (6,5 mg/pulgada cuadrada) de espesor) a un medio de ensayo para un conjunto de condiciones definido, dependiendo del uso final. Un ejemplo de estas condiciones de ensayo es la exposición del revestimiento curado a acetonitrilo de tipo HPLC durante 24 horas a 25 °C. Si las expresiones mencionadas se utilizan sin el término "móvil" (por ejemplo, "sustancialmente desprovista de BPA"), el polímero y/o la composición citados contienen menos que la cantidad de compuesto mencionada, ya sea el compuesto móvil en el revestimiento o esté unido a un constituyente del revestimiento.

30 El término "superficie de contacto con el alimento" se refiere a la superficie del sustrato de un envase que está en contacto con un producto alimentario o bebida, o está destinado a estar en contacto con ellos.

El término "reticulador" se refiere a una molécula capaz de formar un enlace covalente entre polímeros o entre dos regiones diferentes del mismo polímero.

35 El término "sobre", cuando se utiliza en el contexto de un revestimiento aplicado sobre una superficie o sustrato, incluye los revestimientos aplicados tanto directamente como indirectamente en la superficie o sustrato. Por tanto, por ejemplo, un revestimiento aplicado a una capa de imprimación que recubre un sustrato constituye un revestimiento aplicado sobre el sustrato.

40 A no ser que se indique de otro modo, el término "polímero" incluye tanto homopolímeros como copolímeros (es decir, polímeros de dos o más monómeros diferentes o unidades de repetición). De manera similar, a no ser que se indique de otro modo, se pretende que el uso de un término que designa una clase de polímero como, por ejemplo, "poliéster" incluya tanto homopolímeros como copolímeros (p.ej., polímeros de poliéster-uretano).

45 Los términos "comprende" y las variaciones de los mismos no tienen un significado que limite cuando aparecen dichos términos en la descripción y las reivindicaciones.

50 Los términos "preferente" y "preferentemente" se refieren a realizaciones de la invención que pueden proporcionar ciertos beneficios, en ciertas circunstancias. Sin embargo, también pueden ser preferentes otras realizaciones, en las mismas o en otras circunstancias. Además, el hecho de mencionar una o más realizaciones preferentes no implica que otras realizaciones no sean útiles ni se pretende excluir otras realizaciones del alcance de la invención.

55 Tal como se emplea en el presente documento, "un", "una", "el/la", "al menos uno" y "uno o más" se utilizan indistintamente. Por tanto, por ejemplo, es posible interpretar que una composición de revestimiento que comprende "un" poliéster significa que la composición de revestimiento incluye "uno o más" poliésteres.

60 Asimismo, dentro del presente documento, cuando se citan los intervalos numéricos según criterios de valoración, se incluyen todos los números dentro del intervalo (p.ej., 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.). Además, la divulgación de un intervalo incluye la divulgación de todos los sub-intervalos incluidos dentro del intervalo más amplio (por ejemplo, de 1 a 5 divulga de 1 a 4, de 1,5 a 4,5, de 1 a 2, etc.).

#### Descripción detallada

65 En un aspecto, la invención proporciona un polímero que tiene uno o más grupos policíclicos. El polímero incluye preferentemente una cadena principal de polímero que tiene uno o más heteroátomos (por ejemplo, oxígeno,

nitrógeno, silicio, azufre, fósforo, etc.) y, más preferentemente, es un polímero de crecimiento por etapas. Los polímeros de crecimiento por etapas preferentes incluyen polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano y copolímeros de los mismos. En ciertas realizaciones preferentes, el polímero tiene una cadena principal que incluye enlaces éster y uretano.

5 El polímero incluye preferentemente al menos un grupo policíclico y, más preferentemente, una pluralidad de grupos policíclicos (por ejemplo,  $\geq 2$ ,  $\geq 3$ ,  $\geq 4$ ,  $\geq 5$ ,  $\geq 10$ , etc.). El grupo o los grupos policíclicos pueden estar presentes en una cadena principal del polímero, un grupo pendiente del polímero o una combinación de los mismos. En realizaciones preferentes, el polímero incluye al menos uno y, más preferentemente, una pluralidad de grupos policíclicos de cadena principal. Si bien no pretende vincularse a teoría alguna, se cree que la presencia de grupos policíclicos puede tener como resultado un polímero aglutinante que tiene propiedades que se aproximan a las de las resinas epoxi a base de BPA convencionales. Se cree que la inclusión de grupos policíclicos contribuye a que el polímero de la invención tenga una combinación deseable de propiedades de revestimiento como, por ejemplo, una excelente dureza, rigidez y estabilidad térmica.

15 Una medida útil para evaluar el número de grupos policíclicos en el polímero es el porcentaje en peso (% en peso) de los grupos policíclicos con respecto al peso total del polímero. En ciertas realizaciones preferentes, los grupos policíclicos constituyen al menos aproximadamente 10, más preferentemente al menos aproximadamente 20, incluso más preferentemente al menos aproximadamente 30 % en peso del polímero. Aunque el extremo superior no está especialmente limitado, en algunas realizaciones, los grupos policíclicos constituyen menos de aproximadamente 80, menos de aproximadamente 60, o menos de aproximadamente 40 % en peso del polímero.

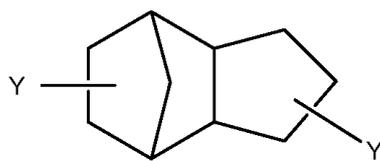
25 Se debe tener precaución al interpretar el % en peso de grupos policíclicos, ya que la medición directa del peso de los grupos policíclicos puede no ser viable. Por consiguiente, los % en peso mencionados corresponden al peso total de (a), los monómeros que contienen policíclicos, con respecto a (b), el peso total del polímero. Siendo así, por ejemplo, si se incorpora un oligómero que tiene un grupo policíclico en la cadena principal del polímero, el % en peso de los grupos policíclicos en el polímero se calcula utilizando el peso del monómero que incluye el grupo o grupos policíclicos (en contraposición con el peso del oligómero que incluye el monómero). De manera similar, si se forma el polímero y se modifica después un monómero del polímero preformado para que incluya un grupo policíclico, entonces, se calcula el % en peso de los grupos policíclicos en el polímero utilizando el peso del monómero modificado, que puede basarse en un cálculo teórico si es necesario. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se incorporan los grupos bicíclicos al polímero de la invención a través de una reacción Diels-Alder de ciclopentadieno a través del doble enlace de un monómero insaturado (p.ej., anhídrido maleico) presente en la cadena principal del polímero. En esta situación, se determina el % en peso de grupos policíclicos en el polímero usando el peso del monómero modificado bicíclico resultante presente en el polímero.

40 Los grupos policíclicos pueden ser de cualquier estructura adecuada. Los grupos policíclicos pueden incluir uno o más heteroátomos (p.ej., nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, etc.) en un anillo del grupo policíclico. Además, los grupos policíclicos pueden incluir uno o más enlaces dobles o triples (incluyendo, por ejemplo, enlaces carbono-carbono dobles o triples) o combinaciones de los mismos. Pueden incluirse los enlaces dobles o triples entre los átomos de un anillo del grupo policíclico, en un grupo sustituyente de un anillo del grupo policíclico, o una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones preferentes, el grupo policíclico es un grupo insaturado que incluye uno o más enlaces dobles carbono-carbono y, más preferentemente, uno o más dobles enlaces carbono-carbono situados entre los átomos de carbono de uno o más anillos de los mismos. En otras realizaciones preferentes, todos los anillos del grupo policíclico están saturados. Aunque no es preferente para la presente invención, se contempla también que uno o más y, en algunas realizaciones, todos los grupos cíclicos del grupo policíclico puedan ser aromáticos.

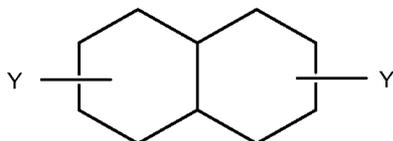
50 Los grupos policíclicos pueden incluir cualquier número adecuado de grupos de anillo. Entre los ejemplos de grupos policíclicos adecuados se incluyen grupos bicíclicos, grupos tricíclicos y grupos policíclicos que incluyen cuatro o más grupos de anillos. Los grupos policíclicos pueden ser sistemas de anillos espiro (es decir, en los que se unen dos anillos en un solo átomo común), sistemas de anillos condensados (es decir, en los que dos anillos comparten dos o más átomos comunes), sistemas de anillos con puente (es decir, en los que dos anillos comparten tres o más átomos comunes) o una combinación de los mismos. En la presente invención se prefieren los grupos policíclicos condensados y/o con puente.

60 Los grupos policíclicos pueden incluir cualquier combinación de grupos de anillos de tamaño adecuado. Por ejemplo, los grupos policíclicos pueden incluir cualquier combinación de grupos cíclicos orgánicos que tengan anillos de 3 átomos, anillos de 4 átomos, anillos de 5 átomos, anillos de 6 átomos, anillos de 7 átomos o anillos de 8 átomos o superiores. Normalmente, los átomos de carbono constituyen la mayoría de los átomos que forman los anillos o todos los átomos que forman los anillos. En ciertas realizaciones preferentes, los grupos policíclicos incluyen dos o más anillos de 5 átomos, dos o más anillos de 6 átomos, o al menos un anillo de 5 átomos y al menos un anillo de 6 átomos.

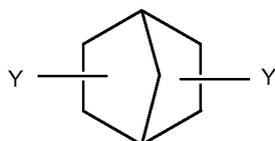
65 A continuación se proporcionan algunos ejemplos no exhaustivos de grupos policíclicos adecuados.



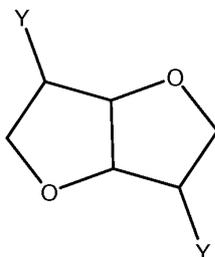
tricyclodecano



biciclo [4.4.0] decano



norbornano



Isosorbida

5

10

Cada uno de los grupos policíclicos mencionados se representa como una unidad divalente del polímero (por ejemplo, una unidad de cadena principal divalente) en el que cada "Y" designa independientemente otra porción del polímero que puede unirse a cualquier átomo adecuado del grupo policíclico (con la excepción del grupo de isosorbida representado) y en el que una Y puede ser un grupo final. También se contempla la posibilidad de utilizar variantes de cualquiera de las estructuras policíclicas representadas, como, por ejemplo, variantes sustituidas de los mismos o variantes insaturadas de los mismos. Un ejemplo de una variante insaturada de un grupo norbornano es un grupo norborneno. Otros ejemplos más de grupos policíclicos adecuados para su uso en el polímero de la presente invención se proporcionan en la Solicitud PCT No. PCT/US2010/0030584 registrada el 9 de abril de 2010 y titulada "Polímero que tiene funcionalidad cicloalifática insaturada y composiciones de recubrimiento formadas a partir de él" y la Solicitud PCT No. PCT/US2010/0030576 registrada el 9 de abril de 2010 y titulada "Composición de revestimiento de poliéster."

15

20

25

30

35

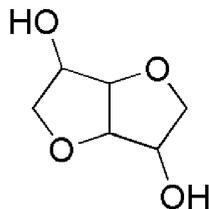
El uno o más grupos policíclicos se pueden incorporar en el polímero de la invención aplicando cualquier método adecuado. Normalmente, los grupos policíclicos se incorporan en el polímero empleando un reactivo (p.ej., un reactivo monómero, oligómero o polímero) que tiene tanto: (i) uno o más grupos policíclicos como (ii) uno o más grupos de hidrógeno activo como, por ejemplo, grupos ácido o anhídrido carboxílico o grupos hidroxilo. Otros grupos de hidrógeno activo adecuados pueden incluir grupos que tienen un hidrógeno unido a un átomo de oxígeno (O), azufre (S) y/o nitrógeno (N), como en los grupos -SH, = NH y NH<sub>2</sub>. También se puede usar la funcionalidad isocianato (-NCO). Los reactivos que contienen grupos policíclicos preferentes según la invención tienen dos o más (y más preferentemente dos) grupos de hidrógeno o isocianato activos. Son preferentes en la presente invención grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido, grupos isocianato, grupos hidroxilo y sus combinaciones. Entre los ejemplos de algunos reactivos que contienen policíclicos adecuados se incluyen polioles que contienen policíclicos (p.ej., tricyclodecano dimetanol (TCDM), isosorbida, isomanida o isoidida); ácidos y/o anhídridos carboxílicos que contienen policíclicos (por ejemplo, ácido o anhídrido náutico); poliaminas que contienen policíclicos (por ejemplo, tricyclodecano diamina); poliisocianatos que contienen policíclico (p. ej., diisocianato de tricyclodecano). Los reactivos que contienen policíclicos funcionales son preferentes en ciertas realizaciones.

40

Se contempla asimismo la posibilidad de modificar posteriormente un polímero preformado para que incluya uno o más grupos policíclicos.

En algunas realizaciones, uno o más grupos policíclicos se derivan de materiales a base de plantas como, por ejemplo, maíz. Entre los ejemplos de materiales a base de plantas adecuados se incluyen compuestos derivados de azúcares, siendo preferentes azúcares anhidros y siendo especialmente preferentes azúcares dianhídridos. Entre

los ejemplos de dichos compuestos adecuados se incluyen compuestos de bisanhidroxitol o isohexida como, por ejemplo:



5 isosorbida (cuya estructura es la representada), isomanida, isoidida y derivados o combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el uno o más grupos policíclicos son grupos bicíclicos insaturados representados por la nomenclatura de expresión (I) de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) a continuación:

10 biciclo [xyz] alqueno

En la expresión (I),

15 x es un número entero que tiene un valor de 2 o más,  
y es un número entero que tiene un valor de 1 o más,  
z es un número entero que tiene un valor de 0 o más, y

el término *alqueno* se refiere a la designación de la nomenclatura de la IUPAC (p.ej., hexeno, hepteno, heptadieno, octeno, etc.) para una molécula bicíclica dada e indica que el grupo bicíclico incluye uno o más enlaces dobles (más normalmente uno o más enlaces dobles carbono-carbono).

En algunas realizaciones, z en la expresión (I) es 1 o más. En otras palabras, en ciertas realizaciones, los grupos bicíclicos son grupos bicíclicos unidos por puente. A modo de ejemplo, el biciclo [4.4.0] decano no es un bicíclico con puente.

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

Las estructuras bicíclicas representadas por la expresión (I) incluyen uno o más enlaces dobles carbono-carbono (por ejemplo, 1, 2, 3, etc.).

Entre los ejemplos no exhaustivos de algunos grupos bicíclicos insaturados adecuados representados por la Expresión (I) se incluyen biciclo [2.1.1] hexeno, biciclo [2.2.1] hepteno (es decir, norborneno), biciclo [2.2.2] octeno, biciclo [2.2.1] heptadieno, y biciclo [2.2.2] octadieno. Biciclo [2.2.1] hepteno es un grupo bicíclico insaturado preferente en presente invención.

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

45 En algunas realizaciones, algunos o todos los grupos bicíclicos pueden estar saturados. Entre los ejemplos no exhaustivos de bicíclicos saturados se incluyen homólogos saturados de las estructuras representadas por la Expresión (I) (es decir, biciclo [x,y,z] alcano, siendo x, y y z como se ha descrito anteriormente) como, por ejemplo, biciclo [2.1.1] hexano, biciclo [2.2.1] heptano, biciclo [2.2.2] octano y biciclo [3.2.1] octano, biciclo [4.3.2] undecano, biciclo [5.2.0] nonano. En una realización, el grupo bicíclico incluye dos anillos espiro saturados, condensados y/o unidos con puente y además incluye uno o más grupos orgánicos insaturados y/o aromáticos unidos a uno de los anillos saturados.

En algunas realizaciones, puede ser ventajoso que el polímero incluya uno o más segmentos de la cadena principal que tienen la siguiente estructura (Fórmula I):



55 en la que:

- cada X es independientemente un grupo policíclico;
- R<sup>1</sup> es un grupo de enlace orgánico divalente (normalmente un grupo de enlace de hidrocarburo sustituido o sin

- sustituir que puede incluir uno o más heteroátomos en la cadena); y
- los dos grupos policíclicos están preferentemente muy juntos.

Si bien no se pretende vincularse a teoría alguna, se cree que la inclusión de dichos segmentos de la cadena principal en un polímero puede impartir una o más propiedades de revestimiento beneficiosas para revestimientos que incorporan el polímero. R<sup>1</sup> tiene preferentemente una longitud de cadena de 10 o menos átomos (más preferentemente una longitud de cadena de ≤5, ≤4, ≤3, ≤2 o 1 átomo) en la cadena principal que conecta los dos grupos X. En una realización, R<sup>1</sup> tiene la estructura -C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>- en la que cada R<sup>2</sup> es independientemente un hidrógeno, un halógeno o un grupo orgánico (por ejemplo, un grupo metilo o un grupo hidrocarburo sustituido o sin sustituir que puede incluir uno o más heteroátomos), y en donde los dos grupos R<sup>2</sup> pueden estar presentes en un grupo de anillo. Un grupo 2,2 isopropilideno es un ejemplo de grupo -C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-.

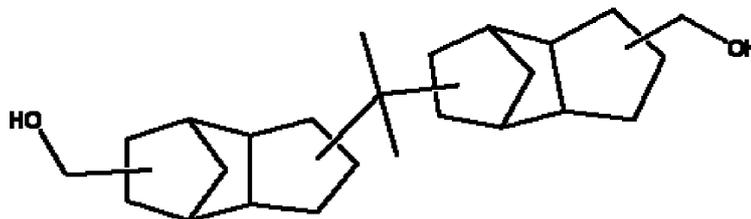
Los segmentos que tienen una estructura de Fórmula I pueden incorporarse en un polímero de la invención empleando cualquier compuesto adecuado. Por ejemplo, se puede utilizar un compuesto dímero di-funcional de la siguiente fórmula II:



en el que:

- X y R<sup>1</sup> son como se ha descrito para la Fórmula I;
- cada u es independientemente 0 o 1;
- cada R<sup>3</sup>, si está presente, es independientemente un grupo orgánico divalente (normalmente, un grupo hidrocarburo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> sustituido o sin sustituir que puede incluir uno o más heteroátomos); y
- cada Z es independientemente un grupo funcional reactivo, más preferentemente un grupo funcional capaz de reaccionar con un grupo funcional complementario para formar un enlace de crecimiento por etapas como, por ejemplo, un enlace amida, carbonato, éter, éster, urea o uretano. Los grupos hidroxilo, grupos carboxílicos y grupos isocianato son grupos funcionales preferentes.

A continuación se proporciona un ejemplo de un compuesto representativo de Fórmula II:



en el que el grupo de enlace es un grupo 2,2 isopropilideno que puede unirse independientemente a cualquier átomo de carbono adecuado de los grupos triclodecano. Dicho compuesto se puede formar, por ejemplo, a través de una reacción de dimerización utilizando triclodecano dimetanol.

En ciertos compuestos preferentes, cada uno de X y R<sup>1</sup> de las Fórmulas I y II se seleccionan independientemente de manera que la longitud de la unidad de la estructura -X-R<sup>1</sup>-X- es similar a la de una unidad epoxi de cadena principal producida por 4,4'-isopropilidendifenol (p.ej., dentro del 30 %, 20 %, 10 %, etc. de la longitud de la unidad de 4,4'-isopropilidendifenol cuando está presente como una unidad de un polímero de poliéter).

El polímero de la invención tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea (Tg) de al menos 30 °C, más preferentemente al menos 40 °C, incluso más preferentemente al menos 50 °C y, en algunas realizaciones, 70 °C o más. En realizaciones preferentes, la Tg está por debajo de 150 °C, más preferentemente por debajo de 130 °C, incluso más preferentemente por debajo de 110 °C, e incluso más preferentemente por debajo de 90 °C. En una realización, la Tg es de aproximadamente 70 a aproximadamente 80 °C. En realizaciones en las que el polímero se va a usar como un polímero aglutinante para una composición de revestimiento en contacto con alimentos, la Tg es preferentemente al menos 50 °C.

El peso molecular del polímero de la invención puede variar dependiendo de la selección del material y el uso final deseado. En realizaciones preferentes, el polímero tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos aproximadamente 1.000, más preferentemente al menos aproximadamente 1.500, e incluso más preferentemente al menos aproximadamente 3.000. Preferentemente, el Mn del polímero es menor que aproximadamente 20.000, más preferentemente menor que aproximadamente 15.000, e incluso más preferentemente menor que aproximadamente 10.000.

La cadena principal del polímero puede tener cualquier grupo terminal adecuado. En algunas realizaciones, la cadena principal del polímero está terminada en hidroxilo y/o terminada en carboxilo, más preferentemente

terminada en hidroxilo.

El polímero puede tener cualquier índice de hidroxilo adecuado. Los índices de hidroxilo se expresan normalmente como miligramos de hidróxido de potasio (KOH) equivalente al contenido de hidroxilo de 1 gramo de la sustancia que contiene hidroxilo. En ciertas realizaciones preferentes, el polímero tiene un índice de hidroxilo de 0 a aproximadamente 150, incluso más preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 y, óptimamente, de aproximadamente 10 a aproximadamente 80.

El polímero puede tener cualquier índice de acidez adecuado. Los índices de acidez se expresan generalmente como miligramos de KOH requeridos para titular una muestra de 1 gramo a un criterio de valoración específico. Los métodos para determinar los índices de acidez son muy conocidos en la técnica. El intervalo de índices de acidez adecuado puede variar dependiendo de diversas consideraciones entre las que se incluyen, por ejemplo, si se desea o no dispersabilidad en agua. En algunas realizaciones, el polímero tiene un índice de acidez de al menos aproximadamente 5, más preferentemente al menos aproximadamente 15 e, incluso más preferentemente, al menos aproximadamente 30. Dependiendo de la selección de monómero deseada, en ciertas realizaciones (p.ej., cuando se desea la composición de revestimiento a base de disolvente), el polímero tiene un índice de acidez inferior a aproximadamente 40, inferior a aproximadamente 10 o inferior a aproximadamente 5.

Tal como se ha explicado, en ciertas realizaciones preferentes, el polímero es un poliéster o copolímero de poliéster (p.ej., polímero de poliéster-uretano). Entre los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados para su uso en la formación de porciones de poliéster del polímero, o precursores de los mismos, se incluyen ácidos y poliácidos dicarboxílicos que tienen una mayor funcionalidad ácida (p.ej., ácidos tricarboxílicos, ácidos tetracarboxílicos, etc.), precursores o derivados de los mismos (p.ej., un derivado de un ácido policarboxílico, como un éster o anhídrido de dimetilo), o mezclas de los mismos. En la presente invención son preferentes los diácidos. Entre los ácidos policarboxílicos adecuados pueden incluirse, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tetrahidrofáltico, ácido metiltetrahidrofáltico, ácido hexahidrofáltico, ácido metilhexahidrofáltico, ácido endometilentetrahidrofáltico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido tetrahidrofáltico, ácido isoftálico, ácido trimellítico, ácido tereftálico, ácido naftalen dicarboxílico, ácido ciclohexano-dicarboxílico, ácido glutárico, ácidos grasos diméricos, anhídridos y derivados de los mismos y mezclas de los mismos. Si se desea, se pueden utilizar aductos de compuestos poliácidos (p.ej., triácidos, tetraácidos, etc.) y compuestos monofuncionales. Un ejemplo de uno de dichos aductos es el anhídrido piromelítico que se hace reaccionar previamente con alcohol bencílico.

Entre los ejemplos de polioles adecuados para su uso en la formación de porciones de poliéster del polímero, o sus precursores, se incluyen dioles, polioles que tienen 3 o más grupos hidroxilo (p. ej., trioles, tetraoles, etc.), y combinaciones de los mismos. En la presente invención son preferentes los dioles. Entre los polioles adecuados pueden incluirse, por ejemplo, etilen glicol, propilen glicol, 1,3-propanodiol, glicerol, dietilen glicol, dipropilen glicol, trietilen glicol, trimetilolpropano, trimetiloletano, tripropilen glicol, neopentil glicol, pentaeritritol, 1,4-butanodiol, hexilen glicol, ciclohexanodimetanol, un polietilen o polipropilen glicol, isopropiliden bis(p-fenilen-oxipropanol-2) y mezclas de los mismos. Si se desea, se pueden utilizar aductos de compuestos de polioliol (por ejemplo, trioles, tetraoles, etc.) y compuestos monofuncionales. Un ejemplo de uno de dichos aductos es el dipentaeritritol que se hace reaccionar previamente con ácido benzoico.

Tal como se ha explicado, en ciertas realizaciones, el polímero de la invención incluye enlaces de uretano, preferentemente en una cadena principal del polímero. Los polímeros de poliéster-uretano (es decir, polímeros que incluyen enlaces tanto éster como uretano, y más preferentemente una pluralidad de cada tipo de enlace) son polímeros de poliuretano preferentes. Para mayor facilidad, el término "poliuretano" se utiliza a continuación en la explicación con la intención de que abarque los polímeros de poliéster-uretano.

Los polímeros de poliuretano de la invención se forman normalmente por reacción de los ingredientes, que incluyen un isocianato (más preferentemente un poliisocianato) y un polioliol (más preferentemente un diol). Los reactivos pueden ser reactivos monoméricos, reactivos oligoméricos, reactivos poliméricos, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, uno entre el poliisocianato y el polioliol, o ambos, son un oligómero o polímero. Los reactivos utilizados para producir el polímero de poliuretano (por ejemplo, uno o más polioles y uno o más poliisocianatos) pueden incluir cualquier relación adecuada entre el isocianato y los grupos hidroxilo. En algunas realizaciones (por ejemplo, cuando se desean grupos hidroxilo terminales), la relación entre el isocianato y los grupos hidroxilo (NCO: OH) es preferentemente de 2: 1 a 1: 1. En ciertas otras realizaciones (por ejemplo, cuando se desean grupos NCO terminales) la relación entre el isocianato y los grupos hidroxilo (NCO:OH) es preferentemente menos de 1:1.

Los polímeros de poliuretano preferentes de la invención se forman por reacción de un compuesto de poliisocianato y un oligómero o polímero de poliéster con función hidroxilo, más preferentemente un oligómero o polímero de poliéster terminado en hidroxilo. Los oligómeros o polímeros de poliéster con función hidroxilo preferentes tienen un índice de hidroxilo de aproximadamente 15 a aproximadamente 200, más preferentemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 150 e, incluso más preferentemente, de aproximadamente 35 a aproximadamente 115. Los polímeros preferentes de la invención constituyen al menos 50 % en peso (incluyendo, por ejemplo, >80 % en peso,

>90 % en peso, >95 % en peso, etc.) de segmentos de poliéster. El peso molecular del oligómero o polímero de poliéster puede variar ampliamente dependiendo, por ejemplo, del peso molecular deseado del polímero de poliuretano y/o el número de moléculas de poliisocianato que se va a incorporar en el polímero de poliuretano. Por ejemplo, para preparar un polímero de poliuretano que tiene un peso molecular deseado, se podrían utilizar dos moléculas de un oligómero o polímero de poliéster con un peso molecular de "X" o, alternativamente, se podrían utilizar cuatro moléculas de un oligómero o polímero de poliéster con un peso molecular de media X. En ciertas realizaciones preferentes, el oligómero o polímero de poliéster tiene un peso molecular promedio en número (Mn) preferentemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, más preferentemente, de aproximadamente 750 a aproximadamente 7.000, e incluso más preferentemente de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 5.000.

El isocianato puede ser cualquier compuesto adecuado, incluyendo un compuesto de isocianato que tiene 1 grupo isocianato; un compuesto de poliisocianato que tiene 2, 3 o 4 o más grupos isocianato; o una mezcla de los mismos. Los diisocianatos adecuados 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-diisocianatociclo pentano; 1,3-diisocianatociclopentano; 1,2-diisocianatociclohexano; 1,3-diisocianatociclohexano; 1,4-diisocianato ciclohexano; dicitlohexilmetano 2,4'-diisocianato; diisocianato de trimetileno; diisocianato de tetrametileno; diisocianato de pentametileno; diisocianato de hexametileno; diisocianato de etileno; 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-isocianatoprop-1-il) ciclohexano; 1,2-, 1,4- o 1,3-bis (4-isocianatobutil-1-il) ciclohexano; bis (4-isocianatociclohexil)-metano líquido; y derivados o mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones, los compuestos de isocianato son preferentemente no aromáticos. Los isocianatos no aromáticos son particularmente deseables para composiciones de revestimiento para su uso sobre una superficie interior de un envase de alimentos o bebidas. Diisocianato de isoforona (IPDI) y diisocianato de hexametileno (HMDI) son isocianatos no aromáticos preferentes.

En algunas realizaciones, al menos algunos, o alternativamente todos, los uno o más compuestos de isocianato pueden ser un poliisocianato parcialmente bloqueado. Ciertas realizaciones pueden beneficiarse de la inclusión de uno o más grupos isocianato bloqueados (p.ej., grupos isocianato que se pueden desbloquear) en el polímero de poliuretano como un medio para formar enlaces covalentes con otros componentes de la composición de revestimiento, incluyendo, por ejemplo, el propio polímero de poliuretano. Los poliisocianatos parcialmente bloqueados preferentes contienen, en promedio, al menos aproximadamente 1,5, más preferentemente al menos aproximadamente 1,8, e incluso más preferentemente al menos aproximadamente 2 grupos isocianato desprovistos (o no bloqueados) por molécula de poliisocianato parcialmente bloqueado y en promedio, al menos aproximadamente 0,5, más preferentemente al menos aproximadamente 0,7, e incluso más preferentemente al menos aproximadamente 1 grupo isocianato bloqueado (preferentemente grupos isocianato que se pueden desbloquear) por molécula de poliisocianato parcialmente bloqueado. Los agentes de bloqueo preferentes en la presente invención para formar grupos isocianato que se pueden desbloquear incluyen  $\epsilon$ -caprolactama, diisopropilamina (DIPA), metil etil cetoxima (MEKO) y mezclas de los mismos. Para una explicación más detallada de los materiales y metodologías adecuados relacionados con el uso de compuestos de isocianato parcialmente bloqueados en la formación de polímeros de poliuretano, véase la Solicitud PCT/US2009/065848 en trámite junto con la presente PCT.

Los polímeros de poliuretano preferentes de la invención (más preferentemente polímeros de poliéster-uretano) incluyen un número suficiente de enlaces de uretano para proporcionar las propiedades de revestimiento deseadas para el uso final deseado. Dichas propiedades de revestimiento pueden incluir, por ejemplo, flexibilidad, resistencia a la abrasión y/o fabricación (por ejemplo, para adaptarse a los procesos de estampación utilizados para formar artículos como, por ejemplo, extremos de latas de bebida remachadas del sustrato de metal plano revestido). Dichos polímeros preferentes incluyen preferentemente en promedio al menos aproximadamente 1 enlace de uretano, más preferentemente al menos aproximadamente 2 enlaces de uretano, e incluso más preferentemente al menos aproximadamente 5 enlaces de uretano por molécula del polímero. Si bien el número de enlaces de uretano presentes en el polímero no está particularmente restringido en el extremo alto y puede variar dependiendo del peso molecular, en ciertas realizaciones, el polímero incluye en promedio menos de aproximadamente 15 enlaces uretano, menos de aproximadamente 10 enlaces uretano o menos de aproximadamente 7 enlaces uretano por molécula del polímero.

El contenido de isocianato puede ser otra medida útil del número de enlaces de uretano presentes en un polímero. En ciertas realizaciones, el polímero se forma a partir de reactivos que incluyen, sobre la base del total de no volátiles, al menos aproximadamente 0,1 % en peso, más preferentemente al menos aproximadamente el 1 % en peso, e incluso más preferentemente al menos aproximadamente 5 % en peso de un compuesto de isocianato. La cantidad superior de concentración adecuada de compuesto de isocianato no está particularmente limitada y

5 dependerá del peso molecular de uno o más compuestos de isocianato utilizados como reactivos. Normalmente, sin embargo, el polímero se forma a partir de reactivos que incluyen, sobre la base del total de no volátiles, menos de aproximadamente el 35 % en peso, más preferentemente menos de aproximadamente el 30 % en peso, e incluso más preferentemente menos de aproximadamente el 25 % en peso de un compuesto de isocianato. Preferentemente, el compuesto isocianato se incorpora en la cadena principal del polímero a través de un enlace uretano y, más preferentemente, un par de enlaces uretano.

10 Si se desea, opcionalmente, puede extenderse la cadena del polímero de poliuretano para aumentar el peso molecular del polímero. El peso molecular resultante puede estar fuera de los intervalos que se han mencionado en el presente documento. Por ejemplo, después de la extensión opcional de cadena, el polímero de poliuretano puede tener un Mn de al menos 5.000, al menos 10.000 o al menos 30.000. Pueden emplearse técnicas y materiales de extensión de cadena, como las descritas en la solicitud de patente provisional estadounidense en trámite junto con la presente solicitud No. 61/243,888. Se puede extender la cadena del polímero, por ejemplo, haciendo reaccionar uno o más agentes de extensión de cadena con grupos isocianato terminales y/o pendientes presentes en el polímero de poliuretano. Entre los agentes de extensión de cadena adecuados se pueden incluir, por ejemplo, alquil amino alcoholes, cicloalquil amino alcoholes, amino alcoholes heterocíclicos, poliaminas (p.ej., etilen diamina, dietilen triamina, trietilen tetraamina, melamina, etc.), hidracina, hidracina sustituida, hidrazida, amidas, agua, otros compuestos adecuados que tienen grupos de hidrógeno activo, cetiminas preparadas a partir de cualquiera de las aminas mencionadas y combinaciones de las mismas. Preferentemente, la extensión de la cadena se lleva a cabo con poliaminas orgánicas, más preferentemente poliaminas alifáticas que tienen al menos dos grupos amino primarios. Las diaminas son agentes de extensión de cadena preferentes. Si se utiliza un agente de extensión de cadena, el enlace formado entre el agente de extensión de cadena y el prepolímero de poliuretano es normalmente un enlace uretano o urea, más normalmente un enlace urea.

25 Si se desea la dispersabilidad en agua, el polímero se puede hacer dispersable en agua empleando cualquier medio adecuado, incluyendo el uso de grupos dispersantes en agua no iónicos, grupos de sal (p.ej., grupos de sales aniónicas y/o catiónicas), tensioactivos o una combinación de los mismos. Los polímeros dispersables en agua preferentes contienen una cantidad adecuada de grupos que contienen sal (p.ej., grupos de sales aniónicas y/o catiónicas) y/o grupos que forman sales para facilitar la preparación de una dispersión acuosa o solución. Los grupos que forman sal adecuados pueden incluir grupos neutralizables como grupos ácidos o básicos. Al menos una porción de los grupos que forman sal puede neutralizarse para formar grupos sal útiles para dispersar el polímero en un vehículo acuoso. Los grupos que forman sales ácidos o básicos pueden introducirse en el polímero a través de cualquier método adecuado.

30 Entre los ejemplos no exhaustivos de grupos de sal aniónica se incluyen grupos ácido o anhídrido neutralizados, grupos sulfato (-OSO<sub>3</sub>), grupos fosfato (-OPO<sub>3</sub>), grupos sulfonato (-SO<sub>2</sub>O), grupos fosfinato (-POO), grupos fosfonato (-PO<sub>3</sub>), y combinaciones de los mismos. Entre los ejemplos no exhaustivos de grupos de sales catiónicas adecuados se incluyen:



40 (a los que se hace referencia, respectivamente, como grupos de amonio cuaternario, grupos de fosfonio cuaternario y grupos de sulfato terciario) y combinaciones de los mismos. Entre los ejemplos no exhaustivos de grupos dispersantes en agua no iónicos se incluyen grupos hidrófilos, como grupos óxido de etileno. Los compuestos para introducir los grupos mencionados en los polímeros son conocidos en la técnica. En algunas realizaciones, se puede conseguir un polímero dispersable en agua de la invención a través de la inclusión de un número suficiente de grupos de ácido carboxílico en el polímero. Entre los ejemplos no exhaustivos de materiales adecuados para incorporar dichos grupos en el polímero se incluyen anhídridos o polianhídridos como anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido piromelítico, dianhídrido piromelítico, anhídrido succínico, anhídrido trimelético ("TMA") y mezclas de los mismos. En una realización, se hace reaccionar un polímero u oligómero de poliéster terminado en hidroxilo que tiene uno o más grupos hidroxilo pendientes con un anhídrido, como TMA, para producir un poliéster terminado en hidroxilo que tiene funcionalidad carboxílica. Preferentemente, se controlan las condiciones de la reacción, incluyendo la temperatura, para evitar la gelificación. Se neutraliza el oligómero o polímero de poliéster carboxílico funcional resultante (p.ej., utilizando una base, como una amina) para producir una dispersión acuosa. En algunas realizaciones, se contempla que la dispersabilidad en agua se puede proporcionar a través del uso de monómeros etilénicamente insaturados con función ácido injertados en el polímero, con lo cual se neutraliza un número adecuado de los grupos con función ácido con la base (como, p.ej., una amina terciaria) para producir grupos de sal. Véase, por ejemplo, la solicitud de patente estadounidense No. 20050196629 en cuanto a los ejemplos de dichas técnicas.

60 Las composiciones de revestimiento de la invención pueden incluir cualquier cantidad adecuada de polímero de la invención para producir el resultado deseado. En realizaciones preferentes, la composición de revestimiento incluye al menos una cantidad de formación de la película del polímero policíclico funcional de la invención, preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 % en peso, más preferentemente al menos aproximadamente 40 % en peso, incluso más preferentemente al menos aproximadamente 60 % en peso, e incluso más

preferentemente al menos aproximadamente el 70 % en peso del polímero, sobre la base del peso no volátil total de la composición de revestimiento. Preferentemente, la composición de revestimiento incluye menos de aproximadamente 99 % en peso, más preferentemente menos de aproximadamente 95 % en peso, e incluso más preferentemente menos de aproximadamente 80 % en peso de polímero policíclico funcional, sobre la base del peso total no volátil del revestimiento composición.

Los polímeros y/o composiciones de revestimiento preferentes de la invención están preferentemente sustancialmente desprovistos, más preferentemente esencialmente desprovistos, aún más preferentemente esencialmente completamente desprovistos, y óptimamente desprovistos de compuestos de bisfenol A (BPA) y éter de glicidilo aromáticos (p.ej., éteres glicidílicos de bisfenol (BADGE), éteres diglicidílicos de bisfenol F (BFDGE) y novalacs epoxídicas). En ciertas realizaciones preferentes, el polímero y/o la composición de revestimiento de la invención están preferentemente sustancialmente desprovistos, más preferentemente esencialmente desprovistos, aún más preferentemente esencialmente completamente desprovistos y, óptimamente, desprovistos de compuestos BPA y éter glicidílicos aromáticos (por ejemplo, BADGE, BFDGE y novalacs epoxídicas).

En algunas realizaciones, la composición y/o el polímero de revestimiento está al menos sustancialmente "desprovisto de epoxi", más preferentemente "desprovisto de epoxi". El término "desprovisto de epoxi", cuando se utiliza en el presente documento en el contexto de un polímero, se refiere a un polímero que no incluye ningún "segmento de cadena principal epoxi" (es decir, segmentos formados a partir de la reacción de un grupo epoxi y un grupo reactivo con un grupo epoxi). Siendo así, por ejemplo, un polímero preparado a partir de ingredientes que incluyen una resina epoxi no se considera desprovisto de epoxi. De manera similar, 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, 4,4-dihidroxi bisfenol, etc.) y una halohidrina (por ejemplo, epiclorohidrina) no se considera desprovisto de epoxi. Sin embargo, un polímero de vinilo formado a partir de monómeros y/u oligómeros de vinilo que incluyen un fracción epoxi (por ejemplo, metacrilato de glicidilo) se considera desprovisto de epoxi porque el polímero de vinilo estaría desprovisto de segmentos de cadena principal epoxi. La composición de revestimiento de la invención también está preferentemente al menos sustancialmente desprovista de epoxi, más preferentemente desprovista de epoxi.

En algunas realizaciones, la composición de revestimiento de la invención está "desprovista de PVC". Es decir, cada composición contiene preferentemente menos de 2 % en peso de materiales de cloruro de vinilo, más preferentemente menos de 0,5 % en peso de materiales de cloruro de vinilo e, incluso más preferentemente, menos de 1 ppm de materiales de cloruro de vinilo.

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

Se puede emplear cualquier reticulador adecuado o combinación de reticuladores. Por ejemplo, reticuladores fenólicos (p. ej., fenoplastos), reticuladores de amino (p. ej., aminoplastos), reticuladores de isocianato bloqueados, reticuladores con funcionalidad epoxi y combinaciones de los mismos. Los reticuladores preferentes están al menos sustancialmente desprovistos, más preferentemente completamente desprovistos, de BPA unido y éteres glicidílicos aromáticos.

Entre los ejemplos de reticuladores fenólicos adecuados se incluyen los productos de reacción de aldehídos con fenoles. El formaldehído y el acetaldehído son los aldehídos preferentes. Entre los ejemplos no exhaustivos de fenoles adecuados que pueden emplearse se incluyen fenol, cresol, p-fenilfenol, p-terc-butilfenol, p-terc-amilfenol, ciclopentilfenol, ácido cresílico, BPA (no preferente en la presente invención) y combinaciones de los mismos.

Las resinas reticuladoras amino (p.ej., aminoplastos) son normalmente los productos de condensación de aldehídos (por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído) con sustancias que contienen grupos amino o amido (por ejemplo, urea, melamina y benzoguanamina). Las resinas de reticulación de amino adecuadas incluyen, por ejemplo, resinas a base de benzoguanamina-formaldehído, resinas a base de melamina-formaldehído (por ejemplo, hexametimetil melamina), melamina-formaldehído eterificada, resinas a base de urea-formaldehído y mezclas de las mismas.

Pueden emplearse también productos de condensación de otras aminas y amidas, como, por ejemplo, condensados de aldehído de triazinas, diazinas, triazoles, guanadinas, guanaminas y melaminas sustituidas con alquilo y arilo. Algunos ejemplos de dichos compuestos son N,N'-dimetilurea, benzourea, diciandimida, formaguanamina, acetoguanamina, glicoluril, melamina 2-cloro-4,6-diamino-1,3,5-triazina, 6-metil-2,4-diamino-1,3,5-triazina, 3,5-diaminotriazol, triaminopirimidina, 2-mercapto-4,6-diaminopirimidina, 3,4,6-tris (etilamino)-1,3,5-triazina y similares. Aunque el aldehído empleado es normalmente formaldehído, pueden prepararse otros productos de

condensación similares, a partir de otros aldehídos, como acetaldehído, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído, furfural, glioxal, y similares, y mezclas de los mismos.

5 Las resinas de reticulación de amino disponibles en el mercado adecuadas incluyen, por ejemplo, CYMEL 301, CYMEL 303, CYMEL 370, CYMEL 373, CYMEL 1125, CYMEL 1131, CYMEL 5010 y MAPRENAL MF 980 (todos ellos distribuidos por Cytec Industries Inc., West Patterson, NJ) y URAMEX BF 892 (distribuido por DSM, Países Bajos).

10 Entre los ejemplos no exhaustivos de reticuladores de isocianato bloqueados se incluyen poliisocianatos bloqueados alifáticos y/o cicloalifáticos como HDI (diisocianato de hexametileno), IPDI (diisocianato de isoforona), TMXDI (bis[4-isocianatociclohexil]metano), H<sub>12</sub>MDI (diisocianato de tetrametileno-m-xilideno), TMI (isopropenildimetilbenzilisocianato) y dímeros o trímeros de los mismos. Entre los agentes bloqueantes adecuados se incluyen, por ejemplo, oxima de n-butanona, ε-caprolactama, malonato de dietilo y aminas secundarias. Entre los ejemplos no exhaustivos de reticuladores de isocianato bloqueados disponibles en el mercado adecuados se incluyen  
15 VESTANAT B 1358 A, VESTANAT EP B 1186 A, VESTANA EP B 1299 SV (todos ellos distribuidos por Degussa Corp., Marl, Alemania); y DESMODUR VPLS 2078 y DESMODURBL 3175 (distribuidos por Bayer AG, Leverkusen, Alemania). En algunas realizaciones, se pueden usar isocianatos bloqueados que tienen un Mn de al menos aproximadamente 300, más preferentemente al menos aproximadamente 650, e incluso más preferentemente al menos aproximadamente 1.000.

20 Un ingrediente opcional preferente es un catalizador para aumentar la velocidad de curado y/o el grado de reticulación. Entre los ejemplos no exhaustivos de catalizadores se incluyen, pero sin limitarse a ellos, ácidos fuertes (p. ej., ácido dodecilsulfónico (DDBSA), disponible como CYCAT 600 de Cytec, ácido metanosulfónico (MSA), ácido p-toluen sulfónico (pTSA), ácido dinonilnaftalen disulfónico (DNNDSA) y ácido tríflico), compuestos de amonio cuaternario, compuestos de fósforo, compuestos de estaño, titanio y zinc y combinaciones de los mismos. Entre los ejemplos específicos se incluyen, pero sin limitarse a ellos, un haluro de tetraalquil amonio, un yoduro o acetato de tetraalquilo o tetraaril fosfonio, octoato de estaño, octoato de zinc, trifenilfosfina y catalizadores similares conocidos entre los expertos en la materia. Si se utiliza, un catalizador está presente preferentemente en una cantidad de al menos 0,01 % en peso, y más preferentemente al menos 0,1 % en peso, sobre la base del peso de material no volátil en la composición de revestimiento. Si se utiliza, un catalizador está presente preferentemente en una cantidad no superior a 3 % en peso, y más preferentemente no superior a 1 % en peso, sobre la base del peso de material no volátil en la composición de revestimiento.

35 Si se desea, las composiciones de revestimiento de la invención pueden incluir opcionalmente otros aditivos que no afectan adversamente a la composición de revestimiento o el revestimiento curado derivado de ella. Los aditivos opcionales están preferentemente, al menos sustancialmente, desprovistos de compuestos BPA móviles y/o éteres glicídicos aromáticos (por ejemplo, BADGE, BFDGE y compuestos noalac epoxidica) y están más preferentemente completamente desprovistos de dichos compuestos. Entre los aditivos adecuados se incluyen, por ejemplo, aquellos que mejoran la capacidad de procesamiento o fabricación de la composición, mejoran el aspecto de la composición o mejoran una propiedad o característica funcional en particular de la composición de revestimiento o la composición curada derivada de la misma, como la adhesión a un sustrato. Los aditivos que se pueden incluir son vehículos, polímeros adicionales, emulsionantes, pigmentos, polvos o pasta metálicos, cargas, agentes anti-desplazamiento, antimicrobianos, diluyentes, 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 eliminadores o combinaciones de los mismos. Cada ingrediente opcional puede incluirse en una cantidad suficiente para favorecer el fin pretendido, pero preferentemente no en una cantidad que afecte negativamente a una composición de revestimiento o el revestimiento derivado de ella.

50 Se puede utilizar cualquier vehículo adecuado para preparar las composiciones de revestimiento de la invención. Los vehículos adecuados incluyen vehículos líquidos como disolventes orgánicos, agua y mezclas de los mismos. Preferentemente, el (los) vehículo(s) líquido(s) se seleccionan para proporcionar una dispersión o solución del polímero de la invención para posterior formulación. Entre los disolventes orgánicos adecuados de incluyen hidrocarburos alifáticos (p. ej., licores minerales, queroseno, nafta VM&P de alto punto de inflamación y similares); hidrocarburos aromáticos (p.ej., benceno, tolueno, xileno, disolvente nafta 100, 150, 200 y similares); alcoholes (por ejemplo, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol y similares); cetonas (por ejemplo, acetona, 2-butanona, ciclohexanona, metil aril cetonas, etil aril cetonas, metil isoamil cetonas y similares); ésteres (por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo y similares); glicoles (por ejemplo, butilglicol); éteres de glicol (por ejemplo, éter monometílico de etilen glicol, éter monoetilico de etilen glicol, éter monobutílico de etilen glicol, éter monometílico del propilen glicol, metoxipropanol y similares); ésteres de glicol (por ejemplo, acetato de butil glicol, acetato de metoxipropilo y similares); y mezclas de los mismos.

65 Si está presente, la cantidad de vehículo líquido incluido en la composición de revestimiento variará, por ejemplo, dependiendo del método de aplicación y la cantidad deseada de sólidos. Las realizaciones preferentes de la composición de revestimiento incluyen al menos 30 % en peso de vehículo líquido, más preferentemente al menos 35 % en peso, e incluso más preferentemente al menos 45 % en peso. En dichas realizaciones, la composición de

revestimiento incluirá normalmente menos de 85 % en peso de vehículo líquido, más normalmente menos de 80 % en peso de vehículo líquido.

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

10 En algunas realizaciones, la composición de revestimiento de la invención es un barniz a base de agua. Tal como se ha explicado ya, el polímero de la invención puede incluir grupos dispersantes en agua como por ejemplo grupos sal. En algunas realizaciones, preferentemente, al menos aproximadamente el 50 % en peso del sistema de vehículo líquido es agua, más preferentemente al menos aproximadamente el 60 % en peso es agua e, incluso más preferentemente, al menos aproximadamente el 75 % en peso es agua. Ciertas composiciones de revestimiento de la invención pueden incluir al menos aproximadamente el 10 % en peso de agua, más preferentemente, al menos aproximadamente el 20 % en peso de agua, e incluso más preferentemente al menos aproximadamente 40 % en peso de agua (en algunas realizaciones, aproximadamente 50 % en peso o más de agua), sobre la base del peso total de la composición de revestimiento.

20 Las composiciones de revestimiento de la invención se pueden preparar por métodos convencionales de varias maneras. Por ejemplo, pueden prepararse las composiciones de revestimiento simplemente mezclando el polímero de la invención, el reticulador opcional y cualquier otro ingrediente opcional, en cualquier orden deseado, con suficiente agitación. Se puede mezclar la mezcla resultante hasta que todos los ingredientes de la composición estén mezclados sustancialmente de manera homogénea. Alternativamente, las composiciones de revestimiento pueden prepararse como una solución o dispersión líquida mezclando un líquido vehículo opcional, el polímero de la invención, el reticulador opcional y cualquier otro ingrediente opcional, en cualquier orden deseado, con suficiente agitación. Puede agregarse una cantidad adicional de vehículo líquido a las composiciones de revestimiento para ajustar la cantidad de material no volátil en la composición de revestimiento a un nivel deseado.

30 La cantidad total de sólidos presentes en las composiciones de revestimiento de la invención puede variar dependiendo de diversos factores que incluyen, por ejemplo, el método de aplicación deseado. Las composiciones de revestimiento preferentes para la presente invención incluyen al menos aproximadamente 20, más preferentemente al menos aproximadamente 30 e, incluso más preferentemente, al menos aproximadamente 40 % en peso de sólidos, sobre la base del peso total de la composición de revestimiento. En ciertas realizaciones preferentes, la composición de revestimiento incluye menos de aproximadamente 80, más preferentemente menos de aproximadamente 70 e, incluso más preferentemente, menos de aproximadamente 65 % en peso de sólidos, sobre la base del peso total de la composición de revestimiento. Los sólidos de la composición de revestimiento pueden estar fuera de los intervalos anteriores para ciertos tipos de aplicaciones.

40 Preferentemente, los revestimientos curados de la invención se adhieren bien al metal (por ejemplo, acero, acero sin estaño (TFS), placa de estaño, placa de estaño electrolítica (ETP), aluminio, etc.) y proporcionan altos niveles de resistencia a la corrosión o la degradación que puede ser causada por una exposición prolongada a productos como alimentos o bebidas. Los revestimientos pueden aplicarse en cualquier superficie adecuada, incluyendo las superficies internas de los envases, las superficies exteriores de los envases, los extremos de los envases y combinaciones de los mismos.

45 La composición de revestimiento de la invención se puede aplicar en un sustrato utilizando cualquier procedimiento adecuado, como revestimiento por pulverización, revestimiento con rodillo, revestimiento con bobina, revestimiento de cortina, revestimiento por inmersión, revestimiento con menisco, revestimiento de un alma continua, revestimiento con cuchilla, revestimiento con espátula, revestimiento por inmersión, revestimiento de ranuras, revestimiento deslizante y similares, así como otros tipos de revestimiento pre-dosificado.

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

55 Después de aplicar la composición de revestimiento sobre un sustrato, se puede curar la composición utilizando diversos procesos, incluyendo, por ejemplo, la cocción en horno mediante métodos convencionales o de convección. El proceso de curado se puede realizar en etapas separadas o combinadas. Por ejemplo, puede secarse el sustrato revestido a temperatura ambiente para dejar la composición de revestimiento en un estado no reticulado en gran medida. El sustrato recubierto puede entonces calentarse para curar completamente la composición de revestimiento. En ciertos casos, se puede secar y curar la composición de revestimiento en una sola etapa. En realizaciones preferentes, la composición de revestimiento de la invención es una composición de revestimiento curable por calor.

65 El proceso de curado puede realizarse a cualquier temperatura adecuada, incluyendo, por ejemplo, temperaturas en el intervalo de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 250 °C. Si la bobina metálica es el sustrato que se va

a recubrir, el curado de la composición de revestimiento aplicada se puede realizar, por ejemplo, sometiendo el metal revestido a un entorno de temperatura elevada de aproximadamente 210 °C a aproximadamente 232 °C durante un período de tiempo adecuado (p.ej., de aproximadamente 15 a 30 segundos). Si el sustrato que se va a recubrir es una lámina de metal (p.ej., como las que se utilizan para hacer latas de alimentos de tres piezas), el curado de la composición de revestimiento aplicada se puede realizar, por ejemplo, sometiendo el metal revestido a un entorno de temperatura elevada de aproximadamente 190 °C a aproximadamente 210 °C durante un período de tiempo adecuado (p.ej., de aproximadamente 8 a aproximadamente 12 minutos).

Las composiciones de revestimiento de la invención pueden ser útiles en diversas aplicaciones de revestimiento. Tal como se ha explicado, las composiciones de revestimiento son particularmente útiles como revestimientos adherentes en superficies interiores o exteriores de envases metálicos de envasado. Entre los ejemplos no exhaustivos de dichos artículos se incluyen cierres (incluyendo, p.ej., superficies internas de tapones de rosca para envases de alimentos y bebidas); coronas internas; latas de dos y tres piezas (incluyendo, p.ej., envases de alimentos y bebidas); latas de perfil plano; latas de perfil profundo (incluyendo, p.ej., latas para alimentos estiradas y re-estiradas en varias etapas); extremos de latas (incluyendo, p.ej., extremos de latas abiertos o extremos de latas de bebidas); envases de aerosol mono-bloque; envases para envasados médicos, como tubos para inhaladores dosificadores ("MDI") para su uso en el almacenamiento y administración de productos farmacéuticos; y envases, latas y extremos de latas industriales en general. Las composiciones de revestimiento preferentes de la invención son particularmente adecuadas para su uso en superficies interiores o exteriores de envases metálicos para alimentos o bebidas, incluyendo revestimientos en contacto con alimentos.

Cuando se curan adecuadamente las composiciones de revestimiento en contacto con alimentos preferentes de la invención sobre un sustrato de envasado de metal presentan una o más de las siguientes propiedades después de la retorta en una sustancia de ensayo como la que se utiliza en los ejemplos más adelante: una adhesión de al menos 8, más preferentemente al menos 9 y, óptimamente 10; una resistencia al rubor de al menos 8, y más preferentemente al menos 9; un doblado de cuña de al menos 70 %; y/o al menos 30 frotamientos dobles con MEK. Los métodos adecuados para analizar estas propiedades se describen más adelante en la sección de Métodos de análisis.

A continuación, se proporcionan otras realizaciones no exhaustivas de la invención.

A. Una composición que comprende: un polímero que tiene una cadena principal o un grupo policíclico pendiente (más preferentemente un grupo policíclico de cadena principal).

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

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

D. Cualquiera de las Realizaciones A-C, en donde el polímero es un polímero de poliéster o un polímero de poliéster-uretano que tiene tanto enlaces éster como uretano de cadena principal.

E. Cualquiera de las Realizaciones A-D, en donde el uno o más grupos policíclicos constituyen al menos aproximadamente 10 % en peso, más preferentemente al menos aproximadamente 20 % en peso e, incluso más preferentemente, al menos 30 % en peso del polímero, sobre la base del porcentaje en peso de monómero que contiene un grupo policíclico con respecto al peso total del polímero.

F. Cualquiera de las Realizaciones A-E, en donde el uno o más grupos policíclicos comprenden un grupo bicíclico saturado (que puede incluir opcionalmente uno o más grupos orgánicos insaturados y/o aromáticos unidos a cualquiera de los anillos espiro saturados, condensados y/o unidos con puente del grupo bicíclico), un grupo bicíclico aromático, un grupo al menos tricíclico o una combinación de los mismos.

G. Cualquiera de las Realizaciones A-F, en donde el polímero tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 50 °C, y más preferentemente al menos 70 °C.

H. Cualquiera de las Realizaciones A-G, en donde el uno o más grupos policíclicos es un grupo saturado.

I. Cualquiera de las Realizaciones A-H, en donde el uno o más grupos policíclicos es un grupo bicíclico.

J. Una composición, un artículo o un método de la Realización I, en donde uno o ambos grupos cíclicos del grupo bicíclico son aromáticos.

K. Una composición, un artículo o un método de la Realización J, en donde uno o ambos grupos cíclicos del grupo bicíclico están insaturados.

L. Cualquiera de las Realizaciones A-H, en donde el uno o más grupos policíclicos es un grupo al menos tricíclico.

M. La composición, el artículo o el método de la Realización L, en la que el al menos grupo tricíclico incluye un grupo triclodecasin sustituido o sin sustituir.

N. La composición, el artículo o el método de la Realización M, en donde se proporciona el grupo triclodecano mediante triclodecano dimetanol, triclodecano diamina, diisocianato de triclodecano o un derivado o mezcla de los mismos.

O. Cualquiera de las Realizaciones A-M, en donde el grupo policíclico incluye uno o más heteroátomos en un anillo del grupo policíclico.

P. Cualquiera de las Realizaciones A-I, en donde el grupo policíclico se deriva de una materia prima de azúcar.

Q. La composición, el artículo o el método de la Realización P, en donde el grupo policíclico se deriva de



Las cuñas de ensayo deformadas se sumergen después en una solución de ensayo de sulfato de cobre (preparada combinando 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. Se examina el metal expuesto por microscopio y se miden los milímetros de falta de revestimiento a lo largo del eje de deformación de las cuñas de ensayo. Los datos se expresan como un porcentaje de doblado con cuña aplicando el siguiente cálculo:

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

Se considera que un sistema de revestimiento de una sola capa satisface la prueba de doblado con cuña si presenta un porcentaje de doblado con cuña del 70 % o más, mientras que se considera en el presente documento que un sistema de revestimiento de dos capas satisface la prueba si presenta un porcentaje de doblado con cuña del 85 % o más.

#### F. Prueba de porosidad

Esta prueba proporciona una indicación del nivel de flexibilidad de un revestimiento. Además, esta prueba mide la capacidad de un revestimiento para retener su integridad a medida que se somete al proceso de conformación necesario para producir un extremo de una lata de alimento o bebida. En particular, es una medida de la presencia o ausencia de grietas o fracturas en el extremo formado. Para ser adecuada para aplicaciones de latas de alimentos o bebidas, una composición de revestimiento debe presentar preferentemente suficiente flexibilidad para adaptarse al contorno extremo de la porción de remache de las latas de alimentos o bebidas abre fácil.

Normalmente, se coloca el extremo en una cubeta cargada con una solución de electrolito. Se invierte la cubeta para exponer la superficie del extremo a la solución de electrolito. A continuación, se mide la cantidad de corriente eléctrica que pasa por el extremo. Si el revestimiento permanece intacto (sin grietas ni fracturas) tras su fabricación, pasará una corriente mínima por el extremo.

Para la presente evaluación, se exponen los extremos de las latas de 206 normales completamente convertidos durante un período de 4 segundos a una solución de electrolito compuesta de  $\text{NaCl}$  al 1 % en peso en agua desionizada. Las exposiciones del metal se miden utilizando un Enamel Rater II de WACO, distribuido por Wilkens-Anderson Company, Chicago, Illinois, con una tensión de salida de 6,3 voltios. Se registra la corriente eléctrica medida, en miliamperios. Inicialmente, se analizan la continuidad de los extremos y a continuación después de someter los extremos a pasteurización o retorta.

Se considera que un revestimiento satisface la prueba de porosidad si pasa una corriente eléctrica (después de la conformación del extremo) de menos de aproximadamente 10 miliamperios (mA) cuando se analiza tal como se ha descrito.

#### EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos sirven para facilitar la comprensión de la presente invención y no deben interpretarse como exhaustivos de su alcance. A no ser que se indique de otro modo, todas las partes y porcentajes son en peso, y todos los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en número.

#### 45 Ejemplo 1: Grupos triciclododecano que incluyen poliéster-uretano

Se añadieron triciclododecano dimetanol (455 gramos ("g")), 1,4 butano diol (85 g), ácido tereftálico (490 g), catalizador de polimerización (1,25 g) y disolvente AROMATIC 150 (50 g) a un matraz de reacción de vidrio equipado con un agitador, entrada de nitrógeno y condensador de reflujo. Se equipó además el condensador con un matraz Dean-Stark para capturar y cuantificar el agua desprendida durante la reacción. Se ajustó el reactor a 225-235 °C. Transcurridas aproximadamente 12 horas, el índice de acidez del polímero de poliéster resultante fue de aproximadamente 42.3 mg KOH/g. El peso molecular de este prepolímero fue aproximadamente 2650 g/mol. Se añadió a este polímero dilaureato de dibutil estaño (DBTDL) (1,5 g) y diisocianato de isofozona (IPDI) (150 g). Se dejó proseguir esta reacción a 100 °C hasta que se consumió todo el isocianato. El peso molecular final fue de 15.400 Daltons.

#### Ejemplo 2: Grupos de isosorbida que incluyen poliéster-uretano

Se añadieron neopentil glicol (566 g), monoetilen glicol (91 g), isosorbida (328 g) (de Archers Daniels Midland), ácido graso dímero (654 g) (RADIACID 960 producto de Oleon), ácido isoftálico (1152 g) y catalizador de polimerización (1,25 g) a un matraz de reacción de vidrio equipado con un agitador, una entrada de nitrógeno, un condensador parcial, un decantador y un condensador de reflujo. Se calentó progresivamente el contenido del vidrio a 240 °C, mientras que la temperatura en la parte superior del condensador parcial fue inferior a 102 °C y se mantuvo el contenido a 240 °C hasta que el índice de acidez fue aproximadamente 15 a 20. Se eliminó de forma continua el agua de esterificación. Cuando el índice de acidez fue de aproximadamente 15 a 20, se enfrió el producto a 180 °C, se retiró el condensador parcial y se reemplazó por un condensador total equipado con un matraz Dean-

Stark para capturar y cuantificar el agua desprendida durante la reacción. Se añadió xileno (131 g). A continuación, se calentó lentamente el producto para mantener un suave reflujo. Se aumentó la temperatura del producto a 225 °C – 235 °C. Cuando el índice de acidez estuvo en el intervalo de 5-10 y la viscosidad de corte (75 % en xileno) estuvo en el intervalo de 10 - 120 Poises a 25 °C, se enfrió el producto. Cuando la temperatura del producto alcanzó 200 °C, se redujo el contenido no volátil (NVC) a 70 % con disolvente SOLVESSO 100.

Se añadió el producto de poliéster al 70 % resultante (1,342 g) a un matraz de reacción de vidrio equipado con un agitador y una entrada de nitrógeno y se calentó a 95 – 100 °C. Se añadió poliisocianato parcialmente bloqueado (que se describe más adelante) (365 g) durante 10 minutos e inmediatamente después se añadió disolvente SOLVESSO 100 (75 g). Se mantuvo el producto a 95 - 100 °C hasta que la viscosidad del corte al 55 % de NVC en butanol alcanzó 25 - 30 Poises a 25 °C y el contenido de NCO fue inferior al 0,05 %.

A continuación, se añadió butanol (162 g) y se mezcló la mezcla durante 30 minutos a 80 °C (contenido de NCO = 0) y finalmente se añadió disolvente Solvesso 100 (162 g) para producir una solución de polímero de poliéster-uretano a un 55 % de sólidos.

Se preparó el poliisocianato parcialmente bloqueado del siguiente modo. Se calentó a 70 °C VESTANAT 1890 (742 g) (trímero de polisocianato al 70 % en acetato de butilo y disolvente SOLVESSO 100, de Evonik) en un matraz de reacción de vidrio equipado con un agitador, una entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo. Se añadió caprolactama (81 g) durante 5 minutos. Se aumentó la temperatura durante 1 hora a 100 °C y se mantuvo a 100 °C hasta que el contenido de NCO fue aproximadamente 7,2%. Se añadió a 100 °C, disolvente SOLVESSO 100 (178 g) para obtener una solución con un 60 % de NVC y una viscosidad de 90 - 100 segundos (Añor 4, 25 °C).

### Ejemplo 3: Grupos de norborneno que incluyen poliéster-uretano

Se añadieron ciclohexano dimetanol (CHDM) (485 g de una solución al 90 % en agua), metilpropanodiol (241.5 g), ácido tereftálico (123 g), ácido isoftálico (244.5 g), anhídrido nádico (453 g), óxido de dibutil estaño (1,5 g) (catalizador FASTCAT 4201 de Atofina) y xileno (72 g) a un matraz de reacción de vidrio equipado con un agitador, una entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo. Se equipó el condensador además con un matraz Dean-Stark para capturar y cuantificar el agua desprendida durante la reacción. Se ajustó el reactor a una temperatura en el intervalo de 225 a 235 °C. Al cabo de aproximadamente 4 horas, el índice de acidez del polímero de poliéster resultante fue aproximadamente 58,0 mg KOH/g. El peso molecular de este prepolímero fue aproximadamente 1900 g/mol. Se añadió a este prepolímero DBTDL (1,5 g) e IPDI (225 g). Se dejó proseguir la reacción a 100 °C hasta que se consumió todo el NCO (normalmente 4-5 horas). El peso molecular final del polímero de poliéster-uretano fue de 12.400 Daltons.

### Ejemplo 4: grupos de norborneno que incluyen poliéster-uretano

Se añadieron CHDM (1449,7 g de una solución al 90 % en agua), metilpropanodiol (722,5 g), ácido tereftálico (293,3 g), ácido isoftálico (578 g), anhídrido maleico (808,4 g), óxido de dibutil estaño (4,2 g) (FASTCAT 4201 catalizador de Atofina) y xileno (187 g) a un matraz de reacción de vidrio equipado con un agitador, entrada de nitrógeno y condensador de reflujo. Se equipó el condensador además con un matraz Dean-Stark para capturar y cuantificar el agua desprendida durante la reacción. Se ajustó el reactor a 230 °C. Al cabo de aproximadamente 5 horas, el índice de acidez del polímero de poliéster resultante fue de aproximadamente 0,5 mg de KOH/g de resina. Se redujo la temperatura del reactor a aproximadamente 160 °C, momento en el cual se añadió diclopentadieno (DCPD) (546,4 g). Se mantuvo el reactor durante 6 horas más a 160 °C para completar la reacción de Diels-Alder entre la insaturación maleica y la DCPD. Se cree que la estructura resultante se asemeja a la de un material preparado a partir de anhídrido nádico. La composición de polímero de poliéster modificado resultante tenía un 84% de sólidos y un índice de acidez de 1,4 mg de KOH/g de resina y un índice de OH de 56,6 mg de KOH/g de resina.

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

Se combinó la composición polimérica de poliéster-uretano (100 g) con una resina reticuladora fenólica de resol (7,5 g). La formulación de revestimiento resultante tuvo una proporción sobre la base del peso de los sólidos, de 80 % de polímero de poliéster-uretano y 20 % de resina fenólica.

Se aplicó una muestra de la formulación de revestimiento del Ejemplo 4 tanto sobre ETP como sobre TFS, disponibles en el mercado, empleando una varilla de alambre enrollada. Se cocieron las muestras de acero recubiertas durante aproximadamente 12 minutos en un horno a 204 °C (402 °F) para secar y curar el revestimiento. Una vez seco y curado, se determinó que el peso de la película del revestimiento era de aproximadamente 4,5 a 5,0 mg de revestimiento por pulgada cuadrada de sustrato recubierto (el equivalente métrico es de 7-7,8 gramos por metro cuadrado). Se señaló que el aspecto del revestimiento era suave y brillante y tenía un

tinte dorado. Se fabricaron las muestras del sustrato revestido para dar extremos de lata de alimentos, con la composición de revestimiento orientada como el revestimiento interno. Por otra parte, se preparó un conjunto análogo de extremos de latas de alimentos de control a partir de acero metalizado con estaño y acero sin estaño revestido con un sistema de revestimiento convencional a base de epoxi utilizado actualmente en el mercado como

5 revestimiento de alta resistencia a la corrosión para el interior de cuerpos y extremos de latas de alimentos. A continuación, se sometieron las muestras de los extremos, tanto de control como experimental, a diversas pruebas de propiedades de revestimiento para evaluar la idoneidad de los revestimientos para su uso como revestimientos en contacto con alimentos para latas de alimentos o bebidas. La composición de revestimiento curada del Ejemplo 4 sobre el sustrato ETP presentó buenas propiedades de revestimiento (p.ej., adherencia, resistencia al rubor,

10 resistencia a las manchas y resistencia a la corrosión comparable a las del control comercial). La composición de revestimiento curada del Ejemplo 4 en sustrato de TFS también presentó buenas propiedades de revestimiento, aunque no tan buenas como en el sustrato de ETP (por ejemplo, la adherencia y la resistencia a la corrosión no fueron tan buenas).

#### 15 **Ejemplo 5: Grupos de norborneno que incluyen poliéster-uretano**

**Tabla 1**

Ingrediente	Cantidad (partes en peso)
Neopentil glicol	742,8
1,4-ciclohexanodimetanol	424
Monoetilen glicol	119
Anhídrido náutico	330
Ácido isoftálico	1272
RADIACID 960 Ácido graso de dímero	517
Catalizador organometálico	2
Éter metílico de hidroquinona	2

Se cargaron los ingredientes, en las cantidades indicadas en la Tabla 1, en un vaso equipado con un agitador, un condensador de reflujo, una columna empaquetada, un termopar y una manta calefactora. Se calentó la mezcla a un máximo de 215 °C de tal manera que la temperatura del destilado en la parte superior del condensador parcial no excedió los 102 °C. Durante la reacción, se extrajo el agua por destilación hasta que se alcanzó un índice de acidez en el intervalo de 15 a 25. A continuación, se diluyó el poliéster con xileno para conseguir un NVC de 94% en peso. Se sometió a destilación azeotrópica la mezcla hasta alcanzar un índice de acidez de aproximadamente 7 y una viscosidad de corte (75 % en xileno) en torno a 150 Poises a 25 °C. Después de esta etapa, se diluyó después el poliéster con disolvente SOLVESSO 100 para alcanzar un NVC de aproximadamente 70 % en peso. La viscosidad fue de 63 Poises a 25 °C.

20

25

Se produjo un compuesto de poliisocianato parcialmente bloqueado utilizando los ingredientes enumerados en la Tabla 2 a continuación. Los disolventes "secos" de la Tabla 2 se mezclaron previamente con tamices moleculares para evitar la presencia de agua. El compuesto de poliisocianato parcialmente bloqueado se produjo por primera disolución de tabletas de isocianato VESTANAT 1890/100 en xileno secado en un reactor a 100 °C. Al cabo de 1 hora de mezclado, se añadió caprolactama en el reactor. La disolución completa de la caprolactama se observó después de unos pocos minutos. Se calentó lentamente el reactor a 100 °C. Tras la etapa de calentamiento, se determinó el % de NCO de la mezcla (es decir, el peso de los grupos de isocianato dividido por el peso de la mezcla en el reactor) por 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 de NCO estaban bloqueados y se calculó que dos tercios no estaban bloqueados), lo cual llevó menos de 2 horas. A continuación, se diluyó la mezcla resultante con una segunda carga de xileno para obtener una mezcla que tenía un NVC del 60 % en peso.

30

35

40

**Tabla 2**

Ingrediente	Cantidad (% en peso)
Trímero de poliisocianato a base de IPDI *	51,9
Caprolactama	8,1
Xileno seco	15
Carga 2 de xileno seco	25
*VESTANATE 1890/100 producto disponible de Evonik.	

Se produjo el polímero de poliéster-uretano del Ejemplo 5 de la siguiente manera utilizando los ingredientes en las cantidades indicadas en la Tabla 3. Se cargó el poliéster del Ejemplo 5 en un reactor y se calentó hasta 100 °C. A continuación, se añadió la mezcla que incluía el compuesto de poliisocianato parcialmente bloqueado al reactor durante 10 minutos utilizando un embudo de adición, que se lavó inmediatamente con descarga con disolvente SOLVESSO 100. Se mantuvo la temperatura en torno a 100 °C y se continuó la reacción hasta que la mezcla presentó una viscosidad estable y el contenido de NCO fue inferior a 0,01 % (expresado en peso de grupos NCO). A continuación, 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 en torno a 28 Poises a 25 °C, no se detectó NCO

45

50

## ES 2 706 675 T3

por titulación y el NVC fue de 55.7% (1 g, 60 min, 130 °C).

**Tabla 3**

Ingrediente	Cantidad (% en peso)
Poliéster del Ejemplo 5	63,7
Poliisocianato parcialmente bloqueado	17,3
Disolvente SOLVESSO 100 <sup>A</sup>	3,56
Butanol	7,06
Disolvente SOLVESSO 100 <sup>B</sup>	8,33
<sup>A</sup> primera adición	
<sup>B</sup> segunda adición	

- 5 Se preparó La composición de revestimiento del Ejemplo 5 mezclando los ingredientes incluidos en la Tabla 4 a continuación empleando un agitador. Se ajustó La viscosidad de la composición de revestimiento resultante con xileno para que estuviera en el intervalo de 70 a 80 segundos, medido utilizando una copa Ford # 4 a 25 °C. Se determinó que el NVC de la composición de revestimiento era del 42,6% (1 g, 30 min, 200 °C).

10

**Tabla 4**

Ingrediente	Cantidad (% en peso)
Mezcla de disolventes de ésteres de dimetilo de diácidos de C <sub>4</sub> a C <sub>6</sub>	6,81
Disolvente DOWANOL PMA (Dow Chemical)	6,81
Disolvente SOLVESSO 100 (Imperial Oil)	2,27
Reticulador fenólico de tipo resol	15,68
Reticulador fenólico de tipo resol	5,00
Reticulador de formaldehído amino	0,73
Solución de catalizador ácido CYCAT 600 (20 % en Butil glicol), de Cytec	0,91
Cera LUBAPRINT 436 (L.P. Bader & Co.)	3,18
Solución de silicona BYK 310 (10 % en xileno, BYK-Chimie)	0,41
Polímero de poliéster – uretano del Ejemplo 5	58
Xileno	5

Se aplicó la composición de revestimiento del Ejemplo 5 sobre un sustrato de ETP (2,8/2,8) y se curaron las muestras de sustrato revestido durante 10 minutos en un horno a 200 °C para obtener revestimientos curados que tenían un peso de película seca de aproximadamente 7,9 gramos por metro cuadrado. Se sometieron a varias pruebas las muestras curadas para evaluar las propiedades del revestimiento. Los resultados de estas pruebas se indican a continuación en las Tablas 5A y 5B.

15

**Tabla 5A**

Número de dobles frotamientos con MEK	50
Doblado con cuña	77%
Cuarteo	no se detecta
Fabricación final (no después de lub)	Válido
Porosidad (promedio en miliamperios para 6 extremos de lata)	8,2 mA

20

**Tabla 5B**

Material de prueba de retorta	Rubor	Formación de micro-ampollas	Adhesión	Porosidad (mA)	
				Antes de retorta	Después de retorta
Agua	9	10	10		
Ácido acético 3 %	8	10	10		
Simulador de sulfuración	8	10	10		
NaCl (1 %)	9	10	10	8,2	11,1

• Se preparó cada una de las soluciones de simulación de la Tabla 5B utilizando agua desionizada.  
 • Se utilizó una evaluación a simple vista para determinar si estaban presentes micro-ampollas en las películas. Los resultados se clasificaron de 0 = muy malo, a 10 = excelente (o sin defectos). El formato X/Y de los datos corresponde, respectivamente, a las áreas planas/formadas de la película.

## REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende:

5 un sustrato de metal de un envase de alimentos o bebidas, o una porción del mismo; y un revestimiento aplicado sobre al menos una porción de una superficie principal del sustrato, comprendiendo opcionalmente el revestimiento formado a partir de una composición de revestimiento un vehículo líquido y un polímero que tiene:  
 10 una cadena principal que incluye uniones tanto éster como uretano, y uno o más grupos policíclicos que comprenden un grupo bicíclico saturado, un grupo bicíclico aromático, un grupo al menos tricíclico o una combinación de los mismos en donde el polímero se forma por reacción de un compuesto poliisocianato y un oligómero o polímero de poliéster con función hidroxilo que tiene un índice de hidroxilo de 25 a 200.

15 2. El artículo de la reivindicación 1, en donde el uno o más grupos policíclicos están presentes en la cadena principal del polímero.

3. El artículo de la reivindicación 1, en donde el polímero incluye al menos un 10 por ciento en peso de los grupos policíclicos, sobre la base del porcentaje en peso del monómero que contiene grupo policíclico en relación con el peso total del polímero.

4. El artículo de la reivindicación 1, en donde el uno o más grupos policíclicos son un grupo bicíclico saturado.

5. El artículo de la reivindicación 1, en donde el grupo policíclico es un grupo al menos tricíclico.

25 6. El artículo de la reivindicación 5, en donde el grupo al menos tricíclico comprende un grupo triciclododecano sustituido o sin sustituir.

30 7. El artículo de la reivindicación 5, en donde el grupo triciclododecano se proporciona a través de triciclododecano dimetanol.

8. El artículo de la reivindicación 1, en donde el grupo policíclico incluye uno o más heteroátomos en un anillo del grupo policíclico.

35 9. El artículo de la reivindicación 8, en donde el grupo policíclico se deriva de isosorbida, isomanida, isoidida o un derivado o una combinación de los mismos.

10. El artículo de la reivindicación 1, en donde la composición de revestimiento, sobre la base del peso total de sólidos, incluye al menos un 10 por ciento en peso del polímero.

40 11. El artículo de la reivindicación 1, en donde la composición de revestimiento comprende además un vehículo líquido.

12. Un método que comprende:

45 proporcionar una composición de revestimiento que comprende:

un polímero que tiene una cadena principal que incluye uniones tanto éster como uretano, y  
 50 uno o más grupos policíclicos que comprenden un grupo bicíclico saturado, un grupo bicíclico aromático, un grupo al menos tricíclico o una combinación de los mismos en donde el polímero se forma por reacción de un compuesto poliisocianato y un oligómero o un polímero de poliéster con función hidroxilo que tienen un índice de hidroxilo de 25 a 200 y un vehículo líquido; y

55 aplicar la composición de revestimiento sobre un sustrato de metal antes o después de conformar el sustrato de metal dando una lata para alimentos o bebidas o una porción de la misma.