

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 322**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/20** (2006.01)

**C08G 63/52** (2006.01)

**C09D 167/00** (2006.01)

**C09D 167/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.11.2014 PCT/EP2014/075834**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.06.2015 WO15078976**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2014 E 14802921 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 3074447**

54 Título: **Composición de recubrimiento**

30 Prioridad:

**29.11.2013 EP 13195055**

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

**17.06.2020**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)  
3800 West 143rd Street  
Cleveland, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**LOCK, KAM;  
WOODS, RICHARD;  
AKSEKI, IBRAHIM y  
HARRISON, BEATRICE VIGINIA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 767 322 T3

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

## DESCRIPCIÓN

## Composición de recubrimiento

La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento; en particular a composiciones de recubrimiento para su uso en recipientes para comida y/o bebida.

5 Se ha usado una amplia variedad de recubrimientos para recubrir recipientes para comida y/o bebida. Se requiere que las composiciones de recubrimiento tengan ciertas propiedades, tales como ser capaces de aplicación a alta velocidad, tener excelente adhesión al sustrato, ser seguras para el contacto con comida y tener propiedades una vez curadas que sean adecuadas para su uso final.

10 El documento de patente JP2001106968 A desvela una composición de recubrimiento para un recipiente para comida y/o bebida, comprendiendo dicha composición de recubrimiento un material de poliéster que es el producto de reacción de 1,2-propanodiol, ácido tereftálico, ácido trimelítico y 1,4-ciclohexanodimetanol, y un reticulante de resina de amino.

15 Muchas de las composiciones de recubrimiento actualmente usadas para recipientes para comida y bebida contienen resinas epoxi. Dichas resinas epoxi normalmente se forman a partir de poliglicidil éteres de bisfenol A (BPA). Se percibe que el BPA es perjudicial para la salud humana y, por tanto, es deseable eliminarlo de los recubrimientos para recipientes de envasado para comida y/o bebida. También son problemáticos los derivados de BPA, tales como diglicidil éteres de bisfenol A (BADGE), resinas epoxi novolac y polioles preparados a partir de BPA y bisfenol F (BPF). Por tanto, existe un deseo de proporcionar composiciones de recubrimiento para recipientes para comida y bebida que estén libres de BPA, BADGE y/u otros derivados, pero que retengan las propiedades requeridas como se ha descrito anteriormente.

20 Se conocen bien en la industria de los recubrimientos las resinas de poliéster producidas por la reacción de policondensación de polioles y poliácidos. Se han usado ampliamente tanto los poliésteres lineales como los ramificados en composiciones de recubrimiento. Se desea que los poliésteres usados en composiciones de recubrimiento para el envasado tengan una alta temperatura de transición vítrea (Tg). Normalmente, se han sintetizado poliésteres de alta Tg a partir de polioles cíclicos, policíclicos y aromáticos. Sin embargo, muchos de estos poliésteres no son conformes a los acuerdos de alimentos. Se han usado poliésteres alternativos, tales como poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(naftalato de etileno) (PEN), que se sintetizan a partir de polioles alifáticos, en una forma sólida para termoplásticos y películas.

25 Es un objeto de los aspectos de la presente invención proporcionar una o más disoluciones a los problemas anteriormente mencionados u otros problemas.

30 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de recubrimiento para un recipiente para comida y/o bebida que comprende un material de poliéster, en donde el material de poliéster comprende el producto de reacción de un proceso de dos etapas, comprendiendo el proceso de dos etapas:

una primera etapa que comprende preparar un prepolímero de poliéster poniendo en contacto

- 35 (a) 1,2-propanodiol,  
(b) ácido tereftálico, y

una segunda etapa que comprende poner en contacto el prepolímero de poliéster con

- (c) un agente de aumento de peso molecular,

40 caracterizado por que el material de poliéster tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de al menos 6.100 Da y una temperatura de transición vítrea (Tg) de al menos 80 °C.

Por "agente de aumento de peso molecular" los presentes inventores entienden una sustancia que aumenta el peso molecular medio numérico (Mn) del material de poliéster.

45 El agente de aumento de peso molecular puede ser cualquier compuesto adecuado capaz de aumentar el Mn del material de poliéster. El agente de aumento de peso molecular comprende un poliácido, un poliol o una combinación de los mismos.

En ciertas realizaciones, el agente de aumento de peso molecular comprende un poliácido. "Poliácido" y términos similares, como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto que tiene dos o más grupos ácido carboxílico, tal como dos, tres o cuatro grupos ácido, e incluye un éster del poliácido (en donde uno o más de los grupos ácido está esterificado) o un anhídrido.

50 En ciertas realizaciones adecuadas, el poliácido comprende un diácido de la fórmula general (I)

ROOC-X<sub>n</sub>-COOR

fórmula (I)

en donde cada R representa independientemente hidrógeno o un grupo alquilo, alqueniilo, alquinilo o arilo; n = 0 o 1; y

5 en donde X representa un grupo de puente seleccionado de: un grupo alquileo; un grupo alqueniileo; un grupo alquinileo; un grupo arileno; en donde el puente entre los grupos -COOR es C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub>.

Los ejemplos adecuados de agentes de aumento de peso molecular de poliácido incluyen, pero no se limitan a, uno o más de los siguientes: ácido oxálico; ácido malónico; ácido succínico; ácido ortoftálico; ácido isoftálico ácido maleico; ácido fumárico; ácido itacónico; ácido metilmalónico; ácido etilmalónico; ácido propilmalónico; ácido 2-metilsuccínico; ácido 2-etilsuccínico; ácido 2-propilsuccínico; ácido trans-ciclopentano-1,2-dicarbóxílico; ácido cis-ciclopentano-1,2-dicarbóxílico; ácido transciclohexano-1,2-dicarbóxílico; ácido cis-ciclohexano-1,2-dicarbóxílico; ácido dicarbóxílico 1,4-ciclohexano; ácido dicarbóxílico 2,6-naftaleno; ácidos y anhídridos de todos los ácidos anteriormente mencionados y combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, el poliácido comprende anhídrido maleico o ácido itacónico o una combinación de los mismos. Adecuadamente, el poliácido comprende anhídrido maleico.

15 Adecuadamente, el poliácido puede ser un diácido.

En ciertas realizaciones, el agente de aumento de peso molecular puede comprender un poliol. "Poliol" y términos similares, como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo. En ciertas realizaciones, el poliol puede tener dos, tres o cuatro grupos hidroxilo.

20 Adecuadamente, el poliol puede comprender un triol. En ciertas realizaciones, los grupos hidroxilo del poliol pueden ser conectados por un grupo alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>. El grupo alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> puede estar sustituido o sin sustituir. El grupo alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> se puede sustituir opcionalmente con uno o más de los siguientes: grupos halógeno; hidroxilo; nitro; mercapto; amino; alquilo; alcoxi; arilo; sulfo y sulfoxi. El grupo alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> puede ser lineal o ramificado. El grupo alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> puede ser saturado o insaturado.

En ciertas realizaciones, no puede haber más de 3 átomos de carbono que conecten entre los grupos hidroxilo.

25 Los ejemplos adecuados del agente de aumento de peso molecular de poliol incluyen, pero no se limitan a, uno o más de los siguientes: etilenglicol; neopentilglicol; 1,3-propanodiol; butano-1,3-diol; 2-metil-1,3-propanodiol; 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol; trimetiletano; trimetilolpropano; glicerol; pentaeritrol y combinaciones de los mismos. Adecuadamente, el poliol comprende trimetilolpropano, glicerol o una combinación de los mismos.

30 El término "alq" o "alquilo", como se usa en el presente documento a menos que se defina de otro modo, se refiere a radicales de hidrocarburo saturado que son restos lineales, ramificados, cíclicos o policíclicos, o combinaciones de los mismos, y contienen 1 a 20 átomos de carbono, adecuadamente 1 a 10 átomos de carbono, más adecuadamente 1 a 8 átomos de carbono, todavía más adecuadamente 1 a 6 átomos de carbono, aún más adecuadamente 1 a 4 átomos de carbono. Estos radicales pueden estar opcionalmente sustituidos con a cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>27</sup>, C(O)SR<sup>27</sup>, C(S)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, arilo o Het, en donde R<sup>19</sup> a R<sup>27</sup> representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo, y/o se interrumpen por uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsiloxano. Los ejemplos de dichos radicales se pueden seleccionar independientemente de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, 2-metilbutilo, pentilo, iso-amilo, hexilo, ciclohexilo, 3-metilpentilo, octilo y similares. El término "alquileo", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo alquilo de radical bivalente como se ha definido anteriormente. Por ejemplo, un grupo alquilo tal como metilo que se representaría como -CH<sub>3</sub>, se convierte en metileno, -CH<sub>2</sub>-, cuando se representa como un alquileo. Otros grupos alquileo se deben entender en consecuencia.

45 El término "alqueniilo", como se usa en el presente documento, se refiere a radicales de hidrocarburo que tienen uno o varios, adecuadamente hasta 4, dobles enlaces, que son restos lineales, ramificados, cíclicos o policíclicos, o combinaciones de los mismos y que contienen desde 2 hasta 18 átomos de carbono, adecuadamente 2 a 10 átomos de carbono, más adecuadamente desde 2 hasta 8 átomos de carbono, todavía más adecuadamente 2 a 6 átomos de carbono, aún más adecuadamente 2 a 4 átomos de carbono. Estos radicales pueden estar opcionalmente sustituidos con un hidroxilo, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>27</sup>, C(O)SR<sup>27</sup>, C(S)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, o arilo, en donde R<sup>19</sup> a R<sup>27</sup> representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo, y/o se interrumpen por uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsiloxano. Los ejemplos de dichos radicales se pueden seleccionar independientemente de grupos alqueniilo que incluyen vinilo, alilo, isopropeniilo, penteniilo, hexeniilo, hepteniilo, ciclopropeniilo, ciclobuteniilo, ciclopenteniilo, ciclohexeniilo, 1-propeniilo, 2-buteniilo, 2-metil-2-buteniilo, isopreniilo, farnesiilo, geraniilo, geraniilgeraniilo y similares. El término "alqueniileo", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo alqueniilo de radical bivalente como se ha definido anteriormente. Por ejemplo, un grupo alqueniilo tal como etenilo que se representaría como -CH=CH<sub>2</sub>, se convierte en etenileno, -CH=CH-, cuando se representa como un alqueniileo. Otros grupos alqueniileo se deben entender en consecuencia.

El término "alquinilo", como se usa en el presente documento, se refiere a radicales de hidrocarburo que tienen uno o varios, adecuadamente hasta 4, triples enlaces, que son restos lineales, ramificados, cíclicos o policíclicos o combinaciones de los mismos, y que tienen desde 2 hasta 18 átomos de carbono, adecuadamente 2 a 10 átomos de carbono, más adecuadamente desde 2 hasta 8 átomos de carbono, todavía más adecuadamente desde 2 hasta 6 átomos de carbono, aún más adecuadamente 2 a 4 átomos de carbono. Estos radicales pueden estar opcionalmente sustituidos con un hidroxilo, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>27</sup>, C(O)SR<sup>27</sup>, C(S)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, o arilo, en donde R<sup>19</sup> a R<sup>27</sup> representan cada uno independientemente hidrógeno, aril o alquilo inferior, y/o se interrumpen por uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsiloxano. Los ejemplos de dichos radicales se pueden seleccionar independientemente de radicales alquinilo que incluyen etinilo, propinilo, propargilo, butinilo, pentinilo, hexinilo y similares. El término "alquinileno", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo alquinilo de radical bivalente como se ha definido anteriormente. Por ejemplo, un grupo alquinilo tal como etinilo que se representaría como -C≡CH, se convierte en etinileno, -C≡C-, cuando se representa como un alquinileno. Otros grupos alquinileno se deben entender en consecuencia.

El término "arilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un radical orgánico derivado de un hidrocarburo aromático por retirada de un hidrógeno, e incluye cualquier anillo de carbono monocíclico, bicíclico o policíclico de hasta 7 miembros en cada anillo, en donde al menos un anillo es aromático. Estos radicales pueden estar opcionalmente sustituido con un hidroxilo, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>27</sup>, C(O)SR<sup>27</sup>, C(S)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, o arilo, en donde R<sup>19</sup> a R<sup>27</sup> representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo inferior, y/o se interrumpen por uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsilicona. Los ejemplos de dichos radicales se pueden seleccionar independientemente de fenilo, p-tolilo, 4-metoxifenilo, 4-(terc-butoxi)fenilo, 3-metil-4-metoxifenilo, 4-fluorofenilo, 4-clorofenilo, 3-nitrofenilo, 3-aminofenilo, 3-acetamidofenilo, 4-acetamidofenilo, 2-metil-3-acetamidofenilo, 2-metil-3-aminofenilo, 3-metil-4-aminofenilo, 2-amino-3-metilfenilo, 2,4-dimetil-3-aminofenilo, 4-hidroxifenilo, 3-metil-4-hidroxifenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 3-amino-1-naftilo, 2-metil-3-amino-1-naftilo, 6-amino-2-naftilo, 4,6-dimetoxi-2-naftilo, tetrahidronaftilo, indanilo, bifenilo, fenantrilo, antrilo o acenaftilo, y similares. El término "arileno", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo arilo de radical bivalente como se ha definido anteriormente. Por ejemplo, un grupo arilo tal como fenilo que se representaría como -Ph, se convierte en fenileno, -Ph-, cuando se representa como un arileno. Otros grupos arileno se deben entender en consecuencia.

Para evitar dudas, la referencia a alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o aralquilo en grupos compuestos en el presente documento se debe interpretar en consecuencia, por ejemplo, la referencia a alquilo en aminoalquilo o alq en alcoxilo se deben interpretar como alq o alquilo anteriormente etc.

Por "ácido tereftálico" se indica ácido tereftálico, éster o sal del mismo. El ácido tereftálico (b) puede estar en cualquier forma adecuada. Será bien conocido por un experto en la técnica que el ácido tereftálico se proporciona frecuentemente en una forma que también contiene ácido isoftálico como contaminante. Sin embargo, en una realización, el ácido tereftálico se puede proporcionar en una forma que está sustancialmente libre de ácido isoftálico. Por "sustancialmente libre" los presentes inventores entiende que se refieren a ácido tereftálico que contiene menos de aproximadamente 5 % en peso de ácido isoftálico, adecuadamente menos de aproximadamente 2 % en peso de ácido isoftálico, más adecuadamente menos de aproximadamente 0,05 % en peso de ácido isoftálico. En ciertas realizaciones, el ácido tereftálico puede contener aproximadamente 0 % en peso de ácido isoftálico.

En ciertas realizaciones, el ácido tereftálico puede estar en forma de un diéster. Los ejemplos adecuados de la forma de diéster de ácido tereftálico incluyen, pero no se limitan a, uno o más de los siguientes: tereftalato de dimetilo; tereftalato de dialilo; tereftalato de difenilo, y combinaciones de los mismos.

El material de poliéster puede comprender cualquier relación molar adecuada de componentes (a):(b) y (a)+(b):(c). En ciertas realizaciones, la relación molar de (a):(b) puede variar desde aproximadamente 5:1 hasta 1:5, tal como desde aproximadamente 2:1 hasta 1:2, o incluso desde aproximadamente 1:1 hasta 1:2. Adecuadamente, la relación molar de (a):(b) en el material de poliéster puede ser aproximadamente 1:1. En ciertas realizaciones, la relación molar de (a)+(b):(c) puede variar desde aproximadamente 100:1 hasta 1:1, tal como desde aproximadamente 80:1 hasta 5:1. Como ejemplo no limitante, cuando el componente (c) es un poliácido, la relación molar de (a)+(b):(c) puede ser aproximadamente 25:1. Como un ejemplo no limitante adicional, cuando el componente (c) es un poliol, la relación molar de (a)+(b):(c) puede ser aproximadamente 80:1.

En ciertas realizaciones, la T<sub>g</sub> es al menos aproximadamente 80 °C. En ciertas realizaciones, la T<sub>g</sub> pueden ser hasta aproximadamente 100 °C, adecuadamente hasta aproximadamente 120 °C, o incluso hasta aproximadamente 150 °C. Adecuadamente, el material de poliéster puede tener una T<sub>g</sub> desde aproximadamente 80 °C hasta 150 °C, más adecuadamente el material de poliéster puede tener una T<sub>g</sub> desde aproximadamente 80 °C hasta 120 °C.

La T<sub>g</sub> se mide según ASTM D6604-00 (2013) ("Standard Practice for Glass Transition Temperatures of Hydrocarbon Resins by Differential Scanning Calorimetry"). Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de flujo térmico, platillos de muestra: aluminio, referencia: blanco, calibración: indio y mercurio, peso de la muestra: 10 mg, velocidad de calentamiento: 20 °C/min).

En ciertas realizaciones, el material de poliéster puede tener un Mn de al menos aproximadamente 6.100 dáltones (Da = g/mol), adecuadamente al menos aproximadamente 6.250 Da, más adecuadamente al menos 6.500 Da, tal como al menos aproximadamente 7.000 Da, o incluso al menos aproximadamente 8.000 Da. En ciertas realizaciones, el material de poliéster puede tener un Mn de hasta aproximadamente 50.000 Da, adecuadamente hasta aproximadamente 30.000 Da, o incluso hasta aproximadamente 20.000 Da. Adecuadamente, el material de poliéster puede tener un Mn desde aproximadamente 6.100 Da hasta aproximadamente 50.000 Da, adecuadamente desde aproximadamente 6.250 Da hasta aproximadamente 50.000 Da, tal como desde aproximadamente 6.500 Da hasta 50.000 Da, tal como desde aproximadamente 7.000 Da hasta 50.000 Da, o incluso desde aproximadamente 8.000 Da hasta 50.000 Da. Adecuadamente, el material de poliéster puede tener un Mn desde aproximadamente 6.100 Da hasta aproximadamente 20.000 Da, adecuadamente desde aproximadamente 6.250 Da hasta aproximadamente 30.000 Da, tal como desde aproximadamente 6.500 Da hasta 30.000 Da, tal como desde aproximadamente 7.000 Da hasta 30.000 Da, o incluso desde aproximadamente 8.000 Da hasta 30.000 Da. Adecuadamente, el material de poliéster puede tener un Mn desde aproximadamente 6.100 Da hasta aproximadamente 20.000 Da, adecuadamente desde aproximadamente 6.250 Da hasta aproximadamente 20.000 Da, tal como desde aproximadamente 6.500 Da hasta 20.000 Da, tal como desde aproximadamente 7.000 Da hasta 20.000 Da, o incluso desde aproximadamente 8.000 Da hasta 20.000 Da.

Se ha encontrado sorprendentemente y ventajosamente por los presentes inventores que el material de poliéster de la presente invención tiene un Mn alto, mientras que retiene una mayor Tg de la que normalmente cabría esperar. Esto es ventajoso en que la composición de recubrimiento según la presente invención tiene propiedades mejoradas de formación de película.

El Mn puede ser determinado por cromatografía de exclusión molecular usando un patrón de poliestireno según ASTM D6579-11 ("Standard Practice for Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution of Hydrocarbon, Rosin and Terpene Resins by Size Exclusion Chromatography". Detector de UV; 254 nm, disolvente: THF no estabilizado, marcador de tiempo de retención: tolueno, concentración de la muestra: 2 mg/mL).

Un experto en la técnica apreciará que las técnicas para medir el peso molecular medio numérico también se pueden aplicar a la medida del peso molecular medio ponderal.

El material de poliéster puede tener cualquier peso molecular medio ponderal (Mw) adecuado. En ciertas realizaciones, el material de poliéster puede tener un Mw de al menos aproximadamente 6.100 dáltones, adecuadamente al menos aproximadamente 8.000 Da, tal como al menos aproximadamente 10.000 Da, o incluso aproximadamente 15.000 dáltones. En ciertas realizaciones, el material de poliéster puede tener un Mw de hasta aproximadamente 50.000 Da, adecuadamente aproximadamente 100.000 Da, tal como aproximadamente 150.000 Da, o incluso hasta aproximadamente 200.000 Da. Adecuadamente, el material de poliéster puede tener un Mw desde aproximadamente 6.100 Da hasta aproximadamente 200.000 Da, adecuadamente desde aproximadamente 8.000 Da hasta aproximadamente 200.000 Da, tal como desde aproximadamente 10.000 Da hasta aproximadamente 200.000 Da, o incluso desde aproximadamente 15.000 Da hasta aproximadamente 200.000 Da. Adecuadamente, el material de poliéster puede tener un Mw desde aproximadamente 6.100 Da hasta aproximadamente 150.000 Da, adecuadamente desde aproximadamente 8.000 Da hasta aproximadamente 150.000 Da, tal como desde aproximadamente 10.000 Da hasta aproximadamente 150.000 Da, o incluso desde aproximadamente 15.000 Da hasta aproximadamente 150.000 Da. Adecuadamente, el material de poliéster puede tener un Mw desde aproximadamente 6.100 Da hasta aproximadamente 100.000 Da, adecuadamente desde aproximadamente 8.000 Da hasta aproximadamente 100.000 Da, tal como desde aproximadamente 10.000 Da hasta aproximadamente 100.000 Da, o incluso desde aproximadamente 15.000 Da hasta aproximadamente 100.000 Da. Adecuadamente, el material de poliéster puede tener un Mw desde aproximadamente 6.100 Da hasta aproximadamente 50.000 Da, adecuadamente desde aproximadamente 8.000 Da hasta aproximadamente 50.000 Da, tal como desde aproximadamente 10.000 Da hasta aproximadamente 50.000 Da, o incluso desde aproximadamente 15.000 Da hasta aproximadamente 50.000 Da.

Adecuadamente, el Mw es superior al Mn.

Las técnicas para medir el peso molecular medio ponderal serán bien conocidas por un experto en la técnica. Adecuadamente, el Mw se puede determinar por cromatografía de exclusión molecular usando un patrón de poliestireno.

El material de poliéster según la presente invención tiene adecuadamente un bajo grado de ramificación. Los materiales de poliéster según la presente invención pueden ser sustancialmente lineales o ser ligeramente ramificados. Por ejemplo, el grado de ramificación del material de poliéster se puede medir por el índice de polidispersidad de dicho material de poliéster. El índice de polidispersidad de un polímero se da por la relación entre Mw y Mn (Mw/Mn), en donde Mw es el peso molecular medio ponderal y Mn es el peso molecular medio numérico. Adecuadamente, el índice de polidispersidad de los materiales de poliéster de la presente es desde aproximadamente 1 hasta 20, adecuadamente desde aproximadamente 2 hasta 10

En ciertas realizaciones, el material de poliéster puede tener un peso molecular por encima del peso molecular de enmarañamiento crítico de dicho material de poliéster.

"Peso molecular crítico" o "peso molecular de enmarañamiento crítico" y términos similares, como se usa en el presente documento, se refiere al peso molecular al que el material de poliéster llega a ser suficientemente grande como para enmarañarse. Para evitar dudas, el peso molecular puede ser el peso molecular medio numérico o el peso molecular medio ponderal. El peso molecular de enmarañamiento crítico normalmente se define como el peso molecular al que las propiedades físicas, especialmente la viscosidad del material de polímero, cambian más rápidamente con el peso molecular. También se observa que ciertas propiedades elásticas de goma de los polímeros, tales como la meseta gomosa, solo se observan por encima del peso molecular de enmarañamiento crítico como se describe en "Properties of Polymer, Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions, 4ª Edición" por D. W. Van Krevelen y K Te Nijenhuis, publicado por Elsevier, Ámsterdam 2009, página 400 y referencias en su interior.

Normalmente, el peso molecular de enmarañamiento crítico se determina representando el logaritmo de la viscosidad del fundido frente al logaritmo del peso molecular de un polímero. Normalmente, a medida que aumenta el peso molecular, el gráfico sigue una trayectoria lineal suavemente inclinada hacia arriba. Sin embargo, una vez se alcanza el peso molecular de enmarañamiento crítico, la trayectoria lineal suavemente inclinada aumenta a una trayectoria lineal rápidamente inclinada. Este cambio puede ocurrir durante un intervalo de peso molecular y puede aparecer como una curva en vez de un punto distinto. Por tanto, el peso molecular de enmarañamiento crítico se puede determinar como el punto en el gráfico donde la pendiente cambia de suavemente inclinada a más rápidamente inclinada; esto puede requerir extrapolación de las pendientes antes y después del cambio para encontrar el punto por intersección de las dos líneas. Los ejemplos de gráficos de este tipo que muestran el peso molecular de enmarañamiento crítico y una tabla que da una compilación de pesos moleculares de enmarañamiento crítico para un intervalo de polímeros se muestran en "Properties of Polymer, Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions, 4ª Edición" por D. W. Van Krevelen y K Te Nijenhuis, publicado por Elsevier, Ámsterdam 2009, páginas 534-536 y referencias en su interior.

Las técnicas para medir la viscosidad del fundido serán bien conocidas por un experto en la técnica. Adecuadamente, la viscosidad del fundido se puede medir a una velocidad de cizallamiento alta, tal como la aplicada por un reómetro de cono y placa, los métodos típicos son como se describen en los métodos convencionales tales como ASTM D4287. Se encontró que las películas formadas a partir del material de poliéster según la presente invención que tienen un peso molecular por encima del peso molecular de enmarañamiento crítico de dicho material de poliéster tenían propiedades de formación de película superiores.

El material de poliéster según la presente invención puede tener cualquier valor de hidroxilo total (OHV) adecuado. En ciertas realizaciones, el material de poliéster puede tener un OHV total desde aproximadamente 0 hasta 30 mg de KOH/g. El material de poliéster puede tener un OHV total desde aproximadamente 0 hasta 20 mg de KOH/g, tal como desde aproximadamente 5 hasta 10 mg de KOH/g, adecuadamente desde aproximadamente 2 hasta 5 mg de KOH/g. Adecuadamente, el OHV total se expresa en sólidos.

El material de poliéster de la presente invención puede tener cualquier valor de ácido (AV) adecuado. El material de poliéster puede tener un AV desde aproximadamente 0 hasta 20 mg de KOH/g, tal como desde aproximadamente 5 hasta 10 mg de KOH/g, adecuadamente desde aproximadamente 2 hasta 5 mg de KOH/g. Adecuadamente, el AV se expresa en sólidos.

En ciertas realizaciones, el material de poliéster según la presente invención se puede preparar en presencia de un catalizador. Adecuadamente, el catalizador se puede elegir para promover la reacción de componentes por esterificación y transesterificación. Los ejemplos adecuados de catalizadores para su uso en la preparación del material de poliéster incluyen, pero no se limitan a, uno o más de los siguientes: compuestos metálicos tales como octoato estannoso; cloruro estannoso; ácido butilestanoico (óxido de hidroxibutil-estaño); tris(2-etilhexanoato) de monobutil-estaño; dihidróxido de clorobutilestaño; titanato de tetra-n-propilo; titanato de tetra-n-butilo; acetato de cinc; compuestos ácidos tales como ácido fosfórico; ácido para-toluenosulfónico; ácido dodecibencenosulfónico y combinaciones de los mismos. El catalizador, cuando está presente, se puede usar en cantidades desde aproximadamente 0,001 hasta 1 % en peso en componentes de polímero total, adecuadamente desde aproximadamente 0,01 hasta 0,2 % en peso en componentes de polímero total.

En una realización del proceso de dos etapas, los componentes (a) y (b) se ponen en contacto juntos en una primera etapa en primeras condiciones de reacción, luego el componente (c) se pone en contacto con los productos de la primera etapa en una segunda etapa en segundas condiciones de reacción.

Adecuadamente, el material de poliéster se puede preparar en un proceso de dos etapas donde el agente de aumento de peso molecular comprende un polioli o un poliácido.

Las primeras condiciones de reacción pueden incluir una temperatura desde aproximadamente 90 °C hasta 260 °C, adecuadamente a una temperatura desde aproximadamente 150 hasta 250 °C. La temperatura desde aproximadamente 90 °C hasta 230 °C, adecuadamente desde aproximadamente 150 hasta 230 °C, se puede mantener durante un periodo de tiempo desde aproximadamente 1 hora hasta 100 horas, tales como desde 2 horas hasta 80 horas.

Las segundas condiciones de reacción pueden incluir una temperatura desde aproximadamente 90 °C hasta 260 °C, adecuadamente a una temperatura desde aproximadamente 150 °C hasta 250 °C. La temperatura desde aproximadamente 90 °C hasta 230 °C, adecuadamente desde aproximadamente 150 °C hasta 230 °C, se puede mantener durante un periodo de tiempo desde aproximadamente 1 hora hasta 100 horas, tal como desde 2 horas hasta 80 horas.

El prepolímero de poliéster de la presente invención, puede tener cualquier peso molecular medio numérico (Mn) adecuado. En ciertas realizaciones, el prepolímero de poliéster puede tener un Mn de hasta aproximadamente 5.000 dáltones (Da = g/mol), adecuadamente hasta aproximadamente 4.000 Da, tal como hasta aproximadamente 3.000 Da, o incluso hasta aproximadamente 2.500 Da. En ciertas realizaciones, el prepolímero de poliéster puede tener un Mn de al menos aproximadamente 500 Da, adecuadamente al menos aproximadamente 750 Da, tal como al menos 1.000 Da, o incluso al menos 1.500 Da. Adecuadamente, el prepolímero de poliéster puede tener un Mn desde aproximadamente 500 Da hasta aproximadamente 5.000 Da, adecuadamente desde aproximadamente 750 Da hasta aproximadamente 5.000 Da, o incluso desde aproximadamente 1.500 hasta aproximadamente 5.000 Da. Adecuadamente, el prepolímero de poliéster puede tener un Mn desde aproximadamente 500 Da hasta aproximadamente 4.000 Da, adecuadamente desde aproximadamente 750 Da hasta aproximadamente 4.000 Da, tal como desde aproximadamente 1.000 Da hasta aproximadamente 4.000 Da, o incluso desde aproximadamente 1.500 hasta aproximadamente 4.000 Da. Adecuadamente, el prepolímero de poliéster puede tener un Mn desde aproximadamente 500 Da hasta aproximadamente 3.000 Da, adecuadamente desde aproximadamente 750 Da hasta aproximadamente 3.000 Da, o incluso desde aproximadamente 1.500 hasta aproximadamente 3.000 Da. Adecuadamente, el prepolímero de poliéster puede tener un Mn desde aproximadamente 500 Da hasta aproximadamente 2.500 Da, adecuadamente desde aproximadamente 750 Da hasta aproximadamente 2.500 Da, tal como desde aproximadamente 1.000 Da hasta aproximadamente 2.500 Da, o incluso desde aproximadamente 1.500 hasta aproximadamente 2.500 Da.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de recubrimiento de recipiente para comida y/o bebida que comprende un material de poliéster, en donde el material de poliéster comprende el producto de reacción de un proceso de dos etapas, comprendiendo el proceso de dos etapas:

una primera etapa que comprende preparar un prepolímero de poliéster poniendo en contacto

(a) 1,2-propanodiol,

(b) ácido tereftálico, y

una segunda etapa que comprende poner en contacto el prepolímero de poliéster con

(c) un agente de aumento de peso molecular,

caracterizado por que el material de poliéster tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de al menos 6.100 Da y una temperatura de transición vítrea (Tg) de al menos 80 °C.

La composición de recubrimiento puede comprender además uno o más disolventes. La composición de recubrimiento puede comprender un único disolvente o una mezcla de disolventes. El disolvente puede comprender agua, un disolvente orgánico, una mezcla de agua y un disolvente orgánico, o una mezcla de disolventes orgánicos.

El disolvente orgánico tiene adecuadamente volatilidad suficiente para evaporarse esencialmente completamente de la composición de recubrimiento durante el proceso de curado. Como ejemplo no limitante, el proceso de curado puede ser calentando a 130-230 °C durante 1-15 minutos.

Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, uno o más de los siguientes: hidrocarburos alifáticos tales como aguarrás y nafta de alto punto de inflamación; hidrocarburos aromáticos tales como benceno; tolueno; xileno; nafta disolvente 100, 150, 200; los disponibles de Exxon-Mobil Chemical Company con el nombre comercial SOLVESSO; alcoholes tales como etanol; n-propanol; isopropanol; y n-butanol; cetonas tales como acetona; ciclohexanona; metilisobutilcetona; metiletilcetona; ésteres tales como acetato de etilo; acetato de butilo; acetato de n-hexilo; glicoles tales como butilglicol; éteres de glicol tales como metoxipropanol; monometil éter de etilenglicol; monobutil éter de etilenglicol y combinaciones de los mismos. El disolvente, cuando está presente, se puede usar adecuadamente en la composición de recubrimiento en cantidades desde aproximadamente 10 hasta 90 % en peso, tal como desde aproximadamente 20 hasta 80 % en peso, o incluso desde aproximadamente 30 hasta 70 % en peso basado en el peso de sólidos totales de la composición de recubrimiento.

El material de poliéster se pueden disolver o dispersar en dicho uno o más disolventes durante y/o después de su formación. Se ha encontrado ventajosamente por los presentes inventores que los materiales de poliéster de la presente invención tienen buena solubilidad en disolventes comúnmente usados en recubrimientos líquidos para envasado.

La composición de recubrimiento según la presente invención puede comprender cualquier cantidad adecuada del material de poliéster. Las composiciones de recubrimiento pueden comprender desde aproximadamente 1 hasta 100 % en peso, adecuadamente desde aproximadamente 20 hasta 90 % en peso, tal como desde aproximadamente 30 hasta 80 % en peso, o incluso desde aproximadamente 50 hasta 75 % en peso del material de poliéster basado en el peso de sólidos totales de la composición de recubrimiento.

En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento pueden comprender además un agente de reticulación. El agente de reticulación puede ser cualquier agente de reticulación adecuado. Los agentes de reticulación adecuados serán bien conocidos por el experto en la técnica. Los agentes de reticulación adecuados incluyen, pero no se limitan a, uno o más de los siguientes: resinas fenólicas (o resinas de fenol-formaldehído); resinas aminoplásticas (o resinas de triazina-formaldehído); amino resinas; resinas epoxi; resinas de isocianato; resinas de beta-hidroxi(alquil)amida; resinas de carbamato alquilado; poliácidos; anhídridos; materiales organometálicos con funcionalidad de ácido; poliaminas; poliamidas y combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, el agente de reticulación comprende una resina fenólica o una resina aminoplástica o una combinación de las mismas. Los ejemplos no limitantes de resinas fenólicas son las formadas a partir de la reacción de un fenol con formaldehído. Los ejemplos no limitantes de fenoles que se pueden usar para formar resinas fenólicas son fenol, butilfenol, xilenol y cresol. La preparación general de resinas fenólicas se describe en "The Chemistry and Application of Phenolic Resins or Phenoplasts", Vol V, Parte I, editado por Dr Oldring; John Wiley and Sons/Cita Technology Limited, Londres, 1997. Adecuadamente, las resinas fenólicas son del tipo resol. Por "tipo resol", los presentes inventores entienden resinas formadas en presencia de un catalizador básico (alcalino) y opcionalmente un exceso de formaldehído. Los ejemplos adecuados de resinas fenólicas comercialmente disponibles incluyen, pero no se limitan a, PHENODUR® PR285 y BR612 y resinas comercializadas con la marca registrada BAKELITE® tal como BAKELITE 6582 LB. Los ejemplos no limitantes de resinas aminoplásticas incluyen las que se forman a partir de la reacción de una triazina, tal como melamina o benzoguanamina, con formaldehído. Adecuadamente, los compuestos resultantes se pueden eterificar con un alcohol tal como metanol, etanol, butanol o combinaciones de los mismos. La preparación y el uso de las resinas aminoplásticas se describe en "The Chemistry and Applications of Amino Crosslinking Agents or Aminoplast", Vol V, Parte II, página 21 ff., editado por Dr Oldring; John Wiley and Sons/Cita Technology Limited, Londres, 1998. Los ejemplos adecuados de resinas aminoplásticas comercialmente disponibles incluyen, pero no se restringen a, las comercializadas con la marca registrada MAPRENAL® tal como MAPRENAL® MF980 y las comercializadas con la marca registrada CYMEL® tal como CYMEL 303 y CYMEL 1128, disponibles de Cytec Industries. Adecuadamente, el agente de reticulación comprende una resina fenólica.

En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento puede comprender además un catalizador. Se puede usar cualquier catalizador normalmente usado para catalizar reacciones de reticulación entre material de poliésteres y agentes de reticulación, tales como, por ejemplo, resinas fenólicas. Los catalizadores adecuados serán bien conocidos por el experto en la técnica. Los catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, uno o más de los siguientes: ácido fosfórico; ácidos alquilarilsulfónicos tales como ácido dodecibencenosulfónico; ácido metanosulfónico; ácido para-toluenosulfónico; ácido dinonilnaftalenodisulfónico; ácido fenilfosfínico y combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, el catalizador puede comprender un catalizador ácido. Adecuadamente, el catalizador puede comprender ácido fosfórico. El catalizador, cuando está presente, se puede usar en la composición de recubrimiento en cualquier cantidad adecuada. En ciertas realizaciones, el catalizador, cuando está presente, se puede usar en cantidades desde aproximadamente 0,01 hasta 10 % en peso, adecuadamente desde aproximadamente 0,1 hasta 2 % en peso basado en el peso de sólidos totales de la composición de recubrimiento.

La composición de recubrimiento según la presente invención puede contener opcionalmente un aditivo o combinación de aditivos. La composición de recubrimiento puede contener opcionalmente cualquier aditivo adecuado. Los aditivos adecuados serán bien conocidos por el experto en la técnica. Los ejemplos de aditivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, uno o más de los siguientes: lubricantes; pigmentos; plastificantes; tensioactivos; agentes de control del flujo; agentes tixotrópicos; cargas; diluyentes; disolventes orgánicos y combinaciones de los mismos.

Los lubricantes adecuados serán bien conocidos por el experto en la técnica. Los ejemplos adecuados de lubricantes incluyen, pero no se limitan a, uno o más de los siguientes: cera de carnaúba y lubricantes de tipo polietileno. En ciertas realizaciones, el lubricante, cuando está presente, se puede usar en la composición de recubrimiento en cantidades de al menos 0,01 % en peso basado en el peso de sólidos totales de la composición de recubrimiento.

Los pigmentos adecuados serán bien conocidos por el experto en la técnica. Un pigmento adecuado puede ser, por ejemplo, dióxido de titanio. El pigmento, cuando está presente, se puede usar en la composición de recubrimiento en cualquier cantidad adecuada. En ciertas realizaciones, el pigmento, cuando está presente, se puede usar en la composición de recubrimiento en cantidades de hasta aproximadamente 90 % en peso, tal como hasta aproximadamente 50 % en peso, o incluso hasta aproximadamente 10 % en peso basado en el peso de sólidos totales de la composición de recubrimiento.

Se pueden añadir opcionalmente tensioactivos a la composición de recubrimiento para ayudar en el flujo y la humectación del sustrato. Los tensioactivos adecuados serán bien conocidos por el experto en la técnica. Adecuadamente, el tensioactivo, cuando está presente, se elige para ser compatible con las aplicaciones para

recipientes para comida y/o bebida. Los tensioactivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, uno o más de los siguientes: sulfatos de alquilo (por ejemplo, laurilsulfato de sodio); éter sulfatos; ésteres de fosfato; sulfonatos; y sus diversas sales alcalinas, de amonio, de amina; etoxilatos de alcoholes alifáticos; etoxilatos de alquilfenoles (por ejemplo, poliéter de nonilfenol); sales y/o combinaciones de los mismos. Los tensioactivos, cuando están presentes, pueden estar presentes en cantidades desde aproximadamente 0,01 % en peso hasta 10 % en peso basado en el peso de sólidos totales de la composición de recubrimiento.

En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento según la presente invención pueden estar sustancialmente libres, pueden estar esencialmente libres o pueden estar completamente libres de bisfenol A (BPA) y derivados del mismo. Los derivados de bisfenol A incluyen, por ejemplo, diglicidil éter de bisfenol A (BADGE). En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento según la presente invención también pueden estar sustancialmente libres o completamente libres de bisfenol F (BPF) y derivados del mismo. Los derivados de bisfenol F incluyen, por ejemplo, diglicidil éter de bisfenol F (BPFGE). Los compuestos o derivados de los mismos mencionados anteriormente pueden no añadirse a la composición intencionadamente, pero pueden estar presentes en cantidades traza debido a la contaminación inevitable del entorno. Por "sustancialmente libre", los presentes inventores entienden que se refieren a composiciones de recubrimiento que contienen menos de aproximadamente 1000 partes por millón (ppm) de cualquiera de los compuestos o derivados de los mismos mencionados anteriormente. Por "esencialmente libre", los presentes inventores entienden que se refieren a composiciones de recubrimiento que contienen menos de aproximadamente 100 ppm de cualquiera de los compuestos o derivados de los mismos mencionados anteriormente. Por "completamente libre", los presentes inventores entienden que se refieren a composiciones de recubrimiento que contienen menos de aproximadamente 20 partes por billón (ppb) de cualquiera de los compuestos o derivados de los mismos.

En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento pueden estar esencialmente libres o pueden estar completamente libres de compuestos de dialquilestaño, que incluyen óxidos u otros derivados de los mismos. Los ejemplos de compuestos de dialquilestaño incluyen, pero no se limitan a, uno o más de los siguientes: dilaurato de dibutilestaño (DBTDL); dilaurato de dioctilestaño; óxido de dimetilestaño; óxido de dietilestaño; óxido de dipropilestaño; óxido de dibutilestaño (DBTO); óxido dioctilestaño (DOTO), o combinaciones de los mismos. Por "sustancialmente libre", los presentes inventores entienden que se refieren a composiciones de recubrimiento que contienen menos de aproximadamente 1000 partes por millón (ppm) de cualquiera de los compuestos o derivados de los mismos mencionados anteriormente. Por "esencialmente libre", los presentes inventores entienden que se refieren a composiciones de recubrimiento que contienen menos de aproximadamente 100 ppm de cualquiera de los compuestos o derivados de los mismos mencionados anteriormente. Por "completamente libre", los presentes inventores entienden que se refieren a composiciones de recubrimiento que contienen menos de aproximadamente 20 partes por billón (ppb) de cualquiera de los compuestos o derivados de los mismos.

Las composiciones de recubrimiento según la presente invención se pueden aplicar a cualquier recipiente para comida y/o bebida adecuado o componentes usados para fabricar dichos recipientes. Adecuadamente, las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar a latas para comida y/o bebida. Los ejemplos de latas incluyen, pero no se limitan a, uno o más de los siguientes, latas de dos piezas, latas de tres piezas, y similares. Las composiciones de recubrimiento también se pueden aplicar a recipientes para aplicaciones de aerosol tales como, pero no se limitan a, recipientes para desodorante y espray para el pelo.

Las composiciones de recubrimiento según la presente invención se pueden aplicar al recipiente para comida y/o bebida por cualquier método adecuado. Los métodos de aplicación de dichas composiciones de recubrimiento serán bien conocidos por un experto en la técnica. Los métodos de aplicación adecuados incluyen, pero no se limitan a, uno o más de los siguientes, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por rodillo, inmersión y/o electrorrecubrimiento. Se apreciará por un experto en la técnica que para las latas de dos piezas, una o más de las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar normalmente por recubrimiento por pulverización después de que se fabrique la lata. También se apreciará por el experto en la técnica que para las latas de tres piezas, una hoja plana se puede recubrir normalmente por laminado con una o más de las presentes composiciones de recubrimiento primero y luego se puede formar la lata. Sin embargo, la aplicación de las composiciones de recubrimiento no se limita a estos métodos. Las composiciones de recubrimiento según la presente invención se pueden aplicar a la superficie interior y/o exterior o a superficies del recipiente. Adecuadamente, se puede cubrir toda o parte de la superficie.

Las composiciones de recubrimiento según la presente invención se pueden aplicar a cualquier espesor adecuado de película seca. En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar a un espesor de película seca desde aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  (micrómetros) hasta 2 mm, adecuadamente desde aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  hasta 2 mm, más adecuadamente desde aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  hasta 2 mm, o incluso desde aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  hasta 1 mm.

La composición de recubrimiento según la presente invención se puede aplicar a un sustrato como una única capa o como parte de un sistema multicapa. En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento se puede aplicar como una única capa. En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento se puede aplicar como la primera mano de un sistema multicapa. Adecuadamente, la composición de recubrimiento se puede aplicar como una primera mano o una imprimación. La segunda, tercera, cuarta, etc., manos pueden comprender cualquier pintura

adecuada, tal como las que contienen, por ejemplo, resinas epoxi; resinas de poliéster; resinas de poliuretano; resinas de polisiloxano; resinas de hidrocarburo o combinaciones de las mismas. En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar encima de otra capa de pintura como parte de un sistema multicapa. Por ejemplo, la composición de recubrimiento se puede aplicar encima de una imprimación. Las composiciones de recubrimiento pueden formar una capa intermedia o una capa de última mano. La composición de recubrimiento se puede aplicar a un sustrato una vez o múltiples veces.

Según otro aspecto de la presente invención se proporciona un recipiente para comida y/o bebida recubierto sobre al menos una porción del mismo con una composición de recubrimiento de cualquiera de los aspectos anteriores.

Todas las características contenidas en el presente documento se pueden combinar con cualquiera de los aspectos anteriores y en cualquier combinación.

Para un mejor entendimiento de la invención, y para mostrar cómo se pueden efectuar las realizaciones de la misma, ahora se hará referencia, a modo de ejemplo, a los siguientes datos experimentales.

## Ejemplos

### Preparación de poliésteres

#### 15 Ejemplo comparativo 1

##### **Polímero de 1,2-propanodiol/ácido tereftálico**

Se sintetizó un material de poliéster fabricado sin un agente de aumento de peso molecular. La polimerización se llevó a cabo en un recipiente de reacción equipado con calentamiento, enfriamiento, agitación y un condensador de reflujo. Se aplicó un burbujeo de nitrógeno al reactor para proporcionar una atmósfera inerte. Se añadieron 3165,5 g de 1,2-propanodiol (PD), 6805,5 g de ácido tereftálico (TPA) y 5,06 g de ácido butilestanoico (0,05 % en carga) al recipiente de reacción mediante una columna rellena y se calentó hasta 185 °C. Entonces se calentó el recipiente de reacción hasta una temperatura máxima de 230 °C y el contenido se mantuvo a esta temperatura hasta que la resina alcanzó la claridad y tuvo un valor de ácido (AV) de <10. Entonces se enfrió el recipiente de reacción hasta 180 °C y se tomó una muestra para medir el valor de hidroxilo (OHV). Se ajustó el OHV neto a 8,63 con PD o TPA. Entonces se recalentó el recipiente de reacción hasta una temperatura máxima de 230 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que se logró un AV de 3. Se monitorizó la viscosidad a lo largo usando un viscosímetro CAP 2000+ y GPC. Se descargó la resina del recipiente de reacción a 210-220 °C en bandejas de PTFE.

Se determinaron las características del poliéster producido en el Ejemplo comparativo 1 y se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo comparativo 2

#### 30 Polímero de 1,2-propanodiol/ácido tereftálico/ácido isoftálico

Se sintetizó un material de poliéster fabricado con ácido tereftálico y ácido isoftálico. La polimerización se llevó a cabo en un recipiente de reacción equipado con calentamiento, enfriamiento, agitación y un condensador de reflujo. Se aplicó un burbujeo de nitrógeno al reactor para proporcionar una atmósfera inerte. Se añadieron 3123,0 g de 1,2-propanodiol (PD), 6125,4 g de ácido tereftálico (TPA), 680,6 g de ácido isoftálico (IPA) y 5,06 g de ácido butilestanoico (0,05 % en carga) al recipiente de reacción mediante una columna rellena y se calentó hasta 185 °C. Entonces se calentó el recipiente de reacción hasta una temperatura máxima de 230 °C y el contenido se mantuvo a esta temperatura hasta que la resina alcanzó la claridad y tuvo un valor de ácido (AV) de 20-30. Entonces se añadió una pequeña cantidad de xileno al recipiente de reacción para convertir el proceso en destilación azeotrópica. Entonces se enfrió el recipiente de reacción hasta 180 °C y se tomó una muestra para medir el valor de hidroxilo (OHV). Se ajustó el OHV neto a 4 con PD o TPA. Entonces se recalentó el recipiente de reacción hasta una temperatura máxima de 235 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que la viscosidad durante el proceso fue >2000 Poise a 200 °C como se mide con un viscosímetro CAP 2000+. Se descargó la resina del recipiente de reacción a 210-220 °C en bandejas de PTFE.

Se determinaron las características del poliéster producido en el Ejemplo comparativo 2 y se muestran en la Tabla 1.

#### 45 Ejemplo comparativo 3

##### **Polímero de 1,2-propanodiol/ácido tereftálico/ciclohexanodimetanol/ácido ciclohexanodicarboxílico**

Se sintetizó un material de poliéster fabricado con ácido tereftálico, ciclohexanodimetanol y ácido ciclohexanodicarboxílico. La polimerización se llevó a cabo en un recipiente de reacción equipado con calentamiento, enfriamiento, agitación y un condensador de reflujo. Se aplicó un burbujeo de nitrógeno al reactor para proporcionar una atmósfera inerte. Se añadieron 1448,60 g de 1,2-propanodiol (PD) al recipiente de reacción mediante una columna rellena, seguido por 2744,80 g de 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), que previamente se calentó hasta fundir. Se agitó el contenido hasta la mezcla. Se añadieron adicionalmente 5,35 g de ácido butilestanoico (0,05 % en carga), 3271,3 g de ácido ciclohexanodicarboxílico (CHDA) y 3157,3 g de ácido tereftálico

(TPA) al recipiente de reacción y se calentaron hasta 160 °C. Entonces se calentó el recipiente de reacción hasta una temperatura máxima de 230 °C y el contenido se mantuvo a esta temperatura hasta que la resina alcanzó la claridad y tuvo un valor de ácido (AV) de <15. Entonces se añadió una pequeña cantidad de SOLVESSO 150 ND (disponible de Exxon-Mobil Chemical Company) al recipiente de reacción para convertir el proceso en destilación azeotrópica. Entonces se enfrió el recipiente de reacción hasta 170 °C y se tomó una muestra para medir el valor de hidroxilo (OHV). Se ajustó el OHV neto a 1 con CHDM y luego se calentó el recipiente de reacción hasta 200 °C y se mantuvo durante 2 horas. Se midió nuevamente el OHV y se hizo ajuste adicional con CHDM si se requirió. Entonces se recalentó el recipiente de reacción hasta una temperatura de 230 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que la viscosidad durante el proceso fue 1500-1600 Poise a 200 °C como se mide con un viscosímetro CAP 2000+. Se redujo el contenido de sólidos del polímero resultante hasta 90 % en peso añadiendo SOLVESSO 150 ND al recipiente de reacción. Se descargó la resina del recipiente de reacción a 210-220 °C en bandejas de PTFE.

Se determinaron las características del poliéster producido en el Ejemplo comparativo 3 y se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo 1

#### Polímero insaturado de 1,2-propanodiol/ácido tereftálico/anhídrido maleico (MAN)

Se sintetizó un material de poliéster usando MAN como agente de aumento de cadenas. La polimerización se llevó a cabo en un recipiente de reacción equipado con calentamiento, enfriamiento, agitación y un condensador de reflujo. Se aplicó un burbujeo de nitrógeno al reactor para proporcionar una atmósfera inerte. Se añadieron 2687,3 g de 1,2-propanodiol (PD), 5350,3 g de ácido tereftálico (TPA) y 5,06 g de ácido butilenoico (0,05 % en carga) al recipiente de reacción mediante una columna rellena y se calentó hasta 185 °C. Entonces se calentó el recipiente de reacción hasta una temperatura máxima de 230 °C y el contenido se mantuvo a esta temperatura hasta que la resina alcanzó la claridad y tuvo un valor de ácido (AV) de <5. Se enfrió el recipiente de reacción hasta 140 °C antes de añadir 0,81 g de 2-metilhidroquinona (0,3 % sobre anhídrido maleico). Después de 10 minutos se añadió anhídrido maleico (MAN) al recipiente de reacción. Después de completarse la adición, se añadieron 3046,3 g de SOLVESSO 150 ND (disponible de Exxon-Mobil Chemical Company) al recipiente de reacción para convertir el proceso en destilación azeotrópica. Entonces se volvió a calentar el recipiente de reacción hasta una temperatura máxima de 200 °C. Una vez se midió que AV estaba entre 20-30, se enfrió el recipiente de reacción hasta 180 °C y se tomó una muestra para medir el valor de hidroxilo (OHV). Se ajustó el OHV neto a 6,05 con PD o TPA. Entonces se recalentó el recipiente de reacción hasta una temperatura máxima de 200 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que la viscosidad durante el proceso fue aproximadamente 1800 Poise a 200 °C como se mide con un viscosímetro CAP 2000+. La resina se redujo a 56,2 % de sólidos con aproximadamente 2000 g de SOLVESSO 100 (disponible de Exxon-Mobil Chemical Company) en el recipiente de reacción.

Se determinaron las características del poliéster producido en el Ejemplo 1 y se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo 2

#### Polímero insaturado de 1,2-propanodiol/ácido tereftálico/glicerol/anhídrido maleico (MAN)

Se sintetizó un material de poliéster usando MAN y glicerol como agente de aumento de cadenas. La polimerización se llevó a cabo en un recipiente de reacción equipado con calentamiento, enfriamiento, agitación y un condensador de reflujo. Se aplicó un burbujeo de nitrógeno al reactor para proporcionar una atmósfera inerte. Se añadieron 4056,27 g de 1,2-propanodiol (PD), 8239,80 g de ácido tereftálico (TPA), 125,30 g de glicerol y 5,06 g de ácido butilenoico (0,05 % en carga) al recipiente de reacción mediante una columna rellena y se calentó hasta 185 °C. Entonces se calentó el recipiente de reacción hasta una temperatura máxima de 230 °C y el contenido se mantuvo a esta temperatura hasta que la resina alcanzó la claridad y tuvo un valor de ácido (AV) de <20. Se enfrió el recipiente de reacción hasta 140 °C antes de añadir 1,24 g de 2-metilhidroquinona (0,3 % sobre anhídrido maleico). Después de 10 minutos se añadieron 414,54 g de anhídrido maleico (MAN) al recipiente de reacción. Después de completarse la adición, se añadieron 1938,70 g de SOLVESSO 100 (disponible de Exxon-Mobil Chemical Company) al recipiente de reacción para convertir el proceso en destilación azeotrópica. Entonces se volvió a calentar el recipiente de reacción hasta una temperatura máxima de 200 °C. Una vez se midió que AV estaba entre <20, se enfrió el recipiente de reacción hasta 180 °C y se tomó una muestra para medir el valor de hidroxilo (OHV). Se ajustó el OHV neto a 15,59 con PD o TPA. Entonces se recalentó el recipiente de reacción hasta una temperatura máxima de 200 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que la viscosidad durante el proceso fue aproximadamente 2500 Poise a 200 °C como se mide con un viscosímetro CAP 2000+. La resina se redujo a aproximadamente 65 % de sólidos con aproximadamente 4000 g de SOLVESSO 100 (disponible de Exxon-Mobil Chemical Company) en el recipiente de reacción.

Se determinaron las características del poliéster producido en el Ejemplo 2 y se muestran en la Tabla 1.

### Métodos de prueba

**55 Determinación del peso molecular:** Se midieron el peso molecular medio numérico y el peso molecular medio ponderal usando cromatografía de exclusión molecular (también conocida como cromatografía de exclusión por tamaño) según ASTM D6579-11.

5 Brevemente, se usó un sistema de cromatografía de líquidos de Waters Corporation que comprendía una serie de tres columnas de exclusión por tamaño; se usaron 2 x columnas PLgel™ 5µm MIXED-D (300 mm x 7,5 mm de Agilent Technologies) y 1 x PLgel™ 5 µm 50Å (300 mm x 7,5 mm de Agilent Technologies) y un detector de UV ajustado a 254 nm para realizar los experimentos. Se calibraron primero las columnas con patrones de poliestireno de peso molecular conocido (2348 kDa, 841,7 kDa, 327,3 kDa, 152,8 kDa, 60,45 kDa, 28,77 kDa, 10,44 kDa, 2,94 kDa y 0,58 kDa donde kDa = 1000 Da = 1000 g/mol). Se disolvieron los patrones en THF no estabilizado como mezclas de 4-6 patrones de peso molecular por muestra. Los patrones se realizaron en las mismas condiciones que se usaron para las muestras de material de poliéster.

10 Se prepararon muestras disolviendo 0,01 g a 0,05 g de los materiales de polímero preparados según los Ejemplos comparativos 1 y 2 y Ejemplos 1 y 2 anteriores en 4 mL de tetrahidrofurano (THF) no estabilizado. Se inyectaron 20 µl para cada serie. El experimento se realizó a un caudal de 0,9 mL/min y el sistema se mantuvo a una temperatura constante de 22 °C durante el transcurso. Se recogieron datos usando el software Turbochrom 4 de Perkin Elmer. Entonces se procesaron los datos usando el software Turbochrom y Turbogel de Perkin Elmer.

15 **Temperatura de transición vítrea:** Se midió la temperatura de transición vítrea de los materiales de poliéster según ASTM D6604-00 (2013).

20 Brevemente, se disolvieron muestras de polímero en tetrahidrofurano (THF) y luego se secaron a vacío. Se dispusieron 10 mg de las muestras secadas en un platillo de aluminio en el calorímetro diferencial de barrido junto con un platillo de aluminio vacío como muestra de referencia. Se realizó un ciclo térmico preliminar de temperatura ambiente hasta 190 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Entonces se mantuvo la temperatura isotérmicamente a 200 °C durante 10 minutos antes de enfriar repentinamente hasta -60 °C con nitrógeno líquido. Entonces se mantuvo isotérmicamente la temperatura a esta temperatura (-60 °C) durante 13 minutos. Finalmente, se aumentó la temperatura de la muestra desde -60 °C hasta 200 °C a una tasa de 20 °C/min y se registró la curva de calentamiento.

**Tabla 1. Características de los Ejemplos comparativos 1-3 y Ejemplos 1-2 de poliéster**

	<b>Ejemplo comparativo 1</b>	<b>Ejemplo comparativo 2</b>	<b>Ejemplo comparativo 3</b>	<b>Ejemplo 1</b>	<b>Ejemplo 2</b>
Contenido de sólidos	93-97 %	-	90,0 %	72,2% 58,6%	85,2% 65,9%
Valor de ácido (AV) / mg de KOH/g	7,2	11,2	6,5	5,01	5,8
Viscosidad / Poise	445 a 200 °C	>2000 a 200 °C	~1600 a 200 °C	~1800 a 200 °C	~2500 a 200 °C
Valor de hidroxilo neto (OHV) / mg de KOH/g	4,3	-7,7	-3,1	5,31	8,47
OHV total / mg de KOH/g	11,5	3,5	3,4	10,32	14,27
Mn (GPC) / Da	6.000	5,408	11,310	7,205	7,726
Mw (GPC) / Da	-	14,050	50,300	31,560	56,00
Mw/Mn	-	2,60	4,45	4,38	7,31
Tg / °C	89,5	82,1	67	89,0	87,5
Aspecto	Sólido amarillo pálido duro	Sólido marrón dorado claro transparente	Sólido amarillo pálido duro	Sólido amarillo pálido suave	Sólido amarillo pálido suave
‡ Tras la dilución con SOLVESSO 100 en el reactor					

25

Los resultados muestran que cuando el material de poliéster de PD/TPA se prepara sin la adición de un agente de aumento de peso molecular, como en los Ejemplos comparativos 1 y 2, se había demostrado que era difícil lograr Mn por encima 6.000 Da. Además, cuando se añade ácido isoftálico como componente de monómero se observó una ligera reducción en Tg. Se pueden preparar materiales de poliéster de mayor Mn por la incorporación de otro

poliol y poliácido, como en el Ejemplo comparativo 3, pero produjeron una reducción significativa en la Tg del polímero. Sin embargo, tras la adición de un agente de aumento de peso molecular según la invención, es posible aumentar el Mn hasta por encima de aproximadamente 6.100 Da, mientras se mantiene una Tg alta.

### **Preparación de recubrimientos**

#### **5 Ejemplos 1-6 de recubrimiento comparativo**

Se añadieron 2750 g del poliéster preparado en el Ejemplo 1 de poliéster comparativo a 1687,5 g de SOLVESSO 150 ND (disponible de Exxon-Mobil Chemical Company) y 562,5 g de 2-butoxietanol. Entonces se formularon las composiciones de recubrimiento como se expone brevemente en la Tabla 2.

#### **Ejemplos 7-9 de recubrimiento comparativo**

10 Se añadieron 2500 g del poliéster preparado en el Ejemplo 3 de poliéster comparativo a 2500,0 g de SOLVESSO 100 (disponible de Exxon-Mobil Chemical Company). Entonces se formularon las composiciones de recubrimiento como se expone brevemente en la Tabla 3.

#### **Ejemplos 10-12 de recubrimiento**

15 Se añadieron 8350 g del poliéster preparado en el Ejemplo 1 de poliéster a 433 g de SOLVESSO 150 ND (disponible de Exxon-Mobil Chemical Company) y 2090 g de éster de dibásico. Entonces se formularon las composiciones de recubrimiento como se expone brevemente en la Tabla 4.

#### **Ejemplos 13-15 de recubrimiento**

20 Se añadieron 1205 g del poliéster preparado en el Ejemplo 2 de poliéster a 222 g de SOLVESSO 100 (disponible de Exxon-Mobil Chemical Company) y 282 g de éster de dibásico. Entonces se formularon las composiciones de recubrimiento como se expone brevemente en la Tabla 4.

Se probaron las propiedades de los recubrimientos mediante los siguientes métodos. Los resultados se muestran en las Tablas 2-6. Solo se realizó la prueba de esterilización de ácido láctico en los recubrimientos comparativos 7-9 y los recubrimientos 10-15, que se muestran en las Tablas 5 y 6, respectivamente.

### **Métodos de prueba**

25 **Preparación de paneles de prueba:** Se aplicaron muestras de recubrimiento sobre placa de estaño de 0,22 mm usando una recubridora de barra de hilo bobinado dando un peso de recubrimiento secado de 5-6 g/metro cuadrado. Los paneles recubiertos se transfirieron a un horno de caja de laboratorio durante 10 minutos a 190 °C.

**Prueba de frotamiento con MEK:** Se midió el número de frotamientos recíprocos requeridos para retirar el recubrimiento usando un hisopo de lana de algodón impregnado en metiletilcetona (MEK).

30 **Prueba de flexión en cuña:** Se flexionó un panel recubierto de 10 cm x 4 cm en una varilla de acero de 6 mm para formar una tira en forma de U de 10 cm de largo y 2 cm de ancho. Entonces se dispuso la tira en forma de U sobre un bloque metálico con una construcción en cavidad cónica. Se añadió un peso de 2 kg gota a gota sobre el bloque empotrado que contenía la tira en forma de U de una altura de 60 cm con el fin de formar una cuña. Entonces se sumergió la probeta en una disolución de sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>) acidificada con ácido clorhídrico (HCl) durante 2 minutos, seguido por aclarado con agua de grifo. Se secó cuidadosamente la muestra transfiriendo cualquier agua residual con papel de tejido. Se midió la longitud de recubrimiento sin fractura. Se indicó el resultado en mm pasados. Se probaron por triplicado las flexiones en cuña y se indicó el valor promedio.

40 **Esterilización en ácido láctico:** Esta prueba se usa para determinar si los recubrimientos son compatibles para su uso en recipientes para comida y/o bebida. Se sumergieron hasta la mitad los paneles recubiertos en una disolución acuosa desionizada que comprendía 1 % de ácido láctico dentro de un frasco Kilner y se esterilizaron durante 1 hora a 130 °C en un autoclave. Después de este tiempo, se retiraron rápidamente los paneles recubiertos, mientras que todavía estaban calientes, y se aclararon mientras estaban en agua fría. Se evaluaron por separado la porción del panel recubierto sumergida en ácido láctico y la porción expuesta al vapor, que se produjo durante el proceso de esterilización, para el grado de daño. Se calificaron cuatro aspectos;

- 45 (A) Daño de la superficie de recubrimiento (evaluación visual; 0 = sin daño / defecto, 5 = daño / defecto grave)
- (B) Grado de blanqueamiento en donde el recubrimiento se vuelve borroso debido al agua atrapada en el recubrimiento (evaluación visual; 0 = sin daño / defecto, 5 = daño / defecto grave)
- (C) Corrosión del sustrato (evaluación visual; 0 = sin daño / defecto, 5 = daño / defecto grave)
- 50 (D) % de pérdida de adhesión del recubrimiento (evaluado haciendo una trama cruzada sobre el recubrimiento y pegando con cinta Scotch 610; % de recubrimiento después de pegar con cinta)

Tabla 2. Composiciones de recubrimiento comparativas 1-6 y resultados de pruebas

	Recubrimiento comparativo 1	Recubrimiento comparativo 2	Recubrimiento comparativo 3	Recubrimiento comparativo 4	Recubrimiento comparativo 5	Recubrimiento comparativo 6
Ejemplo 1 de poliéster comparativo	72,7	64,9	53,5	73,8	66,6	55,8
Fenólico 1*	9	16	26,3	-	-	-
Fenólico 2**	-	-	-	7,5	13,5	22,7
Fenólico 3***	-	-	-	-	-	-
Catalizador†	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
BYK 310††	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
SOLVESCO 150 ND	10,4	11	11,8	14,2	15,3	17
2-butoxi-etanol	3,5	3,7	3,9	-	-	-
Carbonato de propileno	-	-	-	14,2	15,3	17
Total	100	100	100	100	100	100
Frotamientos con MEK	2	2	13	3	5	11
Flexión con cuña	0	7	0	74	70	53

**Tabla 3. Composiciones de recubrimiento 7-9 comparativas y resultados de pruebas**

	<b>Recubrimiento comparativo 7</b>	<b>Recubrimiento comparativo 8</b>	<b>Recubrimiento comparativo 9</b>
Ejemplo de poliéster comparativo 3	79,2	71,6	60,1
Fenólico 1*	7,0	12,7	21,4
Fenólico 2**	-	-	-
Fenólico 3***	-	-	-
Catalizador‡	2,4	2,4	2,4
BYK 310‡‡	0,1	0,1	0,1
SOLVESSO 100	11,3	13,2	16,0
2-butoxietanol	-	-	-
Carbonato de propileno	-	-	-
Total	100	100	100
Frotamientos con MEK	1	1	2
Flexión con cuña	90	90	85

**Tabla 4. Composiciones de recubrimiento 10-15 y resultados de pruebas**

	<b>Recubrimiento 10</b>	<b>Recubrimiento 11</b>	<b>Recubrimiento 12</b>	<b>Recubrimiento 13</b>	<b>Recubrimiento 14</b>	<b>Recubrimiento 15</b>
Ejemplo 1 de poliéster	78,8	70,9	58,9	-	-	-
Ejemplo 2 de poliéster	-	-	-	81,0	72,6	60,2
Fenólico 1*	7,5	13,4	22,3	7,7	13,8	22,9
Fenólico 2**	-	-	-	-	-	-
Fenólico 3***	-	-	-	-	-	-
Catalizador‡	3,1	3,1	3,1	1,6	1,6	1,6
BYK 310‡‡	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
SOLVESSO 150 ND	10,5	12,5	15,5	9,6	11,9	15,3
Total	100	100	100	100	100	100
Frotamientos con MEK	3	4	15	25	>200	>200
Flexión con cuña	86	92	80	93	98	88

Tabla 5. Resultados de la prueba de esterilización de ácido láctico sobre recubrimientos comparativos 7-9

		<b>Recubrimiento comparativo 7</b>	<b>Recubrimiento comparativo 8</b>	<b>Recubrimiento comparativo 9</b>
Vapor	A	3,5	3	0
	B	3	1	0
	C	0	0	0
	D	5 %	5 %	5 %
Sumergida	A	5,5	5,5	2
	B	4	3	1
	C	0	0	0
	D	5 %	5 %	5 %

**Tabla 6. Resultados de las pruebas de esterilización de ácido láctico sobre recubrimiento 10-15**

		<b>Recubri- miento 10</b>	<b>Recubri- miento 11</b>	<b>Recubri- miento 12</b>	<b>Recubri- miento 13</b>	<b>Recubri- miento 14</b>	<b>Recubri- miento 15</b>
Vapor	A	0	0	0	0	0	0
	B	1	1	1	1	1	1
	C	0	0	0	0	0	0
	D	5%	5%	5%	0%	0%	0%
Sumergida	A	2	2	0	0	2	2
	B	3	2	1	1	2	3
	C	0	0	0	0	0	0
	D	5%	5%	5%	0%	5%	5%

Los resultados muestran que existe más ataque sobre la superficie de recubrimiento por ácido láctico cuando se usa un material de poliéster con una Tg más baja, como en los Ejemplos 7 y 8 de recubrimiento comparativo.

- 5 Los frotamientos con disolvente es un método común usado en la industria de los recubrimientos para comparar el grado de curado, así como la resistencia, a productos químicos de recubrimientos diferentes. Se puede observar claramente que la resistencia al frotamiento con MEK de recubrimientos hecho con los polímeros según la presente invención son significativamente superiores a los hechos a partir de los ejemplos de polímero comparativo. La mejora en el curado y la resistencia química se potencia más por el uso de una combinación de agentes de aumento de peso molecular como se muestra en los Ejemplos 13 a 15 de recubrimiento.
- 10 Otro requisito importante en los recubrimientos para envases es la resistencia a medio ácido en condiciones de esterilización. Un enfoque típico es aumentar la cantidad de reticulante en la formulación de recubrimiento, pero esto conduce en general a una reducción en la flexibilidad. Los resultados de esterilización de ácido láctico muestran claramente que los recubrimientos según la presente invención (Ejemplos 10 a 15 de recubrimiento) son más resistentes con menor cantidad de reticulante en comparación con los ejemplos de recubrimiento comparativos (Ejemplos 7 a 9 de recubrimiento comparativos) que contienen las mismas cantidades de reticulante.
- 15 Todas las características desveladas en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquier reivindicación adjunta, resumen y dibujos), y/o todas las etapas de cualquier método o proceso así desvelado, se pueden combinar en cualquier combinación, excepto combinaciones donde al menos algunas de dichas características y/o etapas sean mutuamente excluyentes.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento para un recipiente para comida y/o bebida que comprende un material de poliéster, en donde el material de poliéster comprende el producto de reacción de un proceso de dos etapas, comprendiendo el proceso de dos etapas:
- 5 una primera etapa que comprende preparar un prepolímero de poliéster poniendo en contacto
- (a) 1,2-propanodiol,
- (b) ácido tereftálico, y
- una segunda etapa que comprende poner en contacto el prepolímero de poliéster con
- (c) un agente de aumento de peso molecular,
- 10 caracterizado por que el material de poliéster tiene un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de al menos 6.100 Da como se mide por cromatografía de exclusión molecular usando un patrón de poliestireno según ASTM D6579-11 y una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de al menos 80 °C como se mide según ASTM D6604-00 (2013).
2. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en donde el agente de aumento de peso molecular comprende un poliácido, un poliol o una combinación de los mismos.
- 15 3. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 2, en donde el poliácido es un diácido de la fórmula general (I)
- $$\text{ROOC-X}_n\text{-COOR} \quad \text{fórmula (I)}$$
- en donde cada R representa independientemente hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo o arilo;
- $n = 0$  o  $1$ ; y
- 20 en donde X representa un grupo de puente seleccionado de: un grupo alquileo; un grupo alquenileo; un grupo alquinileo; un grupo arileo; en donde el puente entre los grupos -COOR es  $C_1$  o  $C_2$ .
4. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde el poliácido comprende anhídrido maleico o ácido itacónico o una combinación de los mismos
5. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 2, en donde los grupos hidroxilo del poliol están conectados por un grupo alquileo  $C_1$  a  $C_3$ .
- 25 6. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 2 o la reivindicación 5, en donde el poliol comprende trimetilolpropano o glicerol o una combinación de los mismos.
7. Una composición de recubrimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde la relación molar de (a):(b) varía desde 5:1 hasta 1:5.
- 30 8. Una composición de recubrimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde la relación molar de (a)+(b):(c) varía desde 100:1 hasta 1:1.
9. Una composición de recubrimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde las primeras condiciones de reacción incluyen una temperatura desde 90 °C hasta 260 °C.
10. Una composición de recubrimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde las segundas condiciones de reacción incluyen una temperatura desde 90 °C hasta 260 °C.
- 35 11. Una composición de recubrimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde las composiciones de recubrimiento comprenden desde 1 hasta 100 % en peso del material de poliéster basado en el peso de sólidos totales de la composición de recubrimiento.
12. Una composición de recubrimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde la composición de recubrimiento comprende además un agente de reticulación.
- 40 13. Una composición de recubrimiento para recipiente para comida y/o bebida que comprende un material de poliéster, en donde el material de poliéster comprende el producto de reacción de un proceso de dos etapas, comprendiendo el proceso de dos etapas:
- una primera etapa que comprende preparar un prepolímero de poliéster poniendo en contacto
- 45 (a) 1,2-propanodiol,

(b) ácido tereftálico, y

una segunda etapa que comprende poner en contacto el prepolímero de poliéster con

(c) un agente de aumento de peso molecular,

5 caracterizado por que el material de poliéster tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de al menos 6.100 Da como se mide por cromatografía de exclusión molecular usando un patrón de poliestireno según ASTM D6579-11 y una temperatura de transición vítrea (Tg) de al menos 80 °C como se mide según ASTM D6604-00 (2013).

14. Una composición de recubrimiento según cualquier reivindicación precedente, que está sustancialmente libre de bisfenol A (BPA) y derivados del mismo.

10 15. Un recipiente para comida y/o bebida recubierto sobre al menos una porción del mismo con una composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.