

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 935 010**

51 Int. Cl.:

C08G 18/02	(2006.01)	C09D 175/00	(2006.01)
C09D 175/12	(2006.01)	C08G 18/78	(2006.01)
C09D 175/04	(2006.01)	C09D 5/02	(2006.01)
C08G 18/79	(2006.01)	C09D 133/04	(2006.01)
C08G 18/75	(2006.01)		
C08G 18/28	(2006.01)		
C08G 18/12	(2006.01)		
C08G 18/09	(2006.01)		
C08G 18/08	(2006.01)		
B32B 15/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.01.2017 PCT/IB2017/050191**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.07.2017 WO17122171**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2017 E 17738272 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2022 EP 3402832**

54 Título: **Curado de carbodiimida para composiciones de recubrimiento de empaque**

30 Prioridad:

15.01.2016 EP 16151621
15.01.2016 EP 16151620
15.01.2016 EP 16151619
15.01.2016 US 201614996838
11.05.2016 US 201615151547

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CHASSER, ANTHONY;
KURTZ, CHRISTOPHER;
ZHOU, HONGYING y
RETSCH, WILLIAM

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 935 010 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

Curado de carbodiimida para composiciones de recubrimiento de empaque

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a empaques recubiertos y a métodos para aplicar un recubrimiento a los empaques en los que la composición de recubrimiento se basa en aglutinantes resinosos que contienen un agente de curado de policarbodiimida.

10

Antecedentes de la invención

Se ha usado una amplia variedad de recubrimientos para recubrir las superficies de los empaques, tales como contenedores de alimentos y bebidas. Por ejemplo, las latas de metal a veces se recubren mediante el uso de operaciones de recubrimiento de bobinas o de recubrimiento de láminas, es decir, una bobina o lámina de acero o aluminio se recubre con una composición adecuada y se cura. El sustrato recubierto se forma después dentro del cuerpo de la lata o el extremo de la lata. Alternativamente, la composición de recubrimiento se puede aplicar, por ejemplo, mediante pulverización e inmersión, a la lata que se forma y después se cura. Los recubrimientos para contenedores de alimentos y bebidas deben ser preferentemente capaces de una aplicación al sustrato de alta velocidad y proporcionar las propiedades necesarias cuando se curan para funcionar en un entorno de uso final exigente. Por ejemplo, el recubrimiento debe ser seguro para el contacto con los alimentos y tener una excelente adhesión al sustrato.

15

20

25

30

Para lograr las propiedades de recubrimiento necesarias, los recubrimientos son de naturaleza termoestable, es decir, la composición de recubrimiento se basa en un aglutinante resinoso que contiene un material polimérico que contiene hidrógenos activos, por ejemplo, un polímero (met) acrílico o un poliéster, cada uno de los cuales contienen grupos hidroxilo, y un agente de curado que reacciona con los hidrógenos activos para formar un recubrimiento reticulado o termoestable. El agente de curado de elección es un fenol-formaldehído o una amina tal como la melamina, la benzoguanamina o condensado de urea-formaldehído. Desafortunadamente, dichos agentes de curado liberan formaldehído durante la reacción de curado o reticulación.

35

Este formaldehído puede ser un fuerte irritante cuando se permite que se acumule en un espacio cerrado tal como, por ejemplo, un horno de curado. También se sospecha que es peligroso para la salud humana cuando se permite que se acumule a niveles anormalmente altos en la atmósfera ambiental. Por lo tanto, es conveniente eliminar las emisiones de formaldehído durante la operación de curado. Una forma de hacer esto es usar un agente de curado alternativo que no libere formaldehído pero que proporcione las propiedades necesarias para recubrir contenedores de alimentos o bebidas, tales como la adhesión, la flexibilidad y la resistencia a alimentos o bebidas ácidos, tales como los tomates y las bebidas isotónicas.

40

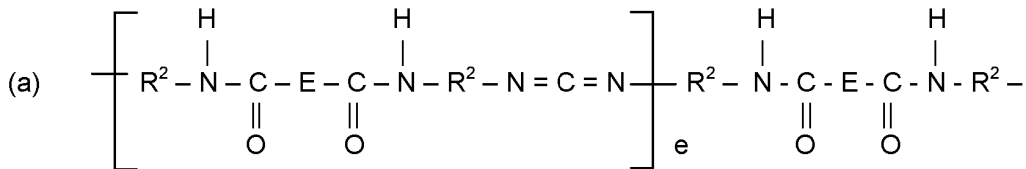
Sumario de la invención

La presente invención proporciona un empaque recubierto que comprende un recubrimiento que se aplica a la superficie del empaque, el recubrimiento deriva de una composición que comprende:

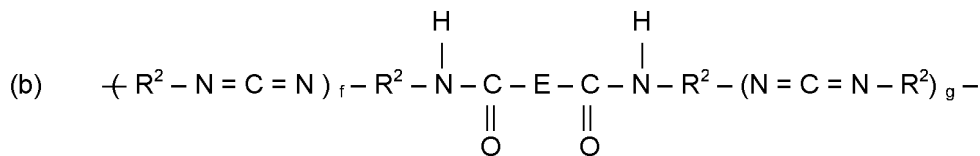
45

- (a) un polímero que contiene carboxilo, y
- (b) una policarbodiimida que tiene las siguientes unidades estructurales (a) o (b) que incluye sus mezclas:

50



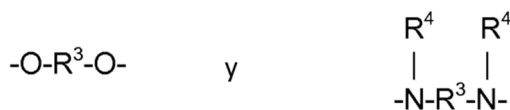
55



60

donde e es un número entero de 2 a 20; f y g son cada uno al menos 1, y f+g es un número entero hasta 20; E es un radical que se selecciona de

65



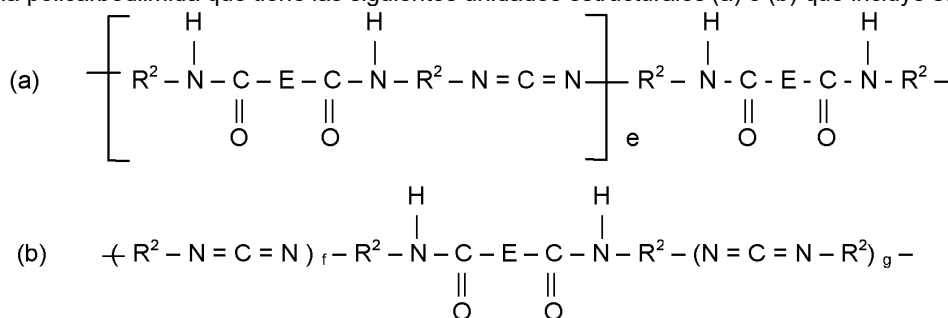
donde R² comprende un radical cíclico y R³ es un radical hidrocarbonado lineal que contiene al menos 4 átomos de carbono y R⁴ es hidrógeno o un radical alquilo.

La invención proporciona además un método para aplicar un recubrimiento reticulado a un empaque que comprende:

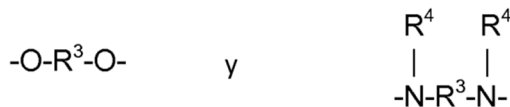
(a) proporcionar una composición de recubrimiento que comprende:

(i) un polímero que contiene carboxilo, y

(ii) una policarbodiimida que tiene las siguientes unidades estructurales (a) o (b) que incluye sus mezclas:



donde e es un número entero de 2 a 20; f y g son cada uno al menos 1, y f+g es un número entero hasta 20; E es un radical que se selecciona de



donde R² comprende un radical cíclico y R³ es un radical hidrocarbonado lineal que contiene al menos 4 átomos de carbono y R⁴ es hidrógeno o un radical alquilo;

(b) aplicar la composición de recubrimiento a un sustrato antes o después de formar el sustrato en un empaque o una porción del mismo; y

(c) calentar el sustrato recubierto a una temperatura y durante un tiempo suficientes para reticular la composición de recubrimiento.

Descripción detallada

Como se usa en la presente descripción, el término "grupo o radical hidrocarburo" significa un grupo o radical que contiene carbono e hidrógeno (con elementos opcionales distintos del carbono y el hidrógeno, tales como el oxígeno, el nitrógeno, el azufre y el silicio) que se clasifica como un grupo alifático, grupo cíclico, o combinación de grupos alifáticos y cíclicos (por ejemplo, grupos alcarilo y aralquilo). El término "grupo alifático" significa un grupo de hidrocarburo lineal o ramificado saturado o insaturado. El término "grupo alquilo" significa un grupo de hidrocarburo saturado lineal o ramificado que incluye, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, t-butilo, heptilo, dodecilo, octadecilo, amilo, 2-etilhexilo y similares. El término "grupo cíclico" o "radical cíclico" significa un grupo o radical de hidrocarburo de anillo cerrado que puede ser un grupo alicíclico o un grupo aromático, los cuales pueden incluir heteroátomos. El término "grupo alicíclico" significa un grupo de hidrocarburo cíclico que tiene propiedades similares a las de los grupos alifáticos tales como cicloalifáticos y alcarilo. Grupo y radical se usan indistintamente.

Un grupo que puede ser igual o diferente se denomina "independientemente" de algo.

Los términos "reticulante" o "agente de curado" se refieren a una molécula capaz de formar un enlace covalente entre polímeros o entre dos regiones diferentes del mismo polímero.

El término "disperso en medio acuoso" significa que un polímero y un reticulante se pueden mezclar en un medio acuoso para formar una mezcla estable, es decir, la mezcla no se separa en capas inmiscibles dentro de una hora después de mezclar.

El término "medio acuoso" significa agua o una mezcla de agua y solvente orgánico.

El término "superficie en contacto con alimentos" se refiere a la superficie de un contenedor tal como una superficie interna de un contenedor de alimentos o bebidas que está en contacto con, o se pretende que haga contacto con, un

producto de alimentos o bebidas. A manera de ejemplo, una superficie interior de un sustrato metálico de un contenedor de alimentos o bebidas, o una porción del mismo, tal como un extremo de lata o el cuerpo de una lata, es una superficie en contacto con alimentos, incluso si la superficie metálica interior está recubierta con una composición de recubrimiento.

5 El término "empaque" significa cualquier cosa que se use para contener otro artículo, particularmente para el envío desde un punto de fabricación a un consumidor, y para su posterior almacenamiento por parte de un consumidor. Por lo tanto, un empaque se entenderá como algo que se sella para mantener su contenido libre de deterioro hasta que un consumidor lo abra. El fabricante a menudo identificará el período de tiempo durante el cual el alimento o la bebida
10 estará libre de deterioro, el cual típicamente tiene un intervalo de varios meses a años. Así, los empaques de la presente invención se distinguen de los contenedores abiertos o de los recipientes para hornear en los que un consumidor podría preparar y/o almacenar alimentos, ya que no están sellados; un contenedor de este tipo solo mantendría la frescura o la integridad del alimento durante un período relativamente corto. Un empaque de acuerdo
15 con la presente invención puede estar fabricado de metal o no metal, por ejemplo, plástico o laminado, y tener cualquier forma. Un ejemplo de empaque adecuado es un tubo laminado. Otro ejemplo de un empaque adecuado es un contenedor para alimentos o bebidas, típicamente en forma de una lata de metal. El término "lata de metal" incluye cualquier tipo de lata de metal, contenedor o cualquier tipo de receptáculo o porción del mismo que sella el fabricante de alimentos/bebidas para minimizar o eliminar el deterioro del contenido hasta que el consumidor abra tal empaque. Un ejemplo de una lata de metal es una lata para alimento; el término "lata(s) para alimento" se usa en la presente
20 descripción para su referencia a latas, contenedores o cualquier tipo de receptáculo o porción del mismo que se usa para contener cualquier tipo de alimento y/o bebida. El término "lata(s) de metal" incluye específicamente latas para alimentos y también incluye específicamente "extremos de latas", que incluyen los "extremos abre fácil", los cuales típicamente están estampados en el conjunto de extremos de latas y se usan junto con el empaque de alimentos y
25 bebidas. El término "latas de metal" también incluye específicamente tapas y/o cierres metálicos tales como tapas de botellas, tapas superiores de rosca y tapas de cualquier tamaño, tapas con orejetas y similares. Las latas de metal también se pueden usar para contener otros artículos, que incluyen, pero no se limitan a, productos para el cuidado personal, repelentes de insectos, pintura en aerosol, y cualquier otro compuesto adecuado para su empaque en una lata de aerosol. Las latas pueden incluir "latas de dos piezas" y "latas de tres piezas", así como también latas de una
30 pieza estirada y planchada; tales latas de una pieza a menudo encuentran aplicación en los productos de aerosol. Los empaques recubiertos de acuerdo con la presente invención también pueden incluir botellas de plástico, tubos de plástico, empaques laminados y flexibles, tales como los fabricados de PE, PP, PET y similares. Tal empaque podría contener, por ejemplo, alimentos, pasta de dientes, productos para el cuidado personal y similares.

35 El término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición.

El término "sobre", cuando se usa en el contexto de un recubrimiento que se aplica sobre una superficie o un sustrato, incluye tanto los recubrimientos aplicados directamente como indirectamente a la superficie o al sustrato. Por lo tanto, por ejemplo, un recubrimiento que se aplica a una capa de imprimación que recubre un sustrato constituye un
40 recubrimiento que se aplica sobre el sustrato.

A menos que se indique de otra forma, el término "polímero" incluye tanto a los homopolímeros y los copolímeros (por ejemplo, los polímeros de dos o más monómeros diferentes) y los oligómeros. La resina se usa simultáneamente con el polímero.
45

Los monómeros y los polímeros acrílicos y metacrílicos se designan como monómeros y polímeros (met) acrílicos.

Los pesos moleculares se basan en un promedio en número o en un promedio en peso, como se indica, y se determinan mediante cromatografía de permeación en gel mediante el uso de patrones de poliestireno.
50

Como se usa en la presente descripción, "un", "uno", "el/la", "al menos uno" y "uno o más" se usan indistintamente. Así, por ejemplo, una composición de recubrimiento que comprende "un" poliéter se puede interpretar en el sentido de que la composición de recubrimiento incluye "uno o más" poliéteres.

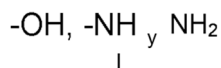
55 Además, en la presente descripción, las menciones de los intervalos numéricos por puntos finales incluyen todos los números incluidos dentro de ese intervalo (por ejemplo, 1 a 5 incluye 1; 1,5; 2; 2,75; 3; 3,80; 4; 5; etc.). Además, la descripción de un intervalo incluye la descripción de todos los subintervalos que se incluyen dentro del intervalo más amplio (por ejemplo, 1 a 5 describe 1 a 4; 1,5 a 4,5; 4 a 5; etc.).

60 Las policarodiimidias de la presente invención se preparan al hacer reaccionar un grupo orgánico que contiene un poliisocianato en presencia de un catalizador adecuado para formar una policarodiimida que tiene funcionalidad NCO terminal, en donde se añade un compuesto que contiene hidrógeno activo antes, durante o después de la formación de policarodiimida.

65 El poliisocianato que se usa en la presente invención puede ser un poliisocianato alifático, incluye el cicloalifático, o aromático, o una mezcla de los dos. Los poliisocianatos alifáticos que incluyen cicloalifáticos y poliisocianatos de

alcarilo son particularmente adecuados. Los poliisocianatos pueden contener de 2 a 4, por ejemplo 2 grupos isocianato por molécula. Ejemplos de poliisocianatos superiores adecuados son triisocianato de 1,2,4-benceno y el isocianato de polifenilo polimetilénico. Ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados son el diisocianato de 4,4'-difenilmetano, el diisocianato de 1,3-fenileno, el diisocianato de 1,4-fenileno y el diisocianato de tolileno. Ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados son los diisocianatos alifáticos de cadena lineal, tales como el diisocianato de 1,4-tetrametileno y el diisocianato de 1,6-hexametileno, y los poliisocianatos de alcarilo, tales como el diisocianato de m-tetrametilxileno. También se pueden emplear diisocianatos cicloalifáticos. Los ejemplos incluyen diisocianato de 1,4-ciclohexilo, diisocianato de isoforona, diisocianato de alfa, alfaxilileno y 4,4-metilen-bis(isocianato de ciclohexilo). También se pueden usar poliisocianatos que contienen grupos orgánicos sustituidos en los que los sustituyentes son nitro, cloro, alcoxi y otros grupos que no son reactivos con grupos hidroxilo o hidrógenos activos y siempre que los sustituyentes no estén posicionados para hacer que el grupo isocianato no sea reactivo.

El compuesto que contiene hidrógeno activo que se usa en la preparación de la policarbodiimida es un extensor de cadena o separador que une poliisocianatos para formar aductos de NCO o para unir policarbodiimidas con funcionalidad NCO entre sí. Se puede usar cualquier compuesto orgánico adecuado que contenga hidrógenos activos. El término "átomos de hidrógeno activos" se refiere a hidrógenos que, debido a su posición en la molécula, muestran actividad de acuerdo con la prueba de Zerewitinoff. En consecuencia, los hidrógenos activos incluyen átomos de hidrógeno unidos a oxígeno o nitrógeno y, por lo tanto, los compuestos útiles incluirán aquellos que tengan al menos dos de estos grupos (en cualquier combinación)



Los restos unidos a cada grupo pueden ser alifáticos, que incluyen cicloalifáticos, aromáticos, o de un tipo mixto, siendo las alifáticas particularmente adecuadas.

El material que contiene hidrógeno activo puede contener de 2 a 4, particularmente adecuados 2 hidrógenos activos por molécula.

Los ejemplos de dichos compuestos incluyen aminas, que incluyen poliaminas, aminoalcoholes, derivados terminados en mercapto, y alcoholes que incluyen materiales polihidroxilados (polioles) que son particularmente adecuados debido a la facilidad de reacción con poliisocianatos. Además, los polioles generalmente no dan reacciones secundarias, dando mayores rendimientos de producto de uretano sin subproductos y los productos son hidrolíticamente estables. Además, con respecto a los polioles, existe una amplia variedad de materiales disponibles que se pueden seleccionar para dar un amplio espectro de propiedades deseadas. Además, los polioles tienen velocidades de reacción convenientes con poliisocianatos. Se pueden usar compuestos que contienen hidrógeno activo tanto saturados como insaturados, pero los materiales saturados son particularmente adecuados debido a sus propiedades superiores de recubrimiento.

Los materiales de polihidroxilo o polioles pueden ser materiales de bajo o alto peso molecular y, en general, tendrán valores promedio de hidroxilo según lo determinado por la designación ASTM E-222-67, Método B, de 2000 e más abajo, tal como entre 2000 y 10. El término "poliol" pretende incluir materiales que tienen un promedio de dos o más grupos hidroxilo por molécula.

Los polioles incluyen dioles de bajo peso molecular, trioles y polioles de alto peso molecular, polioles de bajo peso molecular que contienen amida y polioles poliméricos de mayor peso molecular tales como polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de policarbonato y polímeros (met)acrílicos que contienen hidroxilo. Los polímeros típicamente tienen valores de hidroxilo de 10 a 180. Además, los polímeros típicamente tienen pesos moleculares promedio en número de 96 a 10 000.

Los dioles, trioles y alcoholes superiores de bajo peso molecular útiles en la presente invención son conocidos en la técnica. Tienen valores de hidroxilo de 200 o superior, generalmente dentro del intervalo de 200 a 2000. Dichos materiales incluyen polioles alifáticos, particularmente alquilenpolioles que contienen de 4 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. También son útiles los polioles que contienen enlaces éter tales como dietilenglicol y tetraetilenglicol.

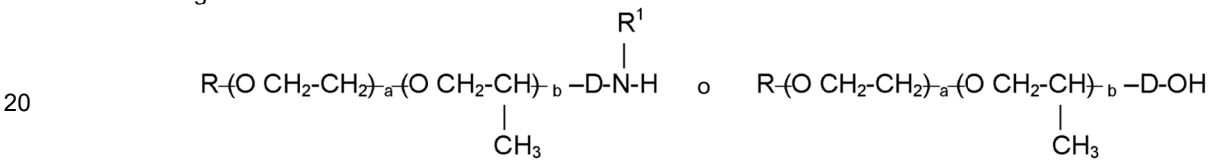
Para formar la policarbodiimida, el poliisocianato con o sin el compuesto que contiene hidrógeno activo se condensa con la eliminación de dióxido de carbono para formar la policarbodiimida, es decir, un polímero que contiene $[N=C=N]_n$ unidades donde $n = 2$ a 20, tal como 2 a 10.

Típicamente, la reacción de condensación se lleva a cabo tomando la solución del poliisocianato y calentándola en presencia de un catalizador adecuado. Los ejemplos de catalizador incluyen el 1-etil-3-fosfolina, el 1-etil-3-metil-3-fosfolina-1-óxido, el 1-etil-3-metil-3-fosfolina-1-sulfuro, el 1-etil-3-metil-fosfolidina, la 1-etil-3-metil-fosfolidina-1-óxido, 3-metil-1-fenil-3-fosfolina-1-óxido y óxido de fosfina de alquilo o hidrocarbilarilo de terpeno bicíclico u óxido de fenilfosfina de canfeno.

La cantidad particular de catalizador que se usa dependerá en gran medida de la reactividad del propio catalizador y del poliisocianato que se use. Generalmente es adecuado un intervalo de concentración de 0,05-5 partes de catalizador por 100 partes de aducto.

5 La policarbodiimida resultante tiene grupos NCO terminales que luego se pueden hacer reaccionar con un compuesto hidrofílico que contiene hidrógeno activo para impartir hidrofiliidad a la policarbodiimida y permitir su dispersión en agua. Los compuestos hidrófilos son típicamente compuestos que son miscibles con agua en cantidades de al menos 40 % en peso, tal como al menos 45 % en peso (% en peso en base al peso total del compuesto hidrófilo y agua) y en ciertos casos son miscibles con agua en todas proporciones. Miscible significa que el compuesto hidrófilo no formará una fase separada. El método que se usa para determinar la solubilidad en agua es el método del matraz agitado OPPTS 830.7840 publicado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA).

15 El compuesto hidrófilo es un poliéter alcohol o poliéter amina o sus mezclas que tienen una cadena principal de poliéter, típicamente a base de óxido de etileno o una mezcla de óxido de etileno y propileno y que tienen un peso molecular superior a 500, tal como al menos 1000 sobre una base numérica promedio. Los alcoholes y aminas típicos tienen la siguiente fórmula estructural:



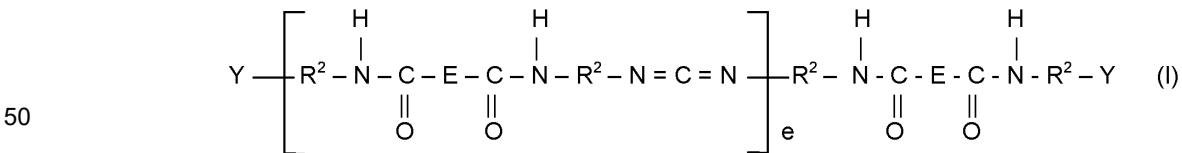
25 donde R es alquilo C₁ a C₄; a es de 5 a 50 y b es de 0 a 35, y cuando b está presente, la relación molar de a a b es al menos 1:1; R¹ es hidrógeno o un radical hidrocarbonado y D es un grupo de enlace divalente o un enlace químico.

30 La reacción del poliéter alcohol o amina con la carbodiimida que contiene NCO se lleva a cabo con un equivalente estequiométrico de amina a equivalentes de NCO o un ligero exceso de alcohol o amina y a una temperatura típicamente de 80 a 110 °C, hasta que un espectro IR de la mezcla de reacción indica sustancialmente que no queda funcionalidad NCO.

35 En dependencia de cuándo se use en la reacción el extensor o separador de cadena de hidrógeno activo, la policarbodiimida tiene una estructura de manera que cada unidad de carbodiimida o unidad de policarbodiimida se une a una unidad que se selecciona de uretano, tiouretano, urea, tiourea y una unidad hidrófila se presenta en uno o posiciones terminales de la policarbodiimida a través de un enlace de uretano o urea.

40 Típicamente, la policarbodiimida tiene un peso molecular promedio de 2600 a 12 000, tal como de 3000 a 10 000, y un peso equivalente de diimida (peso molecular promedio en número/número de grupos carbodiimida) de al menos 600, tal como de 600 a 2000.

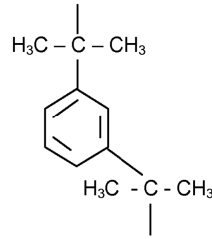
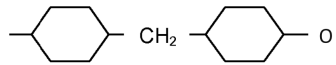
45 Cuando el extensor de cadena de hidrógeno activo se agrega antes o durante la formación de policarbodiimida, es decir, se usa para extender la cadena de un poliisocianato para formar un aducto de NCO, la policarbodiimida se puede representar a partir de la siguiente fórmula estructural cuando el poliisocianato y el compuesto que contiene hidrógeno activo son difuncionales:



55 donde e con referencia a (I) es un número entero de 2 a 20, tal como 2 a 10; E con referencia a (I) es un radical que se selecciona de



65 donde R² con referencia a (I) es un radical cíclico tal como un radical cicloalifático o un alcarilo que puede contener de 6 a 20 átomos de carbono tales como los de la estructura:

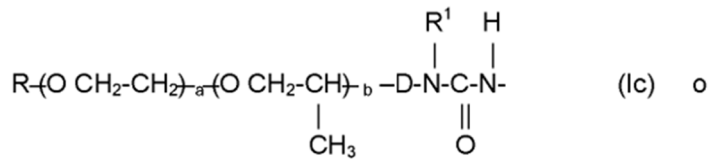


5

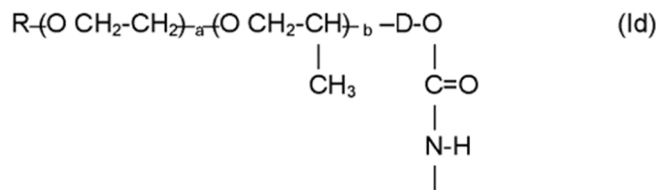
10

R³ con referencia a (Ia) y (Ib) es un radical hidrocarbonado lineal que incluye opcionalmente heteroátomos que contienen al menos 4 átomos de carbono, tal como un grupo polietileno que tiene un peso molecular promedio en número de 96 a 10 000. R⁴ con referencia a (Ib) es hidrógeno o un radical hidrocarbonado tal como alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono. Y es un radical de la estructura:

15



20



25

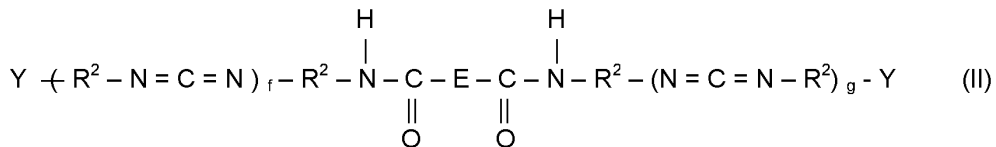
30

donde R con referencia a (Ic) e (Id) es un alquilo C₁ a C₄; a con referencia a (Ic) e (Id) es de 5 a 50 y b con referencia a (Ic) e (Id) es de 0 a 35, y cuando b con referencia a (Ic) e (Id) está presente la relación molar de a a b con referencia a (Ic) e (Id) es al menos 1:1; R¹ con referencia a (Ic) e (Id) es hidrógeno o un radical hidrocarbonado y D con referencia a (Ic) e (Id) es un grupo de enlace divalente o un enlace químico.

35

Cuando el extensor de cadena de hidrógeno activo se agrega después de la formación de policarbodiimida, es decir, se usa para extender la cadena de una policarbodiimida con funcionalidad NCO, la policarbodiimida se puede representar a partir de la siguiente fórmula estructural cuando la policarbodiimida con funcionalidad NCO y el compuesto que contiene hidrógeno activo son difuncionales.

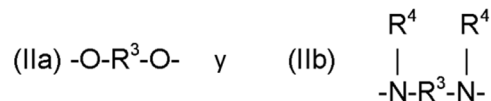
40



45

donde f y g cada uno con referencia a (II) son cada uno al menos 1, y f+g con referencia a (II) es un número entero hasta 20 tal como hasta 10; E con referencia a (II) es un radical que se selecciona de

50



55

donde R², R³, R⁴ e Y con referencia a (II), (IIa) y (IIb) tienen los significados mencionados anteriormente para (I).

El solvente orgánico puede estar presente opcionalmente en la síntesis de la policarbodiimida. Los solventes polares miscibles en agua tales como N-metilpirrolidona se pueden usar en cantidades de aproximadamente 5-25 por ciento en peso en base al peso de la mezcla de reacción.

60

La policarbodiimida que se prepara como se describió anteriormente se dispersa en un medio acuoso al añadir la policarbodiimida al medio acuoso o al añadir el medio acuoso a la policarbodiimida. La adición se realiza lentamente con agitación suave. Típicamente, el polímero que contiene carboxilo está presente en el medio acuoso durante la etapa de dispersión.

65

ES 2 935 010 T3

La policarbodiimida como se describió anteriormente se usa como un reticulante para composiciones de recubrimiento a base de agua termoendurecibles, en combinación con un polímero que contiene grupo carboxilo.

5 El polímero que contiene carboxilo puede ser, por ejemplo, un polímero de poliéster que contiene carboxilo o un polímero (met) acrílico.

El polímero de poliéster que contiene carboxilo se puede preparar por condensación de la manera convencional.

10 El polímero de poliéster que contiene carboxilo se produce a partir de un componente de poliol y un componente de poliácido.

15 Los ejemplos de polioles son aquellos que tienen dos o más grupos hidroxilo dentro de cada molécula, tales como trioles tales como trimetilolpropano y hexanotriol, y dioles tales como propilenglicol, neopentilglicol, butilenglicol, hexilenglicol, octilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado, caprolactona diol y bishidroxietiltaurina.

20 Los ejemplos de poliácidos son aquellos que tienen dos o más grupos carboxilo dentro de cada molécula, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como el ácido ftálico y el ácido isoftálico, los ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como el ácido adípico, el ácido azelaico y el ácido tetrahidroftálico, y los ácidos tricarboxílicos tal como el ácido trimelítico. Los poliésteres con funcionalidad carboxilo tienen típicamente índices de acidez de al menos 2, tal como 5 a 100 y valores de hidroxilo menores de 200, tal como 20 a 150.

25 El polímero (met) acrílico que contiene carboxilo se puede obtener de la manera convencional, específicamente por polimerización en solución o emulsión.

Por ejemplo, el polímero (met) acrílico que contiene carboxilo se puede obtener a partir de un monómero etilénicamente insaturado que contiene carboxilo y otro monómero etilénicamente insaturado.

30 El monómero etilénicamente insaturado que contiene carboxilo incluye específicamente el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido etacrílico, el ácido crotonico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, sus semiésteres, tal como el éster etílico del ácido maleico, el éster etílico del ácido fumárico y el éster etílico del ácido itacónico, el éster mono (met)acriloloxietílico del ácido succínico, el éster mono(met)acriloloxietílico del ácido ftálico y similares. El monómero etilénicamente insaturado que contiene carboxilo puede comprender dos o más especies.

35 El otro monómero etilénicamente insaturado incluye específicamente monómeros etilénicamente insaturados que contienen hidroxilo tales como acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 4-hidroxibutilo y metacrilato de 4-hidroxibutilo. Típicamente están presentes monómeros etilénicamente insaturados no funcionales tales como el estireno, el alfa-metilestireno, los ésteres de acrilato (por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo) y ésteres de metacrilato (por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de ter-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de laurilo). El otro monómero etilénicamente insaturado anterior puede comprender dos o más especies. Los polímeros (met) acrílicos que contienen carboxilo, típicamente, tienen índices de acidez de al menos 2, tal como 5 a 100.

45 La relación molar calculada de carbodiimida a ácido carboxílico es de 0,05 a 5/1, tal como de 0,05 a 2/1.

50 Las composiciones de recubrimiento que se usan en la invención están en forma de una dispersión acuosa en la que la fase resinosa se dispersa en medio acuoso. El medio acuoso de la dispersión puede consistir completamente en agua en algunos casos pero, más comúnmente, consistirá en una mezcla de agua y solventes orgánicos solubles o miscibles en agua. Los solventes orgánicos adecuados son los alcoholes de tipo éter, tales como el éter monobutílico de etilenglicol (butil cellosolve), el éter monoetilico de etilenglicol (etil cellosolve) y similares, y los alcanoles inferiores que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, tales como etanol, propanol, isopropanol, butanol, y similares. Además pueden estar presentes en el medio acuoso proporciones menores de solventes de hidrocarburos tales como xileno, tolueno y similares. El medio acuoso puede contener de aproximadamente 60 por ciento a aproximadamente 100 por ciento en peso de agua y de aproximadamente 0 por ciento a aproximadamente 40 por ciento en peso de solvente orgánico.

55 El porcentaje en peso se refiere al peso total del medio acuoso.

60 Para dispersar la fase resinosa en el medio acuoso, el polímero que contiene carboxilo se neutraliza al menos parcialmente con una base tal como una amina. Los ejemplos de aminas incluyen amoníaco, monoetanolamina y dietanolamina. Típicamente, la amina neutralizará al menos 25 por ciento, tal como al menos 50 por ciento de los equivalentes de ácido en el polímero que contiene carboxilo.

65 Después la policarbodiimida se puede combinar con la sal de polímero (met) acrílico y la mezcla se dispersa en el medio acuoso. El contenido de sólidos de resina de la dispersión acuosa es típicamente de 30 a 50, tal como 38 a 42 por ciento en peso en base al peso total de la dispersión acuosa.

La composición de recubrimiento que se usa en la presente invención puede incluir, además, otros ingredientes

opcionales que no afectan negativamente a la composición de recubrimiento o a la composición de recubrimiento curado resultante de la misma. Tales ingredientes opcionales se incluyen típicamente en una composición de recubrimiento para mejorar la estética de la composición para facilitar la fabricación, procesamiento, manipulación y aplicación de la composición, y para mejorar aún más la propiedad funcional particular de una composición de recubrimiento o una composición de recubrimiento curada resultante de la misma.

Tales ingredientes opcionales incluyen, por ejemplo, catalizadores, colorantes, rellenos, lubricantes, agentes anticorrosivos, agentes de flujo, agentes tixotrópicos, agentes dispersantes, antioxidantes, promotores de adherencia y sus mezclas. Cada ingrediente opcional se incluye en una cantidad suficiente para servir a su propósito previsto, pero no en una cantidad tal que afecte negativamente a la composición de recubrimiento o a la composición de recubrimiento curada resultante de la misma.

En ciertas modalidades, tales como cuando las composiciones de recubrimiento se usan en el interior o en la superficie en contacto con alimentos de un contenedor para alimentos o bebidas, las composiciones y/o los recubrimientos resultantes sobre el contenedor pueden estar sustancialmente libres, pueden estar esencialmente libres y/o puede estar completamente libre de bisfenol A y sus derivados o residuos, se incluye el bisfenol A ("BPA") y el éter diglicidílico de bisfenol A ("BADGE"). Dichas composiciones y/o recubrimientos se denominan a veces "sin intención de BPA" porque el BPA, incluye sus derivados o residuos, no se añade intencionadamente, pero puede estar presente en cantidades traza debido a impurezas o a una contaminación inevitable procedente del medio ambiente. Las composiciones y/o recubrimientos también pueden estar sustancialmente libres y pueden estar esencialmente libres y/o pueden estar completamente libres de bisfenol F y sus derivados o residuos, que incluye bisfenol F y éter diglicidílico de bisfenol F ("BFDGE"). El término "sustancialmente libre" como se usa en este contexto significa que las composiciones y/o recubrimiento contienen menos de 1000 partes por millón (ppm), "esencialmente libre" significa menos de 100 ppm y "completamente libre" significa menos de 20 partes por billón (ppb) de cualquiera de los compuestos, sus derivados o residuos mencionados anteriormente.

Las composiciones de recubrimiento están particularmente bien adaptadas para su uso como recubrimientos de superficies internas o externas para contenedores de alimentos o bebidas, es decir, latas de dos piezas y latas de tres piezas. Las composiciones se aplican típicamente a sustratos metálicos y se curan en películas a alta velocidad, en líneas de recubrimiento de alta velocidad (por ejemplo, líneas de recubrimiento de bobinas). Los agentes de recubrimiento típicamente se aplican en un proceso de recubrimiento con rodillos, ya sea continuamente en líneas de bobinas o por lotes en líneas de recubrimiento de láminas a metales delgados como aluminio, hojalata, acero sin estaño o acero cromado, y luego reaccionan a altas temperaturas. Los metales recubiertos así producidos se moldean luego para formar los artículos metálicos de empaque que se desean mediante procesos tales como, por ejemplo, la embutición profunda, el estampado, el hendido, la soldadura y el rebordeado. Este procesamiento requiere una flexibilidad muy alta y una excelente adherencia de los agentes de recubrimiento que se usan. En tales aplicaciones, los recubrimientos preferentemente no deberían experimentar ningún cambio en la función protectora debido a los procesos de formación y, además, deberían mostrar preferentemente una adhesión adecuada sin roturas en el recubrimiento.

Las composiciones se aplican generalmente a láminas de metal en una de dos formas. Las láminas de metal recubiertas se pueden fabricar en cuerpos o extremos de latas en una etapa posterior de la operación de fabricación.

Un proceso, que se denomina proceso de horneado de láminas, consiste en recubrir con rodillos grandes láminas planas de metal. Luego, estas láminas se colocan en posición vertical en estantes y los estantes típicamente se colocan en hornos durante aproximadamente 10 minutos para alcanzar temperaturas máximas del metal de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 205 °C. En un segundo proceso conocido como recubrimiento de bobinas, se desenrollan grandes rollos de metal de calibre fino (por ejemplo, acero o aluminio), se recubren, se curan con calor y se vuelven a enrollar. Durante el proceso de recubrimiento de bobinas, el tiempo de residencia total en los hornos de curado variará de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 20 segundos con temperaturas máximas del metal que típicamente alcanzan aproximadamente 215 °C a aproximadamente 300 °C.

Un recubrimiento de bobina se describe como el recubrimiento de una bobina continua compuesta de un metal (por ejemplo, acero o aluminio). Una vez recubierta, la bobina de recubrimiento típicamente se somete a un breve ciclo de curado térmico, que conduce al secado y curado del recubrimiento. Los recubrimientos de bobina proporcionan sustratos metálicos recubiertos (por ejemplo, acero y/o aluminio) que se pueden fabricar en artículos conformados, tales como latas de dos piezas para alimentos, latas de tres piezas para alimentos, extremos de latas para alimentos, extremos de latas de bebidas, y similares.

Un recubrimiento de lámina se describe como el recubrimiento de piezas separadas de una variedad de materiales (por ejemplo, acero o aluminio) que se han precortado previamente en "láminas" cuadradas o rectangulares. Las dimensiones típicas de estas láminas son de un metro cuadrado aproximadamente. Una vez recubiertas, cada lámina se cura. Una vez secas y curadas, las láminas del sustrato recubierto se recogen y preparan para su posterior fabricación. Los recubrimientos de las láminas proporcionan un sustrato de metal recubierto (por ejemplo, de acero o aluminio) que se pueden fabricar con éxito en artículos conformados, tales como las latas de dos piezas para alimentos, las latas de tres piezas para alimentos, los extremos de las latas para alimentos, las latas estiradas y

planchadas, extremos de latas de bebidas y similares. Para las latas de tres piezas, la lámina plana recubierta se corta en piezas brutas y luego se forma en cilindros y se suelda en la costura lateral. Se fija un extremo de lata a un extremo abierto del contenedor, se rellena el cilindro con alimentos o bebidas y se fija un extremo de lata al extremo abierto del contenedor y se sella el contenedor.

5

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ayudar en la comprensión de la presente invención y no se deben interpretar como limitantes del alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique de otra forma.

10

Las policarodiimidias de la presente invención se mezclaron con diferentes polímeros de látex acrílico sobre la base del % en peso o la relación equivalente de ácido/carbodiimida.

15 El polímero que contiene carboxilo "A" es un polímero de látex (met) acrílico que contiene un grupo de ácido carboxílico parcialmente neutralizado con amina que tiene un contenido de sólidos del 40,0 % cuando se mide después de calentar una muestra a 110 °C durante 1 hora, un índice de acidez medido de 5,2 mg KOH/g, y un contenido teórico de hidroxilo de 50,8 mg KOH/g.

20 El polímero "B" que contiene carboxilo es un polímero de látex (met) acrílico que contiene un grupo de ácido carboxílico parcialmente neutralizado con amina que tiene un contenido de sólidos del 40,0 % cuando se mide después de calentar una muestra a 110 °C durante 1 hora, un índice de acidez medido de 10,2 mg KOH/g, y un contenido teórico de hidroxilo de 50,8 mg KOH/g.

25 Estos polímeros de látex (met) acrílico se preparan generalmente de acuerdo con los procedimientos descritos por Perez en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.714.539.

Ejemplo C

30 Se preparó una policarodiimida a partir de las siguientes cargas:

Ingredientes	Partes en peso
Carga #1	
Desmodur W ¹	262,3
Óxido de fosfoleno ²	2
Carga #2	
Dilaurato de dibutilestaño	0,02
Carga #3	
Tetraetilenglicol ³	26,3
Carbowax ⁴	63,2
Carga #4	
Jeffamine M1000 (XTJ-506) ⁵	94,7
Carga #5	
Agua desionizada	650
Abex 2005 ⁶	20,8

35

40

45

50

¹Desmodur W es metileno-bis- (4-ciclohexil diisocianato) de Bayer Material Science, LLC.

²El óxido de fosfoleno es 1-metil-1-oxo-fosfoleno de Clariant Chemical.

³El tetraetilenglicol se adquiere de Dow Chemical Co.

⁴Carbowax metoxi polietilenglicol, 350 MW de Dow Chemical Co.

55 ⁵Jeffamine M1000 (XTJ-506) es una poliéter monoamina de Huntsman (relación molar de EO/PO=6,3, PM=1000).

⁶Abex 2005 es un surfactante aniónico patentado de Rhodia.

60 La carga # 1 se añadió a un matraz de 2 litros y 4 bocas equipado con una pala agitadora de acero inoxidable accionado por motor, un condensador enfriado por agua, un rociador de nitrógeno, y una manta calefactora con un termómetro que se conecta a través de un dispositivo de control de retroalimentación de temperatura. El contenido del matraz se calentó a 160 °C y se mantuvo a esa temperatura hasta que el peso equivalente de isocianato (NCO EQ en peso) medido >410 eq/g por titulación (). Luego se disminuyó la temperatura a 90 °C y se volvió a medir el EQ en peso de NCO (426,7). A 90 °C, se añadió primero la carga # 2 y luego se añadió la carga # 3 durante 20 minutos. La mezcla de reacción se mantuvo a 90-100 °C hasta que el peso equivalente de NCO se estancó a aproximadamente 3619. Se añadió la Carga #4 durante 10 minutos a 90-100 °C. La mezcla se mantuvo a 90-100 °C hasta que la espectroscopia

65

IR mostró la ausencia de la banda NCO característica. La carga #5 se precalentó a 80 °C y se añadió al matraz durante 20 minutos mientras se mantenía la temperatura más abajo de 80 °C. El producto de reacción se enfrió a temperatura ambiente.

5 El polímero de látex acrílico se colocó en un contenedor de tamaño apropiado. Al contenedor se le añadió suficiente agua desionizada para que los sólidos finales del polímero formulado alcanzaran el 37 %. La mezcla se agitó mediante el uso de un agitador con suministro de aire elevado unido con una hoja de paleta. Mientras se agitaba la mezcla, se añadió un 10 % en sólidos de etilenglicol mono-2-etilhexil éter (adquirido a Eastman como Ektasolve EEH) y se dejó que se incorporara. Después de la adición de Ektasolve EEH, se añadió el reticulante de policarbodiimida y se mantuvo bajo agitación hasta que la mezcla resultante se volvió homogénea.

10 Se usaron varios reticulantes para evaluar la eficacia de la presente invención. Los agentes de reticulación incluían un condensado de melamina-formaldehído Resimene HM 2608 (adquirido de Ineos Melamines, LLC), una amida de hidroxialquilo Primid XL-552 (adquirida de EMS-Griltech), una policarbodiimida Carbodilite V-04 comparativa (adquirida de GSI Exim America, Inc.) y la policarbodiimida del Ejemplo C.

15 La policarbodiimida Carbodilite V-04 tenía un equivalente de carbodiimida de 335 y no contenía extensor de cadena ni separador.

20 Las mezclas resultantes se estiraron sobre un sustrato de aluminio de 0,0082" hasta un grosor de película húmeda de 25 micras. La película se horneó durante 10 segundos en un horno transportador a 290 °C. El sustrato alcanzó una temperatura máxima del metal de 450 °F (232 °C).

Métodos de ensayo

25 Después de hornear, se comprobó la resistencia al solvente MEK de los recubrimientos resultantes mediante determinación del número de frotamientos dobles a mano necesarios para ablandar y romper el recubrimiento con un trapo saturado con metiletilcetona. Esta prueba es una medida del grado de curación. Son necesarios altos grados de curado en los recubrimientos para contenedores metálicos de alimentos y bebidas para evitar la corrosión del metal subyacente.

30 Los recubrimientos finales también se evaluaron mediante el uso de la prueba de ácido acético. La prueba del "ácido acético" está diseñada para medir la resistencia de un recubrimiento a una solución de ácido acético al 3 % en ebullición. Esta prueba simula la resistencia del recubrimiento a alimentos que contienen ácido como tomates y bebidas como bebidas isotónicas. La solución se prepara al mezclar de 90 gramos de ácido acético glacial (producto de Fisher Scientific) en 3000 gramos de agua desionizada. Las tiras recubiertas se sumergen parcialmente dentro de la solución de ácido acético en ebullición durante 30 minutos. A continuación, las tiras se enjuagan y se enfrían en agua desionizada, se secan, y se evalúan inmediatamente en cuanto a ampollas, coloración y adherencia, como se describe más abajo.

35 La resistencia a las ampollas es una prueba de aprobación/falla. Cada panel se inspeccionó visualmente por la presencia de ampollas. La formación de ampollas se evidencia por la formación de burbujas en el recubrimiento durante la prueba de ácido acético. Se otorga una calificación de Aprobado si no hay ampollas detectables en el recubrimiento.

40 La resistencia a la coloración mide la capacidad de un recubrimiento para resistir el ataque de diversas soluciones de ensayo. Cuando la película recubierta absorbe la solución de prueba, esta generalmente se vuelve turbia o se ve blanca. La coloración se mide visualmente mediante el uso de una escala de 1-10 donde una calificación de "10" indica que no hay coloración y una calificación de "0" indica un blanqueamiento completo de la película. Típicamente se desean índices de coloración de al menos 6 para recubrimientos comercialmente viables. El panel recubierto que se prueba mide 2x4 pulgadas (5x10 cm) y la solución de prueba cubre la mitad del panel que se prueba para que se pueda comparar la coloración del panel expuesto con la porción no expuesta.

45 Inmediatamente después de medir la resistencia a la coloración, se comprobó la adherencia de los paneles recubiertos mediante el uso del Método B de ASTM D3359 "Métodos de prueba estándar para medir la adherencia mediante prueba de cinta". La cinta adhesiva que se usa es Scotch Packaging Tape 610. El patrón de sombreado de cortes se realiza sobre la interfaz líquido/aire en el panel recubierto. Los resultados se registran como aprobación/fallo. Cualquier cantidad de eliminación de recubrimiento por parte de la cinta adhesiva se considera una Falla.

50 La flexibilidad del recubrimiento se midió mediante el ensayo de curvatura en cuña mediante el uso de un probador de curvatura e impacto "Coverall" de BYK- Gardner. La flexibilidad del recubrimiento es necesaria para que el recubrimiento resista el proceso de fabricación del contenedor, para la operación de estirado en la fabricación de una lata de 2 piezas y el proceso de estampado para los extremos de la lata. En la prueba de curvatura en cuña, un panel de ensayo recubierto de 2x4 pulgadas (5x10 cm) se dobla primero dos veces sobre la varilla de 1/8" de modo que la superficie recubierta quede en el exterior. El panel doblado se coloca entre las partes de la bisagra. La herramienta de impacto, con la cara plana hacia abajo, se deja caer desde la altura necesaria para suministrar 40 pulgadas-libras

de fuerza de impacto en la parte superior de la bisagra. El panel de prueba impactado tendrá una forma de cuña donde un extremo del metal recubierto impacto sobre sí mismo y quedó un espacio de 1/8 de pulgada en el extremo opuesto.

Después de completar el doblado en cuña, los paneles se sumergieron en una solución de sulfato de cobre (70 % agua, 20 % sulfato de cobre, 10 % ácido clorhídrico) durante 15 segundos. Luego, los paneles se retiraron de la solución, se enjuagaron con agua desionizada, se secaron y se clasificaron inmediatamente. La solución de sulfato de cobre grabó cualquier área del panel donde el recubrimiento se haya agrietado y fallado. A continuación, los paneles curvados en cuña grabados se examinaron al microscopio con una potencia de 20^x para determinar a qué distancia del extremo impactado a lo largo de los radios curvados se agrietaba el recubrimiento. Los resultados del curvado en cuña se presentan como el porcentaje de área agrietada frente a la longitud total del panel curvado en cuña. Cuanto menor sea el número, más flexible será el recubrimiento.

Como se muestra en la Tabla I, cuando se compara con Resimene HM 2608 al 5%, la presente invención dio mejores frotamientos dobles con MEK, curvatura en cuña, coloración con ácido acético y adherencia con ácido acético. Cuando se comparó con Resimene HM 2608 al 10 %, la presente invención proporcionó fricciones dobles con MEK similares, pero proporcionó mejor curvatura en cuña, coloración con ácido acético y adherencia con ácido acético.

Tabla I

Látex Polímero "A"	% en peso de reticulante	Reticulante	MEK DR	Prom de curvatura en cuña	Coloración por ácido acético	Adhesión de ácido acético
	0	Ninguno	10	23	2	P
	5	Resimene HM 2608	24	23	4	F
	10	Resimene HM 2608	100	35	4	F
	12,3	Ejemplo C	100	15	6	P

Como se muestra en la Tabla II, cuando se compara con Primid XL-552, la presente invención dio mejores frotamientos dobles con MEK, coloración con ácido acético, adherencia con ácido acético y resistencia a las ampollas con ácido acético.

Tabla II

Látex Polímero "B"	Relación molar ácido/reticulante	Reticulante	MEK DR	Prom de curvatura en cuña	Coloración por ácido acético	Adhesión de ácido acético	Ácido acético Ampolla
	0	Ninguno	18	17	2	P	P
	1 : 0,95	Primid XL-552	17	19	4	F	F
	1 : 0,95	Ejemplo C	100	18	7	P	P

Como se muestra en la Tabla III, cuando se compara con Carbodilite V-04, la policarbodiimida del Ejemplo C dio mejores frotamientos dobles con MEK, coloración con ácido acético y ampollas con ácido acético.

Tabla III

Látex Polímero "A"	Relación molar ácido/carbodiimida	Reticulante	MEK DR	Prom de curvatura en cuña	Coloración por ácido acético	Adhesión de ácido acético	Ácido acético Ampolla
	0	Ninguno	10	23	2	P	P
	1 : 0,95	Carbodilite V-04	57	14	4	P	F

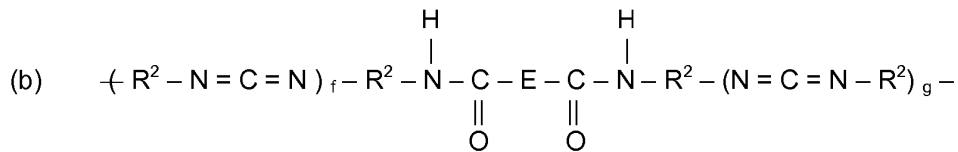
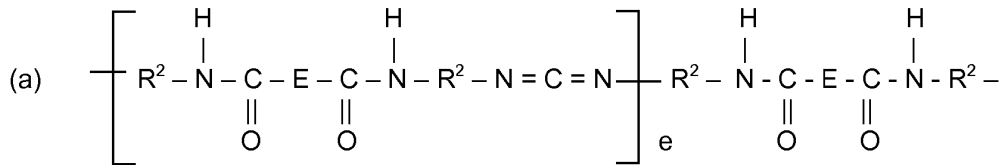
	1 : 0,95	Ejemplo C	100	15	6	P	P
--	----------	-----------	-----	----	---	---	---

- 5 Aunque varias modalidades de la invención se han descrito en términos de "que comprende", las modalidades que consisten esencialmente en o que consisten en también están dentro del alcance de la presente invención.

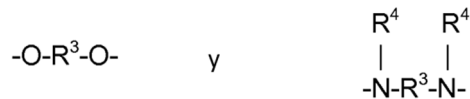
REIVINDICACIONES

1. Un empaque recubierto que comprende un recubrimiento que se aplica a la superficie del empaque, el recubrimiento se deriva de una composición que comprende:

- (i) un polímero que contiene carboxilo, y
- (ii) una policarbodiimida que tiene las siguientes unidades estructurales (a) o (b), incluidas sus mezclas:



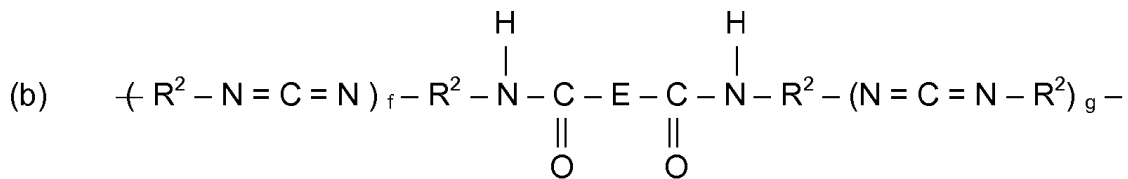
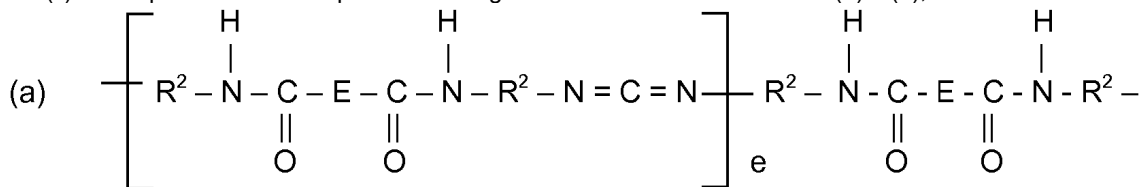
donde e es un número entero de 2 a 20; f y g son cada uno al menos 1, y f+g es un número entero hasta 20; E es un radical que se selecciona de



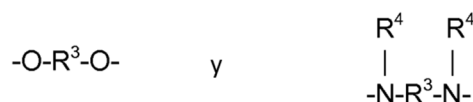
donde R² comprende un radical cíclico y R³ es un radical hidrocarbonado lineal que contiene al menos 4 átomos de carbono y R⁴ es hidrógeno o un radical alquilo.

2. Un método para aplicar un recubrimiento reticulado a un empaque que comprende:

- (a) proporcionar una composición de recubrimiento que comprende:
 - (i) un polímero que contiene carboxilo, y
 - (ii) una policarbodiimida que tiene las siguientes unidades estructurales (a) o (b), incluidas sus mezclas:



donde e es un número entero de 2 a 20; f y g son cada uno al menos 1, y f+g es un número entero hasta 20; E es un radical que se selecciona de



donde R² comprende un radical cíclico y R³ es un radical hidrocarbonado lineal que incluye opcionalmente heteroátomos que contienen al menos 4 átomos de carbono y R⁴ es hidrógeno o un radical alquilo;

- (b) aplicar la composición de recubrimiento a un sustrato antes o después de formar el sustrato en un empaque o una porción del mismo; y
- (c) calentar el sustrato recubierto a una temperatura y durante un tiempo suficientes para reticular la composición de recubrimiento.

3. El empaque recubierto de acuerdo con la reivindicación 1 o el método de la reivindicación 2, en el que el empaque es un contenedor para alimentos o bebidas.

5 4. El empaque recubierto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3 o el método de una cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, en los que la composición de recubrimiento se aplica a la superficie en contacto con alimentos del contenedor y/o a un extremo de la lata.

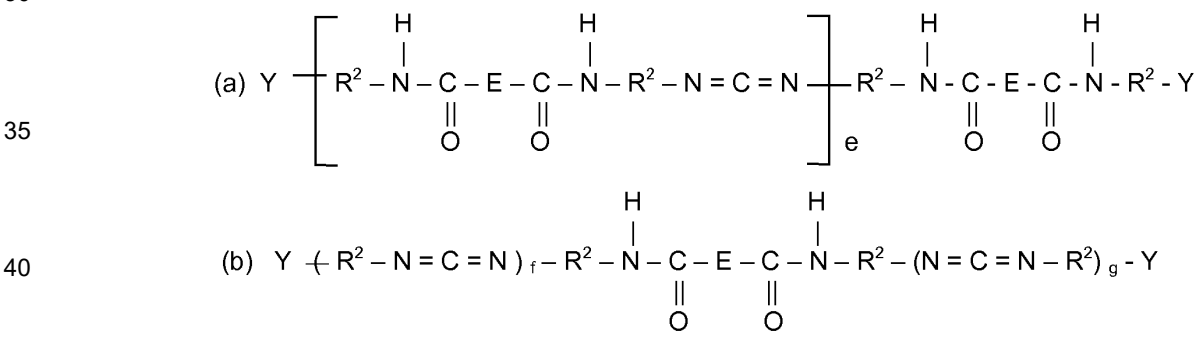
10 5. El empaque recubierto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3-4 o el método de una cualquiera de las reivindicaciones 2-4 en el que la composición de recubrimiento es una composición de base acuosa en la que (i) y (ii) están dispersos en medio acuoso.

15 6. El empaque recubierto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3-5 o el método de una cualquiera de las reivindicaciones 2-5 en el que el polímero que contiene carboxilo comprende un polímero (met)acrílico que contiene grupo carboxilo o un polímero de poliéster que contiene grupo carboxilo, incluidas sus mezclas.

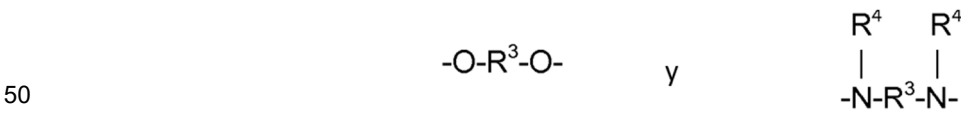
7. El empaque recubierto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3-6 o el método de una cualquiera de las reivindicaciones 2-6 en el que la relación molar calculada de grupos carboxilo a grupos carbodiimida es de 0,5 a 5:1.

20 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 2-7, en el que el sustrato se forma en un contenedor para alimentos o bebidas y la composición de recubrimiento se aplica al contenedor para alimentos o bebidas; o la composición de recubrimiento se aplica a un sustrato plano, preferentemente la composición de recubrimiento se aplica continuamente a una longitud de material de lámina de metal en bobina; la composición de recubrimiento se calienta durante un tiempo y a una temperatura suficientes para reticular la composición de recubrimiento; para así formar el sustrato en un contenedor para alimentos o bebida o una porción del mismo.

30 9. El empaque recubierto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3-7 o el método de una cualquiera de las reivindicaciones 2-8 en el que la policarbodiimida tiene una estructura (a) o (b), incluidas sus mezclas:

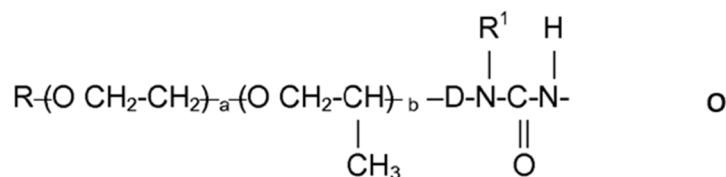


45 donde e es un número entero de 2 a 20; f y g son cada uno al menos 1, y f+g es un número entero hasta 20; E es un radical que se selecciona de

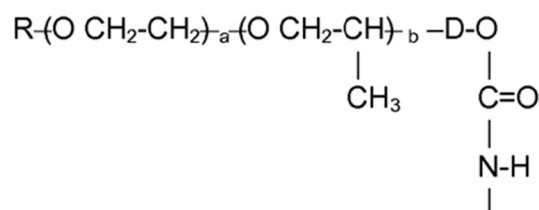


55 donde R² comprende un radical cíclico y R³ es un radical hidrocarbonado lineal que incluye opcionalmente heteroátomos que contienen al menos 4 átomos de carbono; R⁴ es hidrógeno o un radical alquilo; Y es un radical de la estructura:

5



10



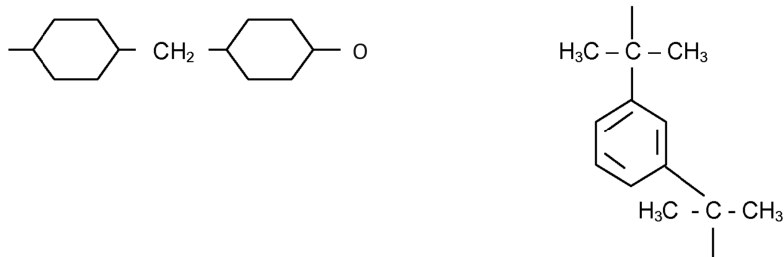
15

20 que incluye radicales mixtos, donde R es un alquilo C₁ a C₄; a es de 5 a 50 y b es de 0 a 35, y cuando b está presente, la relación molar de a a b es al menos 1:1; R¹ es hidrógeno o un radical hidrocarbonado y D es un grupo de enlace divalente o un enlace químico.

10. El empaque recubierto o el método de la reivindicación 9 donde R² comprende un radical cicloalifático o un radical alcarilo.

25 11. El empaque recubierto o el método de una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10 en el que el radical cíclico tiene la estructura:

30

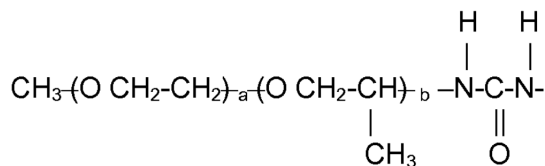


35

40 12. El empaque recubierto o el método de una cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en el que E es un resto de polietileno que tiene un peso molecular promedio en número de 96 a 10 000.

13. El empaque recubierto o el método de una cualquiera de las reivindicaciones 9-12 en el que Y comprende:

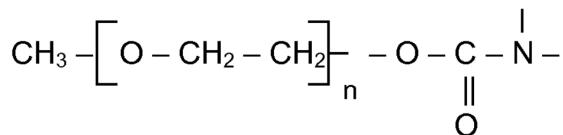
45



50

O

55



donde a = 15 a 25 y b = 1 a 5 y la relación molar de a:b es al menos 5.

60 14. El empaque recubierto de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3-7 o 9-13 o el método de una cualquiera de las reivindicaciones 2-13 en el que la policarbodiimida tiene un peso molecular promedio en peso de 2600 a 12 000.

15. El empaque recubierto de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3-7 o 9-13 o el método de una cualquiera de las reivindicaciones 2-17 en el que la policarbodiimida tiene un peso equivalente de diimida de al menos 600.

65