

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 944 455**

51 Int. Cl.:

B65D 41/02 (2006.01)

B65D 53/02 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

C08L 61/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2014** **PCT/US2014/057135**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2015** **WO15050756**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2014** **E 14850162 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2023** **EP 2996954**

54 Título: **Cierre extraíble y sistema de revestimiento**

30 Prioridad:

02.10.2013 US 201361885632 P

08.04.2014 US 201461976845 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.06.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PROUVOST, BENOIT;
MICHAEL, PHILIPPE y
DESTAL, DELPHINE

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 944 455 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

Cierre extraíble y sistema de revestimiento

La presente solicitud de patente reivindica la prioridad según el punto 119(e) de la ley 35 del código de comercio de Estados Unidos con respecto a la solicitud de patente provisional estadounidense con número de serie 61/885.632, presentada el 2 de octubre de 2013, cuyo título es REMOVABLE CLOSURE AND COATING SYSTEM, y respecto a la solicitud de patente provisional estadounidense con número de serie 61/976.845, presentada el 8 de abril de 2014, cuyo título es REMOVABLE CLOSURE AND COATING SYSTEM.

Campo técnico

La presente invención se refiere a cierres extraíbles para recipientes de envasado, a composiciones de revestimiento útiles en dichos cierres y a procesos para fabricar dichas composiciones de revestimiento.

Antecedentes de la invención

La aplicación de revestimientos a metales para inhibir la corrosión está bien establecida. Esto es particularmente cierto en el campo de los recipientes para envasado, tales como recipientes metálicos para alimentos y bebidas y tapones de torsión. Típicamente, se aplican revestimientos al interior de dichos recipientes para evitar que el contenido entre en contacto con el metal del recipiente. El contacto entre el metal y el producto envasado puede provocar la corrosión del recipiente de metal, lo que puede contaminar el producto envasado. Esto es particularmente cierto cuando el contenido del recipiente es de naturaleza químicamente agresiva. Los revestimientos protectores también se aplican al interior de los recipientes para alimentos y bebidas y de los cierres tales como las tapas de torsión para evitar la corrosión en el espacio de cabeza del recipiente entre la línea de llenado del producto alimenticio y la tapa del recipiente.

Los revestimientos para envases deben ser preferiblemente capaces de aplicarse a alta velocidad sobre el sustrato y proporcionar las propiedades necesarias cuando se endurecen para actuar en este exigente uso final. Por ejemplo, el revestimiento debe ser seguro para el contacto con el alimento, no afectar negativamente al sabor del producto de alimento o bebida envasado, tener una excelente adhesión al sustrato, resistir la tinción y otros defectos de revestimiento, tales como “blanqueamiento” y/o “formación de ampollas”, y resistir la degradación durante períodos de tiempo prolongados, incluso cuando se exponen a ambientes agresivos. Además, el revestimiento debe generalmente tener la capacidad de mantener una integridad de película adecuada durante la fabricación del recipiente y tener la capacidad de soportar las condiciones de procesamiento a las que el recipiente se puede someter durante el envasado del producto.

Los cierres convencionales para recipientes de envasado incorporan uno o más revestimientos que derivan típicamente de formulaciones físicas y/o químicamente curables que incluyen una o más resinas termoplásticas y/o termoendurecibles. (por ejemplo, polímeros de cloruro de vinilo tales como, por ejemplo, poli(cloruro de vinilo) (“PVC”) o resinas derivadas de epoxi).

Cuando estos revestimientos se aplican a un sustrato y se curan, los revestimientos y/o el sustrato recubierto pueden degradarse y/o decolorarse. Por ejemplo, los productos de degradación de revestimientos a base de PVC, tales como el ácido clorhídrico (“HCl”), pueden atacar el sustrato. Además, estos productos de degradación pueden causar el amarilleamiento de los cierres blancos. Para estabilizar los materiales termoplásticos tales como el PVC y reducir la degradación, se añaden típicamente resinas epoxídicas y/u otros estabilizantes a las formulaciones de revestimiento. Ha sido una práctica común usar resinas novolacs epoxídicas y aceite de linaza epoxidado. Estas resinas epoxídicas suelen incorporar éteres de poliglicidilo de polioles aromáticos tales como éter de bisfenol A diglicidílico (a menudo denominado “BADGE”).

Los revestimientos derivados de materiales funcionalizados con epoxi pueden incluir pequeñas cantidades de (i) bisfenol A (“BPA”) sin reaccionar o de éteres epoxidados de polioles aromáticos tales como BADGE; y/o (ii) componentes de bajo peso molecular que contienen BPA o BADGE. En la industria de los envases de alimentos, estos materiales pueden migrar con el tiempo potencialmente hasta los productos alimentarios envasados. Además, los sistemas de revestimiento convencionales para su uso en aplicaciones de envasado que requieren exposición a productos alimentarios o de bebida agresivos o corrosivos a menudo usan un recubrimiento intermedio epoxifenólico que contiene BPA o BADGE junto con una formulación de acabado final que contiene materiales termoplásticos tales como PVC.

Aunque el resto de la evidencia científica disponible a la fecha no indica claramente que las trazas de los compuestos mencionados anteriormente supongan riesgos para la salud de los seres humanos, algunas personas perciben estos compuestos como potencialmente perjudiciales para la salud humana. Por consiguiente, existe el deseo de reducir o eliminar estos compuestos de los revestimientos en contacto con alimentos. Sin embargo, ha resultado ser problemático formular formulaciones de revestimiento sin estos materiales, o con estos materiales, pero con niveles muy bajos o no detectables de formas móviles de estos compuestos, a la vez que se preservan las características de

revestimiento deseadas (por ejemplo, flexibilidad, adhesión, resistencia a la corrosión, estabilidad, resistencia a la abrasión, etc.).

Como resultado, existe una necesidad continua de composiciones de revestimiento mejoradas para su uso en cierres extraíbles, especialmente en la industria de envasado de alimentos.

El documento US-2010/0260954 describe un artículo que comprende un sustrato metálico en un recipiente de comida o bebida o una porción del mismo; y una composición de revestimiento aplicada sobre al menos una parte de una superficie principal del sustrato, comprendiendo la composición de revestimiento un polímero que tiene uno o más grupos policíclicos y una cadena principal que incluye enlaces tanto éster como uretano. La composición de revestimiento además comprende opcionalmente uno o más agentes de reticulación, tales como resina fenólica.

Breve descripción de la invención

La presente invención se basa en un sistema de revestimiento que usa polímeros de poliéster policíclicos y resinas fenólicas. El sistema de revestimiento comprende un primer y segundo revestimientos. El primer revestimiento se deriva de ingredientes que comprenden una resina de poliéster policíclico, que preferiblemente es una resina de poliéster policíclico que tiene un primer y segundo anillos condensados que comparten dos átomos en común. El segundo revestimiento se deriva de ingredientes que comprenden una resina de poliéster, que es una resina de poliéster policíclico que puede ser diferente al poliéster del primer revestimiento.

En realizaciones preferidas, los revestimientos resultantes están sustancialmente exentos de cloruro de polivinilo. De forma adicional, otras realizaciones preferidas de la invención están sustancialmente exentas de bisfenol A (BPA) y BADGE móvil, más preferiblemente sustancialmente exentas de BPA y BADGE ya sea móvil o no. Otras realizaciones preferidas de la invención están sustancialmente exentas de compuestos de éter glicidílico aromático móvil, más preferiblemente sustancialmente exentas de compuestos de éter glicidílico aromático ya sean móviles o no. Algunas realizaciones están sustancialmente exentas de resinas a base de PVC, así como formas móviles de BPA, BADGE y otros compuestos aromáticos de éter glicidílico. Algunas realizaciones están sustancialmente exentas de resinas a base de PVC, así como BPA, BADGE y otros compuestos aromáticos de éter glicidílico ya sea móvil o no.

En un aspecto, la invención comprende un cierre extraíble para un artículo de envasado. El cierre comprende:

- (a) un sustrato que tiene una superficie interior y una superficie exterior;
- (b) un primer revestimiento al menos parcialmente curado aplicado sobre al menos una porción de la superficie interior del sustrato, dicho primer revestimiento derivado de ingredientes que comprenden:
 - (i) al menos un primer poliéster policíclico, en donde el poliéster policíclico comprende un primer y segundo anillos condensados que comparten al menos dos átomos en común; y
 - (ii) al menos una primera resina fenólica reticulable; y
- (c) un segundo revestimiento al menos parcialmente curado aplicado directa o indirectamente sobre al menos una parte del primer revestimiento, dicho segundo revestimiento derivado de ingredientes que comprenden:
 - (i) al menos un segundo poliéster policíclico; y
 - (ii) al menos una segunda resina fenólica reticulable, que está alquilada y/o eterificada; y
- (d) opcionalmente una composición de sellado, tal como una junta, aplicada directa o indirectamente sobre al menos una porción del segundo revestimiento de una manera eficaz para ayudar a que el cierre se acople herméticamente a un recipiente (por ejemplo, un recipiente para alimentos y bebidas de vidrio), en donde al menos una de las composiciones de revestimiento primera y segunda se formula de manera que el revestimiento curado correspondiente contenga menos de 100 partes por millón de cloruro de polivinilo.

En otro aspecto, la invención proporciona un método para fabricar un cierre extraíble para el artículo de envasado. El método comprende las etapas de:

- (a) proporcionar una primera composición de revestimiento, estando dicha primera composición de revestimiento derivada de ingredientes que comprenden:
 - (i) al menos una primera resina de poliéster policíclico en donde el poliéster policíclico comprende un primer y segundo anillos condensados que comparten al menos dos átomos en común; y
 - (ii) al menos una primera resina fenólica reticulable; y

(b) proporcionar una segunda composición de revestimiento, estando dicha segunda composición de revestimiento derivada de ingredientes que comprenden:

(i) al menos un segundo poliéster policíclico; y

(ii) al menos una segunda resina fenólica reticulable, que está alquilada y/o eterificada; y

(c) proporcionar un sustrato; y

(d) usar la primera y segunda composiciones de revestimiento para formar un primer y segundo revestimiento, respectivamente, sobre al menos una parte de una superficie del sustrato; y

(e) opcionalmente, curar al menos parcialmente las composiciones de revestimiento primera y segunda, en donde al menos una de las composiciones de revestimiento primera y segunda se formula de manera que el revestimiento curado correspondiente contenga menos de 100 partes por millón de cloruro de polivinilo.

En otro aspecto, la invención comprende un sistema de revestimiento. El sistema comprende:

(a) una primera composición de revestimiento, comprendiendo dicha primera composición de revestimiento:

(i) al menos una primera resina de poliéster policíclico en donde el poliéster policíclico comprende un primer y segundo anillos condensados que comparten al menos dos átomos en común; y

(ii) al menos una primera resina fenólica reticulable; y

(b) una segunda composición de revestimiento que comprende:

(i) al menos un segundo poliéster policíclico; y

(ii) al menos una segunda resina fenólica reticulable, que está alquilada y/o eterificada;

en donde al menos una de las composiciones de revestimiento primera y segunda se formula de manera que el revestimiento curado correspondiente contenga menos de 100 partes por millón de cloruro de polivinilo.

Las composiciones de revestimiento de la invención son especialmente útiles para su uso en la superficie interior de cierres que están destinados a sellar la abertura de una variedad de recipientes. En muchas realizaciones, los cierres son extraíbles y, opcionalmente, reemplazables sobre el recipiente. Los ejemplos de tales cierres extraíbles incluyen cierres de torsión para envases de alimentos, incluidas latas, botellas, etc., y recipientes de un solo uso tales como cierres de extracción en recipientes de bebida, etc.

Las composiciones de revestimiento de la invención protegen al sustrato contra la tinción (por ejemplo, amarilleamiento), corrosión, daño por humedad, daño ácido, daño alcalino y/u otros daños químicos o físicos tales como daño causado por el contenido del recipiente. También transmiten dureza al revestimiento. Muchas realizaciones están autorizadas para entrar en contacto con alimentos y bebidas, haciendo que los revestimientos correspondientes sean útiles para proteger los recipientes de alimentos y bebidas.

Adicionalmente, las composiciones de revestimiento de la invención presentan una excelente adhesión al sustrato, entre capas y a la junta. Las composiciones de revestimiento también demuestran un equilibrio de flexibilidad y dureza que les permite aplicarse a una lámina de sustrato (por ejemplo, una lámina metálica). Después del revestimiento, la lámina recubierta puede conformarse a continuación a la forma deseada, tal como un cierre por torsión, sin una pérdida indebida (si la hay) de adhesión a la lámina o pérdida de adhesión entre capas.

A menos que se especifique lo contrario, los siguientes términos, como se usan en la presente descripción, tienen los significados proporcionados a continuación.

La expresión “sustancialmente exento” con respecto a un compuesto en particular (o formas móviles de ese compuesto si se usa para referirse a dichas formas móviles) significa que un revestimiento curado de la presente invención contiene menos de 100 partes por millón (ppm) de ese compuesto (o formas móviles del mismo si se especifica). Como se usa en el presente documento, “ppm” o “ppb” (véase más adelante) es según el peso, salvo que se indique lo contrario.

La expresión “esencialmente exento” con respecto a un compuesto en particular (o formas móviles de ese compuesto si se usa para referirse a dichas formas móviles) significa que un revestimiento curado de la presente invención contiene menos de 10 partes por millón (ppm) de ese compuesto (o formas móviles del mismo si se especifica).

La expresión “esencialmente completamente exento” de un compuesto en particular significa que un revestimiento curado de la presente invención contiene menos de 1 parte por millón (ppm) de ese compuesto.

5 La expresión “completamente exento” de un compuesto en particular significa que un revestimiento curado de la presente invención contiene menos de 20 partes por mil millones (ppb) de ese compuesto (o formas móviles del mismo si se especifica).

10 Si las expresiones mencionadas anteriormente se usan sin el término “móvil” (por ejemplo, “sustancialmente exento de compuesto BPA”), entonces un revestimiento curado de la presente invención contiene menos de la cantidad mencionada anteriormente del compuesto en cualquier forma, por ejemplo, el compuesto es móvil en el revestimiento o está unido o incorporado de cualquier otra manera a un constituyente del revestimiento.

15 El término “móvil” significa que el compuesto puede extraerse del revestimiento curado cuando un revestimiento (de forma típica $\sim 1 \text{ mg/cm}^2$ ($6,5 \text{ mg/pulg}^2$) de espesor) se expone a acetonitrilo de calidad HPLC durante 24 horas a 25 °C.

La expresión “superficie en contacto con alimentos” se refiere a una superficie de un artículo (por ejemplo, un recipiente de alimentos o bebidas) que está en contacto o que es adecuado para estar en contacto con un producto alimentario o bebida.

20 La expresión “composición de sellado” se refiere a un material aplicado a un acabado final de una superficie interior de un cierre (por ejemplo, tapas o tapones de torsión) para ayudar a sellar el cierre contra un recipiente.

25 Salvo que se indique lo contrario, una referencia a un compuesto de “(met)acrilato” (donde “met” está entre paréntesis) pretende incluir compuestos tanto de acrilato como metacrilato.

30 El término “organosol” se refiere a una dispersión de partículas orgánicas, por ejemplo, partículas que comprenden una o más resinas termoplásticas, opcionalmente en combinación con uno o más ingredientes o productos de reacción de las mismas, en un portador líquido que incluye un disolvente orgánico. Además del disolvente, el portador líquido puede incorporar uno o más ingredientes opcionales, por ejemplo, al menos un plastificante, tensioactivo, etc.

El término “plastisol” se refiere a una dispersión de partículas orgánicas en una fase líquida que comprende al menos un plastificante.

35 El término “resina” significa un oligómero y o polímero. Los oligómeros o polímeros pueden incluir una funcionalidad polimerizable que permite que la resina se polimerice, se reticule o reaccione de cualquier otra manera según se desee.

El término “oligómero” significa un compuesto que incorpora de dos a diez unidades de repetición.

40 El término “polímero” significa un compuesto que incorpora 11 o más unidades de repetición. Las unidades de repetición se derivan típicamente de uno o más monómeros.

45 Un monómero generalmente incluye al menos un resto polimerizable y generalmente constituye un único bloque de repetición cuando se incorpora a un oligómero o polímero. Un monómero puede incorporarse a oligómeros o polímeros mediante copolimerización consigo mismo o con uno o más tipos de monómeros, oligómeros y/o polímeros. Los restos terminales no polimerizables, por ejemplo, un grupo monoalcohol o alcoxi sin grupo funcional reactivo adicional, no se consideran unidades de repetición para los fines de la presente invención.

50 Los monómeros tienen frecuentemente pesos moleculares promedio en número en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000. Los oligómeros tienen frecuentemente pesos moleculares promedio en número en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 10.000, incluso de aproximadamente 250 a aproximadamente 5000. Los polímeros tienen frecuentemente pesos moleculares promedio en número en el intervalo de aproximadamente 1000 a 1.000.000 o incluso de aproximadamente 2000 a aproximadamente 250 000, o incluso de aproximadamente 2000 a aproximadamente 50.000, o incluso de 3000 a 25.000.

55 El término “agente de reticulación” se refiere a una molécula que puede formar un enlace covalente entre dos o más resinas o entre dos o más regiones diferentes de la misma resina. Una resina puede ser un agente de reticulación que sea autorreticulante.

60 El término “polímero” incluye tanto homopolímeros (unidades de repetición derivadas del mismo monómero) como copolímeros (es decir, polímeros de dos o más monómeros diferentes). Similarmente, “oligómero” incluye tanto homooligómeros como cooligómeros.

65 Las expresiones “comprende”, “que tiene”, “que incluye”, “que incorpora” y variaciones de las mismas no tienen un significado limitativo cuando estas expresiones aparecen en la descripción y en las reivindicaciones, sino que están destinadas a ser abiertas.

Los términos “preferido/a” y “preferiblemente” se refieren a realizaciones de la invención que pueden proporcionar ciertos beneficios, en determinadas circunstancias. Sin embargo, también pueden preferirse o ser adecuadas de cualquier otra manera otras realizaciones, en las mismas u otras circunstancias. Además, la mención de una o más realizaciones preferidas no implica que otras realizaciones no sean útiles y no se pretende excluir otras realizaciones del alcance de la invención.

Como se usa en el presente documento, “un”, “uno”, “el”, “al menos uno”, y “uno o más” se usan indistintamente. Así, por ejemplo, una composición de revestimiento que comprende “una” amina puede interpretarse como que significa que la composición de revestimiento incluye “una o más” aminas.

También en el presente documento, las menciones de intervalos numéricos mediante puntos de extremo incluyen todos los números incluidos dentro de ese intervalo (por ejemplo, de 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc. y al menos 1 incluye 1, 1,5, 2, 17, etc.).

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra esquemáticamente una vista lateral en sección transversal de un cierre ilustrativo de la presente invención.

Descripción detallada de realizaciones preferidas actualmente

Los detalles de una o más realizaciones de la invención se exponen en la descripción siguiente y en el sumario anterior. Otras características, objetos y ventajas de la invención resultarán evidentes a partir del sumario anterior y de la descripción y las reivindicaciones que siguen. La siguiente descripción de la presente invención no pretende describir cada una de las implementaciones de la presente invención. La siguiente descripción ilustra más particularmente realizaciones ilustrativas. En varios lugares a lo largo de la solicitud se proporciona orientación a través de listas de ejemplos, cuyos ejemplos se pueden usar en diversas combinaciones. En cada caso, la lista mencionada sirve solo como un grupo representativo y no debe interpretarse como una lista exclusiva.

La presente invención proporciona un cierre extraíble para un artículo de envasado, un sistema de composición de revestimiento que comprende composiciones de revestimiento primera y segunda y sistemas de revestimiento resultantes que comprenden una pluralidad de revestimientos obtenidos al menos en parte de la primera y segunda composiciones de revestimiento y métodos asociados para fabricar tales cierres y sistemas. La primera composición de revestimiento preferiblemente se aplica directamente (es decir, la composición de revestimiento está en contacto directamente con el sustrato) o indirectamente (es decir, hay una o más capas intermedias entre al menos una parte de la composición de revestimiento y al menos una parte del sustrato) al sustrato deseado para formar un primer revestimiento proximal al sustrato. Este primer revestimiento también puede denominarse revestimiento de base, revestimiento de apresto o revestimiento de imprimación en la industria.

La segunda composición de revestimiento se aplica preferiblemente directa o indirectamente al primer revestimiento para formar un segundo revestimiento distal del sustrato. El segundo revestimiento puede denominarse acabado final, capa superior o revestimiento de acabado incluso aunque se puedan aplicar adicionalmente uno o más revestimientos adicionales, pero opcionales y/u otros materiales, tales como un compuesto de sellado, a al menos una porción del segundo revestimiento. Aunque el sistema de revestimiento puede incluir opcionalmente capas adicionales, algunas realizaciones preferidas del sistema de revestimiento consisten esencialmente en el primer revestimiento y el segundo revestimiento utilizados opcionalmente junto con un compuesto de sellado.

En ciertas realizaciones, la composición de sellado opcional puede aplicarse a al menos una porción del sistema de revestimiento de una manera eficaz para mejorar el sello entre el cierre y un recipiente. En algunas realizaciones, la composición de sellado se proporciona en forma de una junta anular adherida directa o indirectamente al sistema de revestimiento o al recipiente de una manera tal que la junta se acopla herméticamente al recipiente o cierre (según el caso), tal como acoplar un reborde, cuando el cierre se ajusta sobre el recipiente. Ejemplos de tales productos alimentarios o de bebida pueden incluir ciertos alimentos o bebidas de tipo ácido, productos lácteos, productos cárnicos, cebollas, chucrut, pescado en salsa, marinadas, mejillones, frutas en salsas dulces, bebidas energéticas, bebidas de café, sopas, mostaza, mayonesa, ketchup, aderezos salados, hortalizas desecadas, chucrut, etc.

El cierre extraíble también se puede usar para proteger las superficies interiores de envasado para productos no alimentarios, por ejemplo, laca para el cabello, tinte para el cabello, pinturas y tintes, compuesto para juntas, mezclas de hormigón, pegamento, composiciones de limpieza, composiciones de ataque químico, productos farmacéuticos, nutracéuticos, fertilizantes y similares.

Como se ha analizado anteriormente, los sistemas de revestimiento convencionales a menudo usan resinas que contienen PVC y/o epoxi en una o más capas. Las resinas que contienen epoxi de tales sistemas de revestimiento suelen incorporar BPA, bisfenol F (BPF), BADGE u otros compuestos que contienen oxirano, que pueden ser indeseables por las razones descritas anteriormente. Sin embargo, los sistemas de revestimiento preferidos de la

presente invención presentan buena adhesión (al sustrato, capa intermedia y de junta) y resistencia a la corrosión sin usar estos materiales.

Aunque no se prefiere actualmente, las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden incorporar opcionalmente uno o más de PVC, BPA, BPF, BADGE, éteres de glicidilo aromáticos u otros compuestos que contienen oxirano, especialmente si tales compuestos están en forma no móvil en el caso de los compuestos que contienen oxirano.

En realizaciones preferidas, al menos una (y más preferiblemente ambas) de la primera y segunda composiciones de revestimiento se formula de manera que los revestimientos curados correspondientes estén sustancialmente exentos de, más preferiblemente esencialmente exentos de, aún más preferiblemente esencialmente completamente exentos de, y lo más preferiblemente completamente exentos de uno o más de los siguientes compuestos: (A) resina(s) de PVC; (B) BPA móvil, BPF móvil y compuestos de éter de glicidilo aromáticos móviles (por ejemplo, éteres BADGE y/o éteres de diglicidilo de BPF (BFDGE) y epoxi novolac); (C) productos derivados de cualquiera de los compuestos del punto (B); (D) resinas de peso molecular superior que incluyen uno o más de los compuestos de (B) incluso aunque estos no sean móviles; (E) compuestos que contienen oxirano móvil derivados de ingredientes que incluyen uno o más de los compuestos enumerados en el punto (B).

Los envases ilustrativos en los que se puede usar el cierre de la invención incluyen, aunque no de forma limitativa, latas tales como latas de bebida, latas de alimentos; tambores, barriles, velas, latas decorativas, tubos, frascos, monobloques y similares. Los dispositivos de cierre ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, tapones, tapas tales como tapas de lámina de aluminio delgadas para recipientes de yogur y mantequilla o tapones corona; cierres para frascos y botellas de vidrio tales como cierres de bolita, cierres de vacío, tapas de torsión, precintos, tapas de desprendimiento fácil y extremos de apertura sencilla o extremos convencionales para latas. Las latas donde se pueden usar los cierres de la invención incluyen, por ejemplo, latas de 2 piezas o latas de 3 piezas. Las latas de bebida incluyen, aunque no de forma limitativa, latas de cerveza, latas de refrescos carbonatados, latas de bebidas energéticas, latas de bebidas isotónicas, latas de agua, latas de zumo, latas de té, latas de café, latas de leche y similares. Las latas de alimentos incluyen, aunque no de forma limitativa, latas de hortalizas, latas de frutas, latas de carne, latas de sopa, latas de comida preparada, latas de pescado, latas de aceite comestible, latas de salsa y similares.

Los cierres revestidos de la invención pueden formarse mediante cualquier método adecuado. Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden, por ejemplo, aplicarse y curarse sobre un material de sustrato, por ejemplo, una lámina de metal rígido o plástico o una película flexible o una lámina metálica. A continuación, el sustrato recubierto puede conformarse a un cierre final con la(s) técnica(s) deseada(s). Las realizaciones ilustrativas del sistema de revestimiento son suficientemente flexibles para permitir la conformación después de que se formen los revestimientos curados. El sistema de revestimiento protector curado no solo presenta buena flexibilidad, sino también excelente resistencia química, resistencia a las manchas, resistencia al blanqueamiento y similares, especialmente en presencia de productos alimentarios que contienen ácido acético, ácido cítrico y/o ácido láctico, y sin mostrar una pérdida excesiva de adhesión. Como alternativa, un sustrato puede conformarse a un cierre y, a continuación, el cierre puede recubrirse con el sistema de composición de revestimiento. El sustrato o sustrato recubierto (según el caso) utilizado en el cierre puede conformarse mediante estampado, estirado, laminado, planchado vertical, doblado, formación de perlas, estampado, grabado, rebordeado, estrechamiento, estiramiento, estiramiento por soplado y cualquier otro método convencional adecuado.

En un aspecto, la presente invención proporciona un cierre de metal rígido (por ejemplo, una tapa metálica de torsión que puede incluir características de fijación tales como orejetas o roscas) para usar en el sellado de un recipiente de envasado de alimentos o bebidas. Dichos envases o recipientes incluyen, por ejemplo, un frasco de vidrio o plástico configurado para recibir las roscas, orejetas u otra estructura de acoplamiento del cierre. El cierre metálico incluye preferiblemente un sistema de revestimiento de la presente invención aplicado sobre al menos una parte de una superficie interior (por ejemplo, en contacto con el alimento) del cierre metálico. En una realización, una primera composición de capa forma un primer revestimiento adherido al sustrato metálico y una segunda composición de capa forma un segundo revestimiento adherido a la primera composición de capa. Opcionalmente, puede aplicarse el compuesto de sellado (que puede ser un compuesto de sellado convencional que contiene PVC o un compuesto de sellado exento de PVC) directamente a la segunda composición. En una realización, el cierre se forma a partir de una lámina metálica que tiene el sistema de revestimiento curado en al menos un lado de la misma.

El sustrato puede formarse a partir de una amplia gama de materiales. Dichos materiales incluyen materiales metálicos, materiales poliméricos, combinaciones de estos y similares. En muchos modos de llevar a la práctica, el sustrato incluye uno o más materiales metálicos tales como metales, aleaciones metálicas, composiciones intermetálicas, materiales compuestos que contienen metal, combinaciones de estos y similares. Las realizaciones metálicas del sustrato pueden comprender uno o más metales que incluyen, aunque no de forma limitativa, aluminio y aleaciones de aluminio, placas de estaño, acero dulce de bajo contenido en carbono laminado en frío ("ETP"), acero dulce de bajo contenido en carbono laminado en frío revestido con cromo/óxido de cromo electrolítico (ECCS), acero exento de estaño, placa negra, acero corten y cualquier otro acero.

El sustrato puede comprender una o más capas. Cada capa puede tener un espesor en el intervalo de 0,01 µm (micrómetros) a 2 mm (milímetros); por ejemplo, de 0,01 µm a 1,5 mm; o como alternativa, de 0,01 µm a 1 mm; o como alternativa, de 0,01 µm a 0,5 mm; o como alternativa, de 0,01 µm a 0,2 mm; o como alternativa, de 0,01 µm a 0,1 mm o como alternativa, de 0,01 µm a 100 µm; o como alternativa, de 0,01 µm a 50 µm; o como alternativa, de 1 µm a 50 µm; o como alternativa, de 1 µm a 15 µm.

Además del sistema de revestimiento, el sustrato puede prerrevestirse opcionalmente con una o más composiciones de prerrevestimiento. Dichas composiciones de prerrevestimiento pueden incluir opcionalmente, aunque no de forma limitativa, uno o más aglutinantes de resina, uno o más reticulantes de resina, uno o más disolventes, uno o más aditivos y uno o más pigmentos. Los aglutinantes de resina ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, epoxi, poliéster, cloruro de polivinilo que contenga organosoles/vinilos, compuestos fenólicos, compuestos alquídicos, oleorresina, resina acrílica y similares.

Los agentes de reticulación ilustrativos usados en un prerrevestimiento (y opcionalmente otros revestimientos del sistema de revestimiento) incluyen, aunque no de forma limitativa, resinas de fenol-formaldehído; resinas de amino-formaldehído que incluyen aunque no de forma limitativa, urea-formaldehído, melamina-formaldehído benzoguanamina formaldehído; resinas de anhídrido, agentes de reticulación fenólicos (por ejemplo, fenoplastos), agentes de reticulación de amina (por ejemplo, aminoplastos), resinas de isocianato bloqueadas y resinas que contienen grupos epoxi, que incluyen aunque no de forma limitativa, resinas epoxídicas, poliésteres que contienen grupos epoxi, resinas acrílicas, resinas de vinilo o similares. Los reticulantes preferidos están al menos sustancialmente libres, más preferiblemente completamente libres, de BPA unido y glicidil éteres aromáticos.

Se puede usar cualquier líquido portador adecuado para preparar las composiciones de la primera y segunda capa. Los disolventes ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, alcoholes minerales, queroseno, nafta VM&P de alto punto de inflamación, y similares); hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, nafta disolvente 100, 150, 200 y similares); alcoholes (por ejemplo, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol y similares); cetonas (por ejemplo, acetona, 2-butanona, ciclohexanona, metil aril cetonas, etil aril cetonas, metil isoamil cetonas y similares); ésteres (por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo y similares); glicoles (por ejemplo, butil glicol); éteres de glicol (por ejemplo, monometil éter de etilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, monobutil éter de etilenglicol, monometil éter de propilenglicol, metoxipropanol y similares); ésteres de glicol (por ejemplo, acetato de butilglicol, acetato de metoxipropilo y similares); y mezclas de estos.

Los aditivos ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, catalizadores, lubricantes, agentes humectantes, antiespumantes, agentes de flujo, agentes de liberación, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, aditivos para enmascarar las manchas de azufre, agentes humectantes/dispersantes de pigmentos, agentes antisedimentación, estabilizadores UV, promotores de la adhesión. Los pigmentos incluyen, aunque no de forma limitativa, dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de aluminio, cinc y aluminio. El sustrato también puede prerrevestirse con una o más composiciones estratificadas de prerrevestimiento. Dichas composiciones pueden incluir, por ejemplo, composiciones de polietileno, polipropileno o poliéster, y pueden aplicarse bien en forma de película mediante un proceso de estratificación de película o bien con un proceso de revestimiento por extrusión en fundido sobre la superficie metálica.

Los componentes de resina de poliéster de la primera y segunda composiciones de revestimiento pueden ser iguales o diferentes entre sí. Adicionalmente, cada una de las composiciones de revestimiento puede usar independientemente una o más resinas de poliéster diferentes. La resina de poliéster es preferiblemente una resina termoplástica o termoendurecible que incluye al menos un enlace éster como parte de la cadena principal de resina. Además, salvo que se indique lo contrario, el uso de un término que designa una clase de resina tal como, por ejemplo, “fenólica” o “de poliéster”, pretende incluir resinas que incluyen enlaces de esa clase, opcionalmente junto con uno o más tipos adicionales de enlaces polimerizados. Por ejemplo, una resina de poliéster incluye no solo enlaces de poliéster sino también puede incluir también uno o más de uretano, urea, éter, carbamato, imida, amida, siloxano, enlaces resultantes de polimerización por radicales libres, y/u otros tipos de enlaces.

Al menos una resina de poliéster del componente de resina de poliéster es un oligómero o polímero de poliéster que incorpora al menos una unidad de repetición que contiene un grupo policíclico (en lo sucesivo “resina de poliéster policíclico”). Se puede usar una resina de poliéster policíclico simple o una mezcla de dos o más resinas de poliéster policíclicos diferentes según la presente invención. También se pueden incluir una o más resinas de poliéster adicionales sin carácter policíclico en el componente de resina de poliéster. En realizaciones preferidas, una resina de poliéster policíclico es lineal y/o hidroxilada.

El término “policíclico” cuando se usa en este contexto significa que el compuesto comprende una pluralidad de restos de anillo. Como ventaja, y sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el carácter policíclico del componente de resina de poliéster ayuda a transmitir flexibilidad al revestimiento curado. Además, se cree que el carácter policíclico del componente de resina de poliéster ayuda a mejorar la protección contra la corrosión, la adhesión al sustrato y al segundo revestimiento, la resistencia a las manchas, la resistencia al ácido, la resistencia al blanqueamiento y la resistencia al amarilleamiento con respecto a las composiciones que usan solamente resinas de poliéster sin carácter policíclico. En particular, se cree que el carácter policíclico ayuda a hacer que los sistemas de revestimiento de la presente invención sean adecuados para contener productos alimentarios corrosivos tales como chucrut y similares.

También se cree que el carácter de poliéster policíclico ayuda a actuar como plastificante para el componente de resina fenólica. Aunque sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la presencia de los grupos policíclicos es un factor clave de por qué las realizaciones preferidas de las composiciones proporcionan revestimientos que tienen propiedades y rendimientos que se acercan a los revestimientos convencionales que incorporan PVC, basados en BPA, basados en BPF, basados en BPFGE o resinas epoxi basadas en BADGE. Esto es un resultado significativo en lo que respecta al rendimiento, ya que el desarrollo de formulaciones alternativas sin recurrir a resinas epoxídicas de PVC, basadas en BPA, basadas en BPF, basadas en BPFGE o basadas en BADGE ha sido muy complejo y difícil.

Sin pretender imponerse, también se cree que el carácter policíclico proporciona propiedades de Tg elevada, reactividad inerte con respecto a otros componentes de los revestimientos, así como artículos almacenados en los envases correspondientes sellados con los cierres y funcionalidad plastificante. Dichas características se asocian convencionalmente con resinas de PVC, no tanto con resinas de poliéster. Al compartir dichas propiedades con resinas de PVC, los poliésteres policíclicos de la práctica de la presente invención imitan las resinas de PVC y pueden usarse como alternativas para formar revestimientos exentos de PVC con el excelente rendimiento asociado convencionalmente a formulaciones que contienen PVC.

Más preferiblemente, el término "policíclico" se refiere a un compuesto que incluye al menos dos grupos cíclicos en los que uno o más átomos (y más típicamente dos o más átomos) están presentes en los anillos de al menos dos grupos cíclicos. Así, por ejemplo, los anillos condensados que comparten al menos un átomo son policíclicos según esta definición más preferida. Los anillos condensados que comparten 1 átomo se denominan anillos espiro. Otras realizaciones de anillos condensados comparten 2 o 3 o más átomos. Un anillo que comparte 3 o más átomos con otro anillo se denomina anillo con puente. El uno o más grupos policíclicos pueden estar presentes en la cadena principal de la resina, un grupo colgante de la resina, o una combinación de los mismos. Además de los anillos condensados y con puente, el oligómero o polímero de poliéster policíclico puede incluir opcionalmente uno o más restos de anillo adicionales.

Los ejemplos de grupos policíclicos adecuados útiles en el primer poliéster policíclico incluyen grupos bicíclicos, grupos tricíclicos y grupos policíclicos que incluyen cuatro o más anillos. Actualmente se prefieren al menos grupos policíclicos bicíclicos, siendo aún más preferidos los grupos tricíclicos. Más preferiblemente, las resinas de poliéster policíclico de las primera y segunda composiciones de revestimiento comprenden al menos una unidad de repetición policíclica que comprende un primer y un segundo anillo condensado que comparten un primer y un segundo átomo en común y, en algunas realizaciones, adicionalmente al menos un anillo en puente que comparte tres o más átomos en común con al menos uno del primer y segundo anillo condensado. Los anillos de los grupos policíclicos pueden estar saturados (alifáticos) o insaturados (preferiblemente no aromáticos). El triciclododecano es un ejemplo de un grupo tricíclico preferido según esta definición. Las unidades de repetición derivadas de la Fórmula A-D que se muestran a continuación son ejemplos de estas unidades de repetición policíclicas preferidas.

Los grupos policíclicos pueden incluir cualquier combinación de grupos de anillos de tamaño adecuado. Por ejemplo, los grupos policíclicos pueden incluir cualquier combinación de grupos cíclicos que tienen anillos de 3 átomos, anillos de 4 átomos, anillos de 5 átomos, anillos de 6 átomos, anillos de 7 átomos y/o anillos de 8 átomos o superiores. Típicamente, los átomos de carbono constituyen una mayoría, o todos, los átomos que forman los anillos. En algunas realizaciones, sin embargo, los grupos policíclicos pueden incluir uno o más heteroátomos además de los átomos de carbono (por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, etc.). En ciertas realizaciones preferidas, los grupos policíclicos incluyen dos o más anillos de 5 átomos, dos o más anillos de 6 átomos o combinaciones de estos, por ejemplo, al menos un anillo de 5 átomos y al menos un anillo de 6 átomos.

La cantidad de componente de resina de poliéster incorporado en la primera y segunda composiciones de revestimiento puede variar en un amplio intervalo. El componente de resina de poliéster típicamente está presente en cada composición de revestimiento en una cantidad de aproximadamente 5 % a aproximadamente 99 %, preferiblemente de aproximadamente 3 % a aproximadamente 40 %, y más preferiblemente de aproximadamente 5 % a aproximadamente 30 % en peso basado en el peso total de las resinas incluidas en la composición de revestimiento.

La cantidad de contenido policíclico incorporado en las resinas de poliéster policíclico puede variar en un amplio intervalo y puede expresarse como el porcentaje en peso de contenido policíclico con respecto al peso total de la resina de poliéster policíclico. En realizaciones ilustrativas, los grupos policíclicos constituyen al menos aproximadamente el 10 % en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente el 20 % en peso, aún más preferiblemente al menos aproximadamente el 30 % en peso del primer polímero. Aunque el extremo superior no está especialmente limitado, en algunas realizaciones, el contenido policíclico constituye menos de aproximadamente el 80 % en peso, menos de aproximadamente el 60 % en peso o menos de aproximadamente el 40 % en peso de una resina de poliéster policíclico.

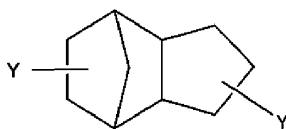
La medición directa del peso de los grupos policíclicos puede no ser razonablemente factible si se determina después de que la resina de poliéster policíclico se forme a partir de sus constituyentes monoméricos, oligoméricos o poliméricos. Por consiguiente, el porcentaje en peso de contenido policíclico en la resina de poliéster policíclica se considera el porcentaje en peso de monómero o monómeros que contienen policíclicos y terminales y/o reactivos de

funcionalización no polimerizables policíclicos incorporados en una resina de poliéster policíclico con respecto al peso total de los monómeros, reactivos de terminal y/o funcionalización utilizados para fabricar la resina de poliéster policíclico. No se incluyen agentes de reticulación separados utilizados para reticular una resina de poliéster policíclico a sí misma o a otras resinas. Ni las otras resinas incluidas están unidas a una resina de poliéster policíclico mediante reticulación u otra reacción.

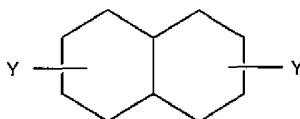
Por ejemplo, si se forma una resina de poliéster no cíclico a partir de 100 partes en peso de reactivos, y a continuación el poliéster se modifica para incluir un grupo policíclico mediante reacción con 5 partes en peso de una especie policíclica, entonces el % en peso correspondiente de contenido policíclico en la resina de poliéster policíclico resultante es $100 \% \times (5/(100+5))$. En otro ejemplo, si un poliéster cíclico está formado por 100 partes en peso de reactivos en los que 12 partes en peso de los reactivos son policíclicos, entonces la resina resultante incluye 12 % en peso de contenido policíclico. Esto puede basarse en un cálculo teórico si es necesario. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los grupos bicíclicos se incorporan a una resina de poliéster policíclico a través de una reacción de Diels-Alder del ciclopentadieno a través del doble enlace de un monómero insaturado (por ejemplo, anhídrido maleico) presente en la cadena principal de la resina de poliéster policíclico. En esta situación, el % en peso correspondiente de contenido policíclico en la resina se determina considerando que el ciclopentadieno y el anhídrido maleico son reactivos policíclicos.

Las resinas de poliéster policíclico pueden constituir todo o alguna parte de las resinas de poliéster incluidas en el componente de resina de poliéster de la primera y segunda composiciones de revestimiento. Si se incluyen otras resinas de poliéster, estas pueden incluirse en el componente de resina de poliéster en cualquier cantidad. Por ejemplo, algunas realizaciones del componente de resina de poliéster pueden incluir de 0,01 a 99,9, incluso de 1 a 95, o incluso de 10 a 95 por ciento en peso del componente de resina de poliéster basado en el peso total de las resinas de poliéster incluidas en el componente.

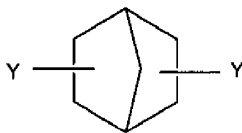
Los grupos policíclicos pueden ser grupos terminales, parte de una cadena principal de resina o colgante de una porción intermedia de una cadena principal de resina. Algunos ejemplos no limitativos de grupos policíclicos divalentes adecuados según esta fórmula se proporcionan a continuación en la Fórmula A (basada en triciclododecano), B (basada en biciclo[4.4.0]decano), C (basada en norbornano) y D (basada en isosorbida):



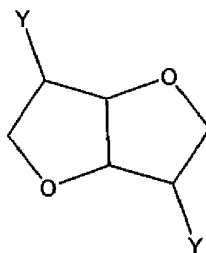
A. Basada en triciclododecano



B. Basada en biciclo[4.4.0]decano



C. Basada en norbornano



D. Basada en isosorbida

En estas fórmulas, cada Y es independientemente un enlace, deseablemente un enlace simple, que conecta el grupo policíclico a otra porción de la resina. Los enlaces Y de cada grupo pueden estar colgantes del mismo anillo o de diferentes anillos. El grupo basado en isosorbida, con fines ilustrativos, muestra cada Y colgante de diferentes anillos. Cada uno de los grupos policíclicos anteriores está representado como grupos divalentes alifáticos no sustituidos. Es decir, cada uno de los grupos policíclicos anteriores incluye primeros y segundos enlaces Y. En otras realizaciones, dichos grupos pueden incluir solamente un único enlace Y. En otras realizaciones, dichos grupos pueden incluir 3 o más enlaces Y. También está dentro del alcance de la invención que pueden usarse variantes de cualesquiera de las estructuras policíclicas anteriores tales como, por ejemplo, variantes sustituidas de las mismas, variantes insaturadas de las mismas, o isómeros estructurales de las mismas (por ejemplo, donde el uno o más sustituyentes y/o uno o más heteroátomos estén ubicados en diferentes posiciones de uno o más anillos). Un ejemplo de una variante insaturada de un grupo norbornano es un grupo norborneno. Ejemplos adicionales de grupos policíclicos adecuados para su uso en el polímero de la presente invención se proporcionan en la solicitud estadounidense con núm. 2010/0260954.

En algunas realizaciones, los uno o más grupos policíclicos son grupos bicíclicos insaturados representados por la nomenclatura de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) mediante la Expresión (I) siguiente:

biciclo[x.y.z]alqueno, (Expresión I)

en donde:

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

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

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

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

En algunas realizaciones, la “z” de la Expresión (I) es 1 o más. En otras palabras, en ciertas realizaciones, los grupos bicíclicos son grupos bicíclicos con puente. A manera de ejemplo, el biciclo[4.4.0]decano no es una estructura bicíclica con puente. En algunas realizaciones, “x” tiene un valor de 2 o 3 (más preferiblemente 2) y cada uno de “y” y “z” tienen independientemente un valor de 1 o 2. Ejemplos no limitantes de algunos grupos bicíclicos insaturados adecuados representados por la Expresión (I) incluyen el biciclo[2.1.1]hexeno, el biciclo[2.2.1]hepteno (es decir, el norborneno), el biciclo[2.2.2]octeno, el biciclo[2.2.1]heptadieno y el biciclo[2.2.2]octadieno. El biciclo[2.2.1]hepteno es un grupo bicíclico insaturado actualmente preferido.

Se contempla que los grupos bicíclicos representados por la Expresión (I) puedan contener opcionalmente uno o más heteroátomos (por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, azufre, etc.) además de los átomos de C y pueden estar sustituidos para contener uno o más sustituyentes adicionales. Por ejemplo, uno o más grupos cíclicos (incluyendo, por ejemplo, grupos cíclicos colgantes y grupos anulares fusionados a un anillo de un grupo bicíclico) o grupos acíclicos pueden unirse al grupo bicíclico representado por la Expresión (I). Por lo tanto, por ejemplo, en algunas realizaciones el grupo bicíclico de la Expresión (I) puede estar presente en un grupo tricíclico o superior.

En algunas realizaciones, parte o todos los grupos bicíclicos según la Expresión (I) pueden estar saturados. Los ejemplos no limitantes de biciclos saturados incluyen homólogos saturados de las estructuras representadas por la Expresión (I) (es decir, biciclo[x.y.z]alcano, donde x, y, y z son como se ha descrito anteriormente) tal como, por ejemplo, biciclo[2.1.1]hexano, biciclo[2.2.1]heptano, biciclo[2.2.2]octano y biciclo[3.2.1]octano, biciclo[4.3.2]undecano, biciclo[5.2.0]nonano.

Las resinas de poliéster adecuadas, incluidas las resinas de poliéster policíclicos, así como las resinas de poliéster sin grupos policíclicos, pueden obtenerse según procedimientos convencionales bien conocidos por los expertos en la técnica. Según una estrategia de síntesis ilustrativa, se prepara una resina de poliéster mediante condensación (esterificación) según procesos conocidos. Véase, por ejemplo, Zeno Wicks, Jr., Frank N. Jones y S. Peter Pappas, Organic Coatings: Science and Technology, Vol. 1, pág. 122-132 (John Wiley & Sons: Nueva York, 1992)]. La reacción puede producirse en presencia de un catalizador de esterificación convencional a una temperatura elevada, con o sin disolvente. Generalmente, las resinas se obtienen copolimerizando reactivos que son polifuncionales con respecto a OH y/o ácido carboxílico. Similarmente, también pueden usarse derivados reactivos de estos grupos. Por ejemplo, se pueden usar anhídridos o ésteres de ácido carboxílico. Colectivamente, el ácido carboxílico, los anhídridos, los ésteres y otros derivados de estos que son correactivos con OH para formar enlaces éster se denominarán como funcionalidad carboxilato correactiva. La resina de poliéster se deriva frecuentemente de una mezcla de reactivos que contienen al menos dos de (a) uno o más polioles, incluyendo preferiblemente al menos dihidroxi polioles y opcionalmente trihidroxi polioles; (b) uno o más compuestos que comprenden dos o más funcionalidades carboxilato correactivas, incluyendo preferiblemente al menos funcionalidad como diácido y opcionalmente funcionalidad como triácido; y (c) uno o más compuestos que contienen al menos un grupo OH y al menos una funcionalidad carboxilato correactiva tal como un

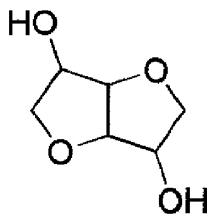
reactivo caprolactona. Al menos uno de dichos reactivos incluye preferiblemente una funcionalidad policíclica. En algunos modos de llevar a la práctica, los reactivos se seleccionan de los permitidos en las normativas “21 CFR § 175.300 FDA” y/o cumplen con la regulación Europea “2002/72/CE”.

- 5 En realizaciones ilustrativas, un reactivo policíclico tiene la fórmula $M-(X)_n$ (Expresión II) en donde M es un resto que comprende al menos un grupo policíclico; cada X es independientemente OH y/o funcionalidad carboxilato correactiva; y n es al menos dos, deseablemente 2 a 3, más deseablemente 2.

10 Los ejemplos de algunos reactivos que contienen policíclicos adecuados incluyen polioles que contienen policíclicos (por ejemplo, triciclododecano dimetanol (TCDM), isosorbida, isomanida o isoidida); poliácidos y/o anhídridos que contienen policíclicos (por ejemplo, ácido o anhídrido náutico); poliaminas que contienen policíclicos (por ejemplo, triciclododecanodiamina); poliisocianatos que contienen policíclicos (por ejemplo, diisocianato de triciclododecano); y combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones se prefieren reactivos que contienen policíclicos difuncionales, siendo especialmente preferidos dioles y diácidos.

15 En algunas realizaciones, un reactivo que comprende uno o más grupos policíclicos se deriva de materiales de origen vegetal tales como, por ejemplo, el maíz. Los ejemplos de reactivos vegetales adecuados incluyen compuestos derivados de azúcares, siendo preferidos los anhidroazúcares y especialmente preferidos los dianhidroazúcares. Ejemplos de tales compuestos adecuados incluyen compuestos bisanhidrodextol o isohexuro tales como, por ejemplo:

20



isosorbida (cuya estructura se ha representado anteriormente), isomanida, isoidida y derivados o combinaciones de las mismas.

25

Los ácidos o anhídridos policarboxílicos ilustrativos, que pueden usarse para preparar los poliésteres incluyen, aunque no de forma limitativa, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido malónico, ácido fumárico, ácido succínico, anhídrido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 2-metil-1,6-hexanoico, ácido pimélico, ácido glutárico, ácido metiltetrahidroftálico, ácido metilhexahidroftálico, ácido subérico, ácido dodecanodioico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido 5-terc-butil isoftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido tetracloro-ftálico, anhídrido tetracloro-ftálico, ácido cloréndico, ácido isoftálico, anhídrido trimelítico, ácido tereftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, los ácidos alcanodioicos pueden contener de 4 a 12 átomos de carbono. También se entiende que, para preparar el poliéster, puede usarse un derivado esterificable de un ácido policarboxílico, tal como un éster dimetilico o anhídrido de un ácido policarboxílico.

35

Los glicoles, trioles y otros polioles ilustrativos que pueden usarse para preparar los poliésteres incluyen, aunque no de forma limitativa, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y polietilenglicoles superiores, propilenglicol, dipropilenglicol, tripilenglicol y polipropilenglicoles superiores, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y otros butanodiolos, 1,5-pentanodiol y otros pentanodiolos, hexanodiolos, decanodiolos y dodecanodiolos, glicerol, trimetilolpropano, neopentil glicol, hexilenglicol, trimetiloletano, neopentil glicol, pentaeritritol, dipentaeritritol, ciclohexanodimetanol, un polietilenglicol o polipropilenglicol que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 500 o menos, isopropiliden bis(p-fenilen-oxipropanol-2) y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el glicol alifático puede contener de 2 a aproximadamente 8 átomos de carbono. Otras realizaciones de la presente invención pueden usar dioles alifáticos tales como UNOXOL™ (una mezcla de cis y trans, 1,3-ciclohexanodimetanol y 1,4-ciclohexanodimetanol) disponible en The Dow Chemical Company (Midland, Mich.). Opcionalmente, la mezcla de poliol incluye al menos un trihidroxialcohol o de funcionalidad superior (por ejemplo, triol) para proporcionar poliésteres ramificados.

45

50 Las resinas de poliéster se pueden obtener a partir de reactivos en los que la funcionalidad de OH o la funcionalidad de carboxilato correactiva se encuentran en exceso. Un exceso de funcionalidad OH tiende a producir resinas de poliéster con grupos OH terminal. Un exceso de funcionalidad carboxilato correactiva tiende a producir resinas de poliéster en las que los grupos terminales son una funcionalidad carboxilato correactiva. La funcionalidad OH terminal es actualmente más preferida.

55

La cantidad de funcionalidad de OH o funcionalidad de carboxilato correactiva en exceso, según sea el caso, puede variar en un amplio intervalo. En algunas formas de llevar a la práctica, la relación molar entre la funcionalidad en exceso y la otra funcionalidad está en el intervalo de 1,02 a 1,8, deseablemente de 1,04 a 1,6. Por ejemplo, en un modo de llevar a la práctica, se proporciona un exceso de OH para proporcionar una relación molar de OH a

funcionalidad de carboxilato correactiva de 1,784. En otro modo de llevar a la práctica, se usa un exceso de OH para proporcionar una relación molar de OH a funcionalidad de carboxilato correactiva de 1,554.

Como alternativa que proporciona un poliéster terminado en carboxilo, es preferible usar un procedimiento en dos etapas. En primer lugar se prepara una resina de poliéster con terminación de OH. En segundo lugar, el poliéster terminado en OH se hace reaccionar a continuación con un exceso molar de funcionalidad carboxilato correactiva con respecto a la funcionalidad OH. El exceso equivalente de funcionalidad de carboxilato correactivo respecto de la funcionalidad OH debe mantenerse generalmente de modo que la relación de funcionalidad de carboxilato correactiva a OH esté en el intervalo de aproximadamente 1,02 a aproximadamente 1,8 sobre una base molar, y preferiblemente de aproximadamente 1,04 a aproximadamente 1,6 sobre una base molar. Opcionalmente, se añade preferiblemente una cantidad moderada (por ejemplo, 1-5 % en peso) de un monómero trifuncional, por ejemplo, anhídrido trimelítico, para aumentar la funcionalidad carboxilo promedio en número del (co)polímero de poliéster.

Los grupos terminales de poliéster típicos (por ejemplo, grupos hidroxilo o carboxilo) pueden hacerse reaccionar químicamente o modificarse de cualquier otra manera para producir otros tipos de funcionalidad terminal, tales como resinas terminadas en alquilo, éter, éster, aminofuncionalizadas, amidofuncionalizadas o bien resinas de urea-poliéster usando métodos convencionales de síntesis química conocidos en la técnica. Los grupos funcionales terminales de una resina de poliéster se seleccionan preferiblemente para que sean grupos hidroxilo.

En algunos modos de llevar a la práctica, se ha descubierto que es deseable minimizar la funcionalidad polar del componente de poliéster. Generalmente, tanto la funcionalidad OH como la funcionalidad carboxilato correactiva son polares. Por consiguiente, en algunas realizaciones puede ser deseable minimizar la funcionalidad polar convirtiendo los grupos terminales en funcionalidad no polar, tales como grupos alquilo, alcoxi, combinaciones de estos, y similares.

Una resina de poliéster puede tener cualquier índice de hidroxilo adecuado. Los índices de hidroxilo se expresan típicamente como miligramos de hidróxido de potasio (KOH) equivalente al contenido de hidroxilo de 1 gramo de la sustancia que contiene hidroxilo. La resina de poliéster tiene preferiblemente un índice de hidroxilo de aproximadamente 0 a aproximadamente 50, más preferiblemente de 1 a 20, aún más preferiblemente de 1 a 10 mg de KOH por gramo de resina de poliéster.

Una resina de poliéster puede tener un índice de acidez en un amplio intervalo. Los índices de acidez típicamente se expresan como miligramos de KOH necesarios para valorar una muestra de 1 gramo con respecto a un punto de extremo específico. El intervalo de índices de acidez adecuados puede variar dependiendo de diversas consideraciones, incluyendo, por ejemplo, si se desea dispersabilidad en agua. Las resinas de poliéster tienen preferiblemente un índice de acidez (IA) de aproximadamente 0 a aproximadamente 50 mg de KOH/g de (co)polímero, preferiblemente de aproximadamente uno a aproximadamente 20 mg de KOH/g de (co)polímero, más preferiblemente de aproximadamente uno a aproximadamente 10 mg de KOH/g de (co)polímero.

Los métodos para determinar los índices de acidez son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, el índice de acidez puede determinarse usando el método de valoración volumétrica descrito en la norma ISO XP-000892989. El índice de hidroxilo puede determinarse usando el mismo método de prueba estándar, sustituyendo una solución de ácido clorhídrico en etanol por hidróxido de potasio en etanol como valorante, y expresando los equivalentes de ácido clorhídrico valorante necesario para la neutralización en términos de los equivalentes molares de hidróxido de potasio.

La una o más resinas de poliéster pueden tener una temperatura de transición vítrea (T_g) seleccionada en un amplio intervalo. Típicamente, la resina de (co)polímero de poliéster presenta una temperatura de transición vítrea de aproximadamente -20 °C a aproximadamente +120 °C o incluso superior. Las resinas de poliéster policíclico con temperaturas de transición vítrea más altas son más preferidas en muchas realizaciones en las que la T_g está en el intervalo de 40 °C a 120 °C, preferiblemente de 80 °C a 120 °C. La resina de poliéster policíclico DYNAPOL L912 (comercializada por Evonik Degussa GmbH, Rellinghauser Straße 1-11 Essen, NRW 45128, Alemania), por ejemplo, tiene una T_g de 105 °C e incorpora TCDM como reactivo policíclico para incorporar de ese modo contenido policíclico a la resina resultante. En la práctica de la presente invención, las características de T_g se pueden determinar usando técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La una o más resinas de poliéster policíclico y otras resinas de poliéster (si la(s) hay) pueden tener un peso molecular promedio en número seleccionado en un amplio intervalo. En realizaciones ilustrativas, una resina de poliéster tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 50.000, preferiblemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 25.000, más preferiblemente de aproximadamente 1000 a aproximadamente 20.000 g/mol. El poliéster policíclico DYNAPOL® L912 comercial tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 15.000 g/mol, un índice de acidez de aproximadamente 3 KOH/g y un índice de hidroxilo de aproximadamente 5 KOH/g.

Cada una de las composiciones de revestimiento primera y segunda también incorpora preferiblemente una o más resinas fenólicas. La expresión resina fenólica se refiere a una resina que comprende dos o más unidades de repetición fenólicas. El término "fenólico" con respecto a una unidad de repetición se refiere a una estructura que es un resto de un reactivo que comprende al menos un OH directamente unido a una estructura de anillo aromático, más típicamente

una estructura de anillo que tiene seis átomos en el anillo (por ejemplo, un anillo de benceno sustituido). En muchos casos, se obtiene una resina fenólica haciendo reaccionar uno o más reactivos de fenol sustituidos o no sustituidos con uno o más aldehídos. Las resinas fenólicas tienen deseablemente un peso molecular promedio en número suficientemente alto de manera que la resina incluye de 2 a 50, preferiblemente de 5 a 30, más preferiblemente de 10 a 20 unidades de repetición fenólicas, en promedio.

Los ejemplos de reactivos de fenol incluyen el propio fenol, así como fenoles sustituidos. Los fenoles sustituidos ilustrativos frecuentemente pueden estar monosustituidos o disustituidos. Si se usan fenoles sustituidos, estos están preferiblemente monosustituidos de modo que quedan dos sitios para el crecimiento de la cadena. Los ejemplos de fenoles sustituidos incluyen uno o más de o-cresol, p-fenilfenol, p-terc-butilfenol, p-terc-amilfenol, ciclopentilfenol, p-tercoctilfenol, bisfenol A, resorcinol, xilenol, ácido cresílico, bisfenol F, combinaciones de estos y similares. Los ejemplos de fenoles sustituidos adecuados adicionales incluyen cualquiera de los descritos en las solicitudes estadounidenses con números de serie 13/570.632, 13/570.743, 61/681.394 y 61/681.434. También pueden usarse derivados de estos reactivos, tales como derivados funcionales eterificados o ácidos. Los ejemplos de aldehídos incluyen uno o más de formaldehído, furfural y/o acetaldehído.

Las resinas fenólicas generalmente se pueden clasificar como novolacs o resoles. Una resina novolac es una resina fenólica en la que se usa un exceso de reactivo fenólico con respecto al aldehído. Estas se preparan frecuentemente usando catalizadores ácidos. Las resinas Novolac se denominan resinas de dos etapas, ya que requieren calor y un agente de curado para el curado. Una resina de resol es una resina fenólica en la que se usa un exceso de aldehído con respecto al reactivo fenólico. Estas se preparan frecuentemente usando catalizadores alcalinos. Las resinas de resol se denominan resinas de una etapa, ya que estas pueden curarse mediante calor solamente sin requerir la presencia de un agente de curado. Tras la exposición a suficiente calor, las resinas de resol son autorreticulantes. Sin embargo, como opción, los agentes de curado se siguen pudiendo usar con resinas de resol si se desea. Se prefieren las resinas fenólicas de resol.

Las resinas fenólicas adecuadas se describen en Zeno Wicks, Jr., Frank N. Jones y S. Peter Pappas, Organic Coatings: Science and Technology, Vol. 1, págs. 184-186 (John Wiley & Sons: Nueva York, 1992). Las resinas fenólicas adecuadas también están disponibles comercialmente. Los ejemplos incluyen una o más de las resinas disponibles como los productos BAKELITE 6470, 6535LB, 6581LB y 6812LB (cada uno comercializado por Hexion Specialty Chemicals GmbH); los productos DUREZ 33160, 33162 y 33310 (Durez Corporation, Addison, TX); los productos Varcum 29-401, 2227 B 55 y 29-115 (Durez Corporation, Addison, TX); los productos PHENODUR PR 285 55/IB/B, PR 516/60B, PR 812 y PR 897 (cada uno comercializado por CYTEC Surface Specialties, Smyrna, GA); el producto SANTOLINK EP 560; los productos SFC 112 y 142 (cada uno disponible de SI Group, anteriormente Schenectady) y mezclas de los mismos. Otras designaciones comerciales de resinas fenólicas incluyen RESINOX™ de Monsanto Chemical Co. (St. Louis, Missouri); AROFENE™ y AROTAP™ de Ashland Chemical Co. (Dublin, Ohio).

Un factor que se cree que afecta a la compatibilidad de las resinas fenólicas con un tipo particular de resina de poliéster es la naturaleza de la resina fenólica y el tipo de funcionalidad incorporada en los constituyentes fenólicos, y la ubicación de esa funcionalidad en los anillos fenólicos. De forma ventajosa, la presente invención abarca combinaciones de resinas fenólicas que demuestran una excelente compatibilidad con poliésteres policíclicos, a la vez que también proporcionan un rendimiento de revestimiento que permite que los revestimientos se usen como alternativas a los revestimientos convencionales basados en las químicas del PVC y/o epoxi. Las químicas también se seleccionan para ayudar a fomentar la adhesión entre los revestimientos. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la combinación de las resinas fenólicas preferidas en cada revestimiento con un poliéster policíclico fomenta la interpenetración de las composiciones para proporcionar la excelente adhesión que se ha observado.

Por ejemplo, las resinas fenólicas de la presente invención pueden opcionalmente estar alquiladas y/o eterificadas. Una resina fenólica alquilada incluye al menos un grupo alquilo colgante que puede ser lineal, ramificado o cíclico. Los grupos alquilo ilustrativos tienen de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.

Una resina de cresol es un tipo de resina fenólica alquilada que se deriva de un fenol sustituido que tiene un grupo metilo sustituido en el anillo del fenol. Gran parte del suministro de cresol del mundo es de origen natural. Cuando se fabrica sintéticamente, se prepara típicamente bien mediante metilación de fenol o por hidrólisis de clorotolueno. Dependiendo de la temperatura, una resina de cresol puede ser sólida o líquida porque su punto de fusión está próximo a la temperatura ambiente. Tanto las resinas novolac como las de resol pueden incorporar contenido de cresol. En algunas realizaciones, la resina fenólica de resol de cresol se incorpora en al menos una de las composiciones de revestimiento primera y segunda.

Las resinas fenólicas eterificadas incluyen uno o más éteres colgantes y/o restos de poliéter colgantes. Las resinas fenólicas, tales como las resinas resultantes de la reacción de fenol y formaldehído, tienen típicamente grupos metilol colgantes. A menudo, son dichos grupos metilol los que se eterifican. En dichas resinas en las que un grupo metilol se eterifica, el grupo éter no está directamente enlazado al grupo aromático. Las resinas fenólicas eterificadas preferidas incluyen éteres de fórmula -OR, en la que R es un grupo alquilo de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 6, más

preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. En realizaciones ilustrativas, R es metilo, etilo, propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo y/o t-butilo. Preferiblemente, R es n-butilo.

En algunas realizaciones, la primera composición de revestimiento incluye al menos una resina fenólica de resol alquilada, tal como una resina que incorpora contenido de cresol, y al menos otro tipo de resina fenólica de resol. Dicho tipo de resina de resol no incluye preferiblemente grupos alquilo colgantes. En algunas realizaciones, dicho otro tipo de resina de resol preferiblemente no se alquila ni se eterifica. Una resina fenólica que no está alquilada se denomina no alquilada. Una resina fenólica que no está eterificada se denomina no eterificada.

En una formulación ilustrativa, la primera composición de revestimiento incluye (a) de 15 a 30, preferiblemente 22 por ciento en peso de al menos un poliéster policíclico; (b) de 5 a 20, preferiblemente 11 por ciento en peso de una o más resinas fenólicas; (c) de 0 a 10 preferiblemente 5 por ciento en peso de una partícula de carga tal como TiO_2 ; (d) una cantidad suficiente de un aditivo tal como una cera para ayudar a prolongar la vida de las herramientas usadas para formar sustratos recubiertos en formas de cierre; y (e) aproximadamente de 40 a 70, preferiblemente aproximadamente 60 por ciento en peso de un disolvente adecuado tal como xileno.

En algunas realizaciones, la segunda composición de revestimiento incluye al menos una resina fenólica de resol alquilada y al menos una resina fenólica de resol que no está alquilada. La relación en peso de la resina fenólica alquilada a la resina fenólica no alquilada está deseablemente en el intervalo de 1:50 a 50:1, preferiblemente de 1:10 a 10:1, más preferiblemente de 1:3 a 3:1. En algunas realizaciones, la segunda composición de revestimiento incluye al menos una resina fenólica de resol eterificada y al menos una resina fenólica de resol que no está eterificada. La relación en peso de la resina fenólica eterificada a la resina fenólica no eterificada está deseablemente en el intervalo de 1:50 a 50:1, preferiblemente de 1:10 a 10:1, más preferiblemente de 1:3 a 3:1. En algunas realizaciones, la segunda composición de revestimiento incluye al menos una resina fenólica de resol alquilada y al menos una resina fenólica de resol eterificada. La relación en peso de la resina fenólica alquilada a la resina fenólica eterificada está deseablemente en el intervalo de 1:50 a 50:1, preferiblemente de 1:10 a 10:1, más preferiblemente de 1:3 a 3:1. En una realización, la relación en peso de la al menos una resina de poliéster policíclico en el segundo revestimiento a la cantidad total de las resinas fenólicas está en el intervalo de 1:50 a 50:1, preferiblemente de 1:4 a 4:1, aún más preferiblemente aproximadamente 1,6:1.

En una formulación ilustrativa, la segunda composición de revestimiento incluye (a) de 15 a 30, preferiblemente 22 por ciento en peso de un poliéster policíclico; (b) de 5 a 20, preferiblemente 14 por ciento en peso de una o más resinas fenólicas; (c) de 0 a 15 preferiblemente 10 por ciento en peso de una partícula de carga tal como TiO_2 ; (d) opcionalmente una cantidad suficiente de una resina de bajo peso molecular que fomenta la adhesión al primer revestimiento y/o material de sellado aplicado al segundo revestimiento; (e) opcionalmente, una cantidad suficiente de una resina de isocianato bloqueada eficaz para mejorar la resistencia al blanqueamiento; (f) opcionalmente, una cantidad suficiente de agente antiespumante eficaz para ayudar a controlar la espuma; y (g) aproximadamente de 40 a 70, preferiblemente aproximadamente 60 por ciento en peso de un disolvente adecuado tal como xileno.

Las combinaciones de resinas fenólicas usadas en las segundas composiciones de revestimiento proporcionan composiciones con características de reticulación moderadas para mejorar la adhesión a los compuestos de sellado incluso cuando la segunda composición de revestimiento está sustancialmente exenta de contenido de PVC. Esto es ventajoso para evitar el contenido de PVC, ya que previamente se ha utilizado PVC ampliamente en capas superiores para obtener características de adhesión adecuadas. Por el contrario, si la densidad de reticulación es demasiado alta, la adhesión podría reducirse más de lo deseado. Las combinaciones de resinas fenólicas, además junto con la una o más resinas de poliéster policíclico también contribuyen a la resistencia a la corrosión.

Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la funcionalidad éter de la una o más resinas fenólicas utilizadas en la segunda composición de revestimiento ayuda a proporcionar revestimientos resultantes que muestran una excelente adhesión a los compuestos de sellado utilizados como juntas de cierre sin tener que usar productos químicos de PVC o epoxi en la segunda composición de revestimiento. Convencionalmente, muchos materiales de junta se basan en PVC y no muestran buena adhesión a revestimientos a menos que esos revestimientos incorporen PVC o resinas epoxídicas. Mediante el uso de un poliéster policíclico junto con estas resinas fenólicas, la segunda composición de revestimiento puede sustituir revestimientos de organosol a base de PVC convencionales como acabado final que muestran una excelente adhesión a materiales de junta, incluyendo materiales de junta a base de PVC.

Preferiblemente, cada resina fenólica usada en la primera y segunda composiciones de revestimiento está sustancialmente exenta de BPA móvil, BPF y derivados de los mismos independientemente de que dichos derivados sean móviles o no. La combinación proporciona una mayor resistencia a la corrosión sin ser demasiado blanda. La combinación también contribuye a la flexibilidad y la adhesión para permitir que los sustratos recubiertos se conformen al cierre después del revestimiento. La combinación también es compatible con el componente de resina de poliéster policíclico. La relación en peso de la resina fenólica de cresol a la resina fenólica que no contiene cresol está preferiblemente en el intervalo de 1:50 a 50:1, más preferiblemente de 1:10 a 10:1 y aún más preferiblemente de 1:3 a 3:1. En algunas realizaciones, la resina que no contiene cresol es opcional. En una realización, la relación en peso de la al menos una resina de poliéster del primer revestimiento a la cantidad total de las resinas fenólicas de resol que

contienen y no contienen cresol está en el intervalo de 1:50 a 50:1, preferiblemente de 1:4 a 4:1, aún más preferiblemente de aproximadamente 2:1. Mediante el uso de un poliéster policíclico junto con estas resinas fenólicas, la primera composición de revestimiento puede sustituir revestimientos de organosol basados en PVC convencionales.

Si se desea, la primera y/o segunda composiciones de revestimiento pueden incluir opcionalmente otros aditivos que ayuden a mejorar la capacidad de fabricación o el uso de las composiciones de revestimiento o que ayudan a mejorar los revestimientos resultantes. Los aditivos opcionales están preferiblemente al menos sustancialmente exentos de materiales que contienen cloruro de polivinilo, bisfenol A y F móvil y unido, compuestos de éter de glicidilo aromáticos móviles y unidos, y compuestos que contienen oxirano móvil y unido.

Los aditivos opcionales adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos que mejoran la capacidad de procesamiento o fabricación de la composición, mejoran la estética de la composición o mejoran una propiedad o característica funcional particular de la composición de revestimiento o la composición curada resultante de la misma, tal como la adhesión a un sustrato o composición adyacente. Los aditivos que pueden incluirse incluyen portadores, polímeros adicionales, emulsionantes, pigmentos, polvos o pastas metálicas, cargas, auxiliares antimigración, antimicrobianos, extensores, agentes de curado, lubricantes, coalescentes, agentes humectantes, biocidas, plastificantes, agentes reticulantes, agentes antiespumantes, colorantes, ceras, antioxidantes, agentes anticorrosión, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, dispersantes, promotores de adhesión, estabilizadores UV, agentes eliminadores o combinaciones de los mismos. Otros ingredientes opcionales incluyen, por ejemplo, catalizadores, colorantes, pigmentos, tóneres, extendedores, cargas, lubricantes, agentes anticorrosivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, agentes dispersantes, antioxidantes, promotores de la adhesión, estabilizadores de la luz, y mezclas de los mismos. Cada ingrediente opcional se puede incluir en una cantidad suficiente para cumplir su propósito previsto, pero preferiblemente no en tal cantidad que afecte negativamente a la composición de revestimiento o al revestimiento curado resultante de la misma.

Un ingrediente opcional es un catalizador para aumentar la tasa de reticulación de las resinas fenólicas. Si se usa, el catalizador está presente preferiblemente en una cantidad de al menos 0,05 %, y más preferiblemente al menos 0,1 %, en peso de material no volátil. Si se usa, el catalizador está presente preferiblemente en una cantidad de como máximo 1 %, y más preferiblemente como máximo 0,5 %, en peso de material no volátil.

Los ejemplos de catalizadores incluyen, aunque no de forma limitativa, ácidos fuertes (por ejemplo, ácido dodecibenceno sulfónico (ddbbsa, disponible como CYCAT 600), ácido metanosulfónico (msa), ácido p-tolueno sulfónico (ptsa), ácido dinonilnaftaleno disulfónico (dnndsa) y ácido trifílico), compuestos de amonio cuaternario, compuestos de fósforo, compuestos de cinc, como un haluro de tetraalquil amonio, un yoduro o acetato de tetraalquifosfonio o tetraarilfosfonio, octoato de estaño, octoato de cinc, trifenilfosfina y catalizadores similares conocidos por los expertos en la técnica.

Otro ingrediente opcional útil es un lubricante tal como una cera, que facilita la fabricación de cierres metálicos transmitiendo lubricación a las láminas del sustrato metálico revestido. Las ceras también pueden proporcionar revestimientos con resistencia al rayado. El lubricante está presente preferiblemente en la composición de revestimiento en una cantidad de 0 a 2 %, y preferiblemente de 0,1 a 2 %, en peso de material no volátil. Los lubricantes preferidos incluyen, por ejemplo, la cera de carnaúba y los lubricantes de tipo polietileno.

La primera y/o segunda composiciones de revestimiento pueden incorporar uno o más pigmentos. Los ejemplos incluyen escamas de aluminio, óxido de cinc y dióxido de titanio, y combinaciones de estos. Dichos pigmentos pueden proteger contra la corrosión del espacio de cabeza y el oscurecimiento del revestimiento interior del recipiente, por ejemplo, actuando para eliminar el sulfuro de hidrógeno emitido por los productos alimentarios envasados. Si se usan pigmentos, la composición de revestimiento resultante frecuentemente puede tener una relación de pigmento a resina de aproximadamente 1:50 a 1:6, preferiblemente de 1:20 a 1:6, más preferiblemente de 1:15 a 1:6.

El cierre extraíble de la invención también puede incluir una composición de sellado, a veces también denominada junta. La composición de sellado es un material que se aplica a al menos una porción de la superficie superior o expuesta del segundo revestimiento para ayudar a sellar el cierre a un recipiente. Estructuralmente, un cierre que utiliza una composición de sellado comprendería un sustrato, el primer revestimiento de forma directa o indirecta sobre una superficie del sustrato; el segundo revestimiento, directamente o indirectamente sobre el primer revestimiento; y la composición de sellado, directa o indirectamente sobre el segundo revestimiento.

Generalmente, las composiciones de sellado son bien conocidas en la industria y se pueden usar cualquiera de ellas. Algunas son componentes sólidos en el momento de su aplicación. Otras son fluidos que se curan química o físicamente para formar un material de junta sólido. Como ejemplo, una composición de sellado puede comprender al menos aproximadamente 10, más preferiblemente al menos aproximadamente 25 y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 30 % en peso de material termoplástico, basándose en el peso total de compuestos no volátiles de la composición de sellado. Preferiblemente, la composición de sellado incluye menos de aproximadamente 60, más preferiblemente menos de aproximadamente 55 y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 50 por ciento en peso (% en peso) de material termoplástico, basándose en el peso total de compuestos no volátiles del compuesto. Sin pretender imponer ninguna teoría, en algunas realizaciones, se cree que la incorporación de una cantidad

adecuada de material termoplástico en el compuesto de cierre es importante para lograr una buena compatibilidad y adhesión entre la composición de sellado y el segundo revestimiento del cierre.

5 Ejemplos de composiciones de sellado útiles incluyen, por ejemplo, composiciones de sellado que contienen PVC (que incluyen, por ejemplo, plastisoles) para cierres de sellado aplicados a recipientes de alimentos o bebidas. En algunas realizaciones, la composición de sellado puede contener un aditivo de polipropileno. Las composiciones de sellado preferidas están al menos sustancialmente exentas de PVC móvil o unido, bisfenol A o F y compuestos de éter glicídico aromáticos.

10 El espesor total de la película de cada uno de los revestimientos primero y segundo de los sistemas de revestimiento curados de la presente invención puede variar dependiendo de una variedad de factores, incluidos, por ejemplo, las propiedades deseadas (por ejemplo, propiedades mecánicas, propiedades estéticas, resistencia a la corrosión, etc.) del sistema de revestimiento curado, el sustrato sobre el cual se aplica el sistema de revestimiento, la presencia de sustancias que pueden entrar en contacto con el sistema de revestimiento curado (por ejemplo, ciertos productos agresivos o corrosivos) y/o el uso previsto del artículo recubierto. En realizaciones actualmente preferidas, el peso
15 total de la película seca de cada uno de los revestimientos primero y segundo es independientemente al menos aproximadamente 5, más preferiblemente al menos aproximadamente 10, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 15 g/m² (gramos por metro cuadrado). Preferiblemente, el peso total de la película seca del sistema de revestimiento curado es inferior a aproximadamente 40, más preferiblemente inferior a aproximadamente 30, y aún más preferiblemente inferior a aproximadamente 25 g/m².

Preferiblemente, cada una de las composiciones de revestimiento primera y segunda comprende un portador líquido. En realizaciones preferidas, las composiciones de revestimiento de la presente invención son organosoles o plastisoles, más preferiblemente organosoles, y aún más preferiblemente organosoles de vinilo. En realizaciones
25 ilustrativas, cada una de las composiciones de revestimiento primera y segunda incluye independientemente de 30 a 95, preferiblemente de 40 a 80, más preferiblemente de 50 a 70 por ciento en peso de portador líquido basado en el peso total de la composición.

El líquido portador es típicamente al menos sustancialmente no acuoso. Aunque no se prefiere, en algunas realizaciones, puede incluirse una cantidad relativamente baja de agua siempre que la composición de revestimiento no se vea afectada de manera no adecuada. En realizaciones ilustrativas, el portador líquido incluye menos del 2 por
30 ciento en peso de agua, si lo hay, basado en el peso total del portador líquido.

Los ejemplos de vehículos líquidos adecuados incluyen un disolvente orgánico, un plastificante o mezclas de los mismos. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, como alcoholes minerales, queroseno y nafta VM&P de alto punto de inflamación; hidrocarburos aromáticos, como tolueno, benceno, xileno y mezclas de los mismos (por ejemplo, el producto Aromatic Solvent 100); alcoholes, como alcohol isopropílico, alcohol n-butílico y alcohol etílico; cetonas, como ciclohexanona, etilarilcetonas, metil arilcetonas y metil isoamil cetona; ésteres, como acetatos de alquilo (por ejemplo, acetato de etilo y acetato de butilo); éteres de glicol (como monometil éter de etilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, monobutil éter de etilenglicol y monometil éter de propilenglicol; ésteres de éter de glicol, como acetato de propilenglicol monometil éter; disolventes apróticos, como tetrahidrofurano; disolventes clorados; mezclas de estos disolventes y similares. Los portadores líquidos preferidos tienen suficiente volatilidad para evaporarse sustancialmente del sistema de revestimiento durante el proceso de curado.

45 Ejemplos de plastificantes adecuados incluyen fosfatos, adipatos, sebacatos, aceites epoxidados (no preferidos, pero pueden usarse en determinadas realizaciones si se desea), poliésteres y combinaciones de los mismos.

Las composiciones de revestimiento incluyen opcionalmente al menos un componente para ayudar a estabilizar la dispersión de los ingredientes en el portador líquido. Dichos componentes se denominan en el presente documento "estabilizadores". La primera y segunda composiciones de revestimiento pueden incluir cualquier tipo de estabilizador. En ciertas realizaciones, las composiciones incluyen preferiblemente uno o más estabilizadores preferiblemente capaces de estabilizar (i) la dispersión líquida antes y durante la aplicación de revestimiento, (ii) la dispersión durante el proceso de curado, y/o (iii) la composición de revestimiento curada. En una realización preferida, ambas composiciones contienen un estabilizador (o una combinación de estabilizadores) capaz de lograr todos los puntos (i),
50 (ii) y (iii) anteriores.

Los estabilizadores preferidos están sustancialmente exentos de PVC móvil o unido, BPA, BPF y compuestos que contienen oxirano. Aunque no se prefieren, se pueden usar estabilizadores que contienen BPA, BADGE y/u otros compuestos que contienen oxirano, si se desea.

60 Las composiciones de revestimiento pueden incluir cualquier cantidad adecuada de uno o más estabilizadores para conseguir el resultado deseado. En algunas realizaciones, la composición de revestimiento incluye al menos aproximadamente 0,1, más preferiblemente al menos aproximadamente 5 de estabilizador, basándose en el peso total de compuestos no volátiles de las composiciones de revestimiento. Preferiblemente, las composiciones de revestimiento de la presente invención incluyen menos de aproximadamente 25, más preferiblemente menos de
65

aproximadamente 20 y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 10 % en peso de estabilizador, basándose en el peso total de compuestos no volátiles de la composición respectiva.

Las composiciones de revestimiento para su uso en el presente sistema de revestimiento pueden prepararse usando cualquier método adecuado para proporcionar preferiblemente suficiente suspensión y dispersión de los componentes incluidos en las mismas. Ejemplos de métodos de proceso adecuados incluyen mezcla en solución, dispersión de alta velocidad, molienda a alta velocidad y similares. Una dispersión sustancialmente homogénea de los componentes en un portador líquido típicamente indica una mezcla o combinación adecuada.

Preferiblemente, los sistemas curados se pueden tratar en autoclave cuando se emplean en aplicaciones de recipientes de alimentos y bebidas. Los revestimientos curados preferidos de la presente invención tienen la capacidad de soportar condiciones de temperatura elevada frecuentemente asociadas con procesos de esterilización con retorta u otros procesos de conservación o esterilización de alimentos o bebidas. Como se ha descrito anteriormente, los sistemas de revestimiento curado especialmente preferidos presentan una mayor resistencia a tales condiciones mientras están en contacto con productos alimentarios o bebidas que presentan una o más propiedades químicas agresivas (o corrosivas) bajo tales condiciones.

El sistema de revestimiento de la presente invención puede aplicarse a un sustrato usando cualquier procedimiento adecuado tal como, por ejemplo, revestimiento por pulverización, revestimiento con rodillo, revestimiento en bobina, revestimiento en cortina, revestimiento por inmersión, revestimiento de menisco, revestimiento de contacto, revestimiento con cuchilla, revestimiento con cuchillo, revestimiento por inmersión, revestimiento en ranura, revestimiento en lámina y similares, así como otros tipos de revestimiento premedido. En una realización en donde el recubrimiento se usa para recubrir láminas o bobinas de metal, el recubrimiento se puede aplicar mediante recubrimiento con rodillo.

El sistema de revestimiento puede aplicarse a un sustrato antes o después de conformar el sustrato a un artículo. El sustrato se reviste típicamente antes de conformar el sustrato a un artículo (aunque, si se desea, el sustrato se puede revestir después de conformar el sustrato a un cierre). Preferiblemente, al menos una parte del sustrato está recubierta con el sistema de revestimiento de la presente invención, que a continuación se cura al menos parcialmente antes de que el sustrato se conforme a un artículo. En realizaciones actualmente preferidas, se usa el siguiente método: (1) la primera composición de revestimiento se aplica a al menos una porción del sustrato, (2) la primera composición de revestimiento se cura a continuación, (3) la segunda composición de revestimiento se aplica a la primera composición de revestimiento curada, y (4) la segunda composición de revestimiento se cura a continuación para producir un sistema de revestimiento curado. Alternativamente, el método puede incluir (a) aplicar la primera composición de revestimiento a al menos una porción del sustrato, (b) secar la primera composición de revestimiento (que puede dar como resultado una reticulación al menos parcial), (c) aplicar la segunda composición de revestimiento a la primera composición de revestimiento (o a una o más capas intermedias opcionales aplicadas a la primera composición de revestimiento), y (d) curar el sistema de revestimiento para producir un sistema de revestimiento curado. A continuación, se aplica opcionalmente un compuesto de sellado al segundo revestimiento para ayudar a proporcionar una junta para sellar el cierre a su recipiente correspondiente.

En algunas realizaciones, se pueden aplicar múltiples capas de la primera y/o segunda composición de revestimiento.

El método preferido para aplicar la primera y segunda composiciones de revestimiento al sustrato metálico es un método de revestimiento seleccionado entre revestimiento con rodillo y revestimiento por pulverización. En algunas realizaciones de este método, las composiciones de revestimiento en la superficie del sustrato metálico están al menos parcialmente reticuladas (es decir, endurecidas o curadas) mediante exposición a calor, radiación actínica (por ejemplo, curado ultravioleta o infrarrojo), radiación electromagnética (por ejemplo, curado con haz de electrones), combinaciones de los mismos y similares. En ciertas realizaciones preferidas, la primera composición de revestimiento sobre el sustrato metálico se reticula al menos parcialmente antes de aplicar la segunda composición de revestimiento. Sin embargo, se pueden usar otros métodos para aplicar las composiciones de revestimiento, como entenderá un experto en la técnica.

Los sistemas de revestimiento de la presente invención se curan preferiblemente para formar un sistema de revestimiento endurecido. Después de aplicar el sistema de revestimiento sobre un sustrato, las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden curar utilizando una variedad de procesos, que incluyen, por ejemplo, horneado por métodos convencionales o de convección, o cualquier otro método que proporcione una temperatura elevada que permita preferiblemente que las partículas de material termoplástico se fusionen entre sí. El proceso de curado se puede realizar en etapas separadas o combinadas. Por ejemplo, los sustratos se pueden secar a temperatura ambiente para dejar las composiciones de revestimiento en un estado mayormente no reticulado. A continuación, los sustratos revestidos se pueden calentar para curar completamente las composiciones. En determinados casos, las composiciones de revestimiento se pueden secar y curar en una sola etapa.

El proceso de curado puede realizarse a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 177 °C a aproximadamente 232 °C durante aproximadamente 5 segundos a 1 hora, preferiblemente de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 15 minutos, preferiblemente de aproximadamente 3 minutos segundos a aproximadamente 10

minutos, teniendo en cuenta, sin embargo, que el extremo superior del intervalo de temperatura puede cambiar dependiendo de la(s) temperatura(s) de descomposición de los constituyentes del revestimiento.

La Fig. 1 muestra esquemáticamente una sección transversal de un cierre 10 ilustrativo de la presente invención. En esta realización, el cierre 10 es el tipo de cierre circular que funciona como tapa de un frasco de vidrio, tal como un recipiente de salmuera o de chucrut. El cierre 10 incluye el sustrato 12 que tiene una pared lateral 14 anular que se extiende desde el borde 15 del panel circular 16. En un cierre real, la pared lateral 14 incluiría características tales como características de roscado (no mostradas) mediante las cuáles, el cierre 10 se acoplaría roscando las correspondientes características del roscado (no mostradas) de un recipiente correspondiente (no mostrado).

Se proporciona un sistema de revestimiento de la presente invención en las superficies interiores 17 y 19 de la pared lateral 14 y el panel 16. El sistema de revestimiento incluye un primer revestimiento 18 formado a partir de una primera composición de revestimiento de la presente invención y un segundo revestimiento 20 formado a partir de una segunda composición de revestimiento de la presente invención. La junta anular 22 se proporciona en el segundo revestimiento 20. Cuando el cierre 10 sella el recipiente correspondiente, la junta se acopla herméticamente al reborde (no mostrado) del recipiente para obtener un sello más seguro.

Ejemplo 1: Preparación de cierres recubiertos

Se preparan cierres recubiertos según el procedimiento de este Ejemplo 1 usando las composiciones de revestimiento de imprimación descritas en el Ejemplo 2 y las composiciones de revestimiento de acabado descritas en el Ejemplo 3. Para preparar cada cierre recubierto, se reviste una lámina plana de estaño electrolítico (ETP) con un sistema bicapas. En primer lugar, se aplica una composición de revestimiento de imprimación sobre la lámina en cantidad de 8 a 9 gramos/m² (g/m² o g/m²) basándose en el peso del revestimiento seco resultante. Los materiales recubiertos se curan durante 10 minutos a una temperatura máxima de 200 °C en el metal (PMT) para formar un revestimiento de imprimación (el revestimiento de imprimación también se denomina como revestimiento de apresto en el presente documento). Se aplica una composición de acabado sobre el revestimiento de imprimación en cantidad de 8 a 9 g/m² que a continuación se cura durante 10 minutos a 195 °C PMT. Los paneles también se sobrecuran durante 20 minutos de 180 °C a 190 °C con un barniz por el otro lado de la lámina ETP para simular la decoración externa. El sobrecurado se produce bien (a) cuando solo se ha formado el revestimiento de imprimación; o bien (b) después de haberse formado ambos revestimientos, tanto el de imprimación como el de acabado. Después de formar los revestimientos de imprimación, acabado y barniz, la lámina revestida se estampa para formar un cierre que tiene un canal alrededor del perímetro interior para recibir material de junta. Después de la estampación, se aplica un compuesto de junta líquida en el canal del cierre y se cura.

Los cierres se someten a ensayo según los siguientes protocolos, y los resultados se incluyen a continuación en los Ejemplos 2 y 3. Todas las partes y porcentajes citados en los Ejemplos 2 y 3 son en peso salvo que se indique expresamente otra cosa. El peso molecular es el peso molecular promedio en número.

Prueba de corrosión: Esta prueba evalúa el grado de resistencia a la corrosión de los cierres revestidos. Los frascos se llenan con soluciones que simulan diferentes tipos de alimentos representativos. Los frascos se cierran con los cierres que se van a probar. Para cada sistema de cierre revestido, se prueban al menos 6 cierres. Los frascos cerrados se almacenan a temperatura ambiente, de 35 °C o 40 °C dependiendo de la solución usada para la prueba. Periódicamente (por ejemplo, cada semana o 2 semanas), se examinan los cierres para determinar el grado en el que se puede observar visualmente la corrosión. A continuación, se comparan las características de resistencia de los diferentes sistemas. La siguiente notación se utiliza para indicar los resultados: + significa el mejor, ± significa rendimiento medio y - significa el peor.

Ensayo de adhesión del compuesto: Esta prueba evalúa si el compuesto de junta será lo suficientemente adherente al revestimiento de acabado para ayudar a asegurar un buen vacío durante la esterilización o pasteurización de frascos llenos provistos de los cierres. A escala de laboratorio, se aplica una tira de compuesto líquido a un espesor determinado (de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 2 mm en peso húmedo) sobre un panel plano recubierto con el sistema de revestimiento a verificar. El compuesto se cura durante 90 segundos a una temperatura apropiada (dependiendo del compuesto probado). Después del enfriamiento, el compuesto se retira del panel para evaluar la fuerza requerida para hacerlo. La adhesión del compuesto se observa en una escala de 0 a 5 (0: adhesión muy pobre. 5: adhesión excelente).

Aspecto de la superficie superior de la capa de imprimación: Después del curado del revestimiento de imprimación, el aspecto general de la superficie superior se examina para determinar características tales como, por ejemplo, miniorificios, deshumectación, brillo, etc. El aspecto global de la superficie superior después de hacer estas evaluaciones se califica en una escala de 0 a 5 (0: aspecto malo. 5: aspecto excelente).

Resistencia al blanqueamiento: Esta prueba evalúa la resistencia al blanqueamiento de un sistema de revestimiento en términos de cómo la humedad y el calor podrían afectar el brillo (por ejemplo, el brillo podría verse afectado por la cantidad de agua que se introduce en la película curada). Un impacto mayor en el brillo indica menos resistencia al blanqueamiento. La resistencia al blanqueamiento se verifica introduciendo en autoclave una muestra de lámina

revestida en agua corriente o en una solución especificada (por ejemplo: agua + sal a una concentración especificada) durante 1 hora a 130 °C. Después de enfriar, se verifica el brillo del área sumergida en agua para evaluar el impacto sobre el brillo. Se realiza la misma inspección visual en el área que presentaba vapor. La resistencia al blanqueamiento se puntúa en una escala de 0 a 5 (0: baja resistencia al blanqueamiento. 5: resistencia al blanqueamiento excelente).

Formación de ampollas: Este ensayo implica introducir en autoclave cierres recubiertos con juntas en frascos cerrados y observar a continuación el grado en el que se forman ampollas sobre el compuesto de la junta. Los frascos se llenan con agua y se cierran en presencia de vapor con el cierre que se va a probar. Los frascos se tratan en autoclave durante 1 hora a 130 °C. Cuando el contenido del frasco se ha enfriado a temperatura ambiente (generalmente el día después del tratamiento en autoclave), los frascos se abren y las muestras se observan para evaluar la formación de ampollas en una escala de 0 a 5 (0 si hay intensa formación de ampollas, 5 si no hay formación de ampollas).

Ejemplo 2: Composiciones de revestimiento de imprimación

Las composiciones de revestimiento de imprimación de muestra (Revestimientos 1 a 4) se preparan a partir de las siguientes recetas:

Tabla 2.1

Ingredientes	revestimiento 1	revestimiento 2	revestimiento 3	revestimiento 4
Poliéster 1: lineal, hidroxilado	20-30 %	-	-	-
Poliéster 2: Poliéster hidroxilado, lineal	-	20-30 %	-	-
Poliéster 3: Poliéster hidroxilado, policíclico, lineal	-	-	20-30 %	-
Poliéster 4: Poliéster hidroxilado, lineal	-	-	-	20-30 %
Mezcla de disolventes	40-50 %	40-50 %	40-50 %	40-50 %
TiO₂	5-15 %	5-15 %	5-15 %	5-15 %
Agente de reticulación 1: resina fenólica, tipo resol	5-15 %	5-15 %	5-15 %	5-15 %
Agente de reticulación 2: resina fenólica, tipo resol	5-10 %	5-10 %	5-10 %	5-10 %
Cera: ceras de polietileno/politetrafluoroetileno, en dispersión 20 % en NVC	0,5-1,5 %	0,5-1,5 %	0,5-1,5 %	0,5-1,5 %
Lubricante: ésteres grasos de alto peso molecular naturales	0 - 1 %	0 - 1 %	0 - 1 %	0 - 1 %

Tabla 2.2

Ingredientes	PM	índice OH (mg de KOH/g)	índice de acidez (mg de KOH/g)
Poliéster 1	18000	5	<4
Poliéster 2	16000	5	2
Poliéster 3	15000	5	3
Poliéster 4	15000	6	2

La resina de poliéster sólido se disuelve a alta velocidad de agitación en la mezcla de disolventes durante aproximadamente 3 horas hasta que finaliza la disolución. Después de enfriar, el dióxido de titanio se dispersa en una parte de esta solución de resina de poliéster mediante agitación a alta velocidad. Se mantiene una dispersión de alta velocidad hasta la finura de la dispersión < 15 micrómetros. A continuación, la dispersión se añade a la solución de poliéster restante. Esta mezcla se enfría por debajo de 40 °C, si se desea, por ejemplo, para evitar la reticulación prematura de la una o más resinas fenólicas cuando se añaden como agentes de reticulación. A continuación, se añaden reticulantes, cera y lubricante, uno tras otro con agitación manual completa entre cada ingrediente.

Los revestimientos 1 a 4 se aplican sobre una lámina de placa de estaño usando el proceso descrito en el Ejemplo 1. A continuación, se conforma una capa superior en cada muestra. Para las cuatro muestras, se usó la misma composición de revestimiento de acabado. Esta era una formulación de acabado convencional que incluía una resina de PVC y un poliéster no policíclico. Este revestimiento de acabado se usó para ayudar inicialmente a identificar cuál de los revestimientos 1 a 4 funciona mejor como un revestimiento intermedio. El revestimiento 3 se seleccionó como el mejor revestimiento intermedio basándose en la evaluación de la resistencia a la corrosión y la adhesión del compuesto de los sistemas de revestimiento. Los resultados se proporcionan en la siguiente Tabla 2.3:

	revestimiento 1	revestimiento 2	revestimiento 3	revestimiento 4
Resistencia a la corrosión en solución de ácido acético al 3 %:				
Después de 1 semana a 40 °C	Ok	Burbujas en el rebordeado	ok	Ligeras burbujas en el rebordeado
Después de 4 semanas a 40 °C	Corrosión en el rebordeado	-	ok	-
Adhesión del compuesto sobre el sistema				
Antes de la esterilización	5	5	5	5

Conclusión: En las pruebas descritas anteriormente, se prefiere el Revestimiento 3 que contiene el poliéster 3 lineal hidroxilado policíclico, ya que muestra el mejor rendimiento global en términos de resistencia a la corrosión y adhesión. Los otros revestimientos mostraron una adhesión comparable, pero tuvieron peor resistencia a la corrosión.

Ejemplo 3: Composiciones de revestimiento de acabado

Las composiciones de revestimiento de acabado de ejemplo (revestimientos 5 a 10) se preparan a partir de las siguientes recetas mostradas en las Tablas 3.1 y 3.3. Debido al rendimiento obtenido por el poliéster policíclico 3 en el revestimiento 3 del Ejemplo 2, se usó una composición de revestimiento de imprimación (denominada en el presente documento Revestimiento de imprimación A) que incluía el poliéster policíclico 3 y una mezcla de una resina reticulante fenólica de resol y una segunda resina reticulante fenólica de resol que estaba parcialmente eterificada con butanol. El Revestimiento de imprimación A se usó como revestimiento base de imprimación para cada uno de los revestimientos de acabado 5 a 10. Los sistemas de revestimiento se conformaron usando el procedimiento del Ejemplo 1.

Tabla 3.1

Ingredientes	revestimiento 5	revestimiento 6	revestimiento 7
Poliéster 3: Poliéster hidroxilado policíclico lineal	20-30 %	20-30 %	20-30 %
Mezcla de disolventes	40-50 %	40-50 %	40-50 %
TiO₂	20-25 %	20-25 %	20-25 %
Aditivo: Resina de poliéster de adhesión	0-2 %	0-2 %	0-2 %
Dispersión de cera de polietileno	0 - 1 %	0 - 1 %	0 - 1 %
Poliisocianato cicloalifático bloqueado	0-2 %	0-2 %	0-2 %
Agente de reticulación 3: Resina de fenol formaldehído de tipo resol	2-7 %	-	-
Agente de reticulación 4: Resina fenólica de butilo eterificada, de tipo resol	-	2-7 %	-
Agente de reticulación 5: Resina fenólica alquilada, de tipo resol	-	-	2-7 %

Para preparar los revestimientos superiores 5 a 7, la resina de poliéster sólido se disuelve a alta velocidad de agitación en la mezcla de disolventes durante aproximadamente 3 horas. Después de enfriar, el dióxido de titanio se dispersa en una parte de esta solución de resina de poliéster mediante agitación a alta velocidad. Se mantiene una dispersión de alta velocidad hasta la finura de la dispersión < 15 micrómetros. A continuación, la dispersión se añade a la solución de poliéster restante. Esta mezcla se enfría por debajo de 40 °C, si se desea, para evitar la reticulación prematura de las resinas fenólicas cuando se añaden. El resto de los ingredientes se añaden a continuación uno tras otro con

agitación manual completa entre cada ingrediente. El revestimiento de acabado se aplica usando las condiciones descritas en el Ejemplo 1 en una cantidad de 9 g/m² en el Revestimiento de imprimación 11. Las características de los revestimientos 5 a 7 se recogen en la Tabla 3.2:

5 Tabla 3.2

	revestimiento 5	revestimiento 6	revestimiento 7
Resistencia a la corrosión	-	+	+

10 **Conclusión:** Los resultados muestran que el uso de una resina fenólica eterificada en la capa de acabado junto con un poliéster policíclico proporciona al revestimiento 6 un nivel de resistencia a la corrosión que el revestimiento 5 no consigue lograr. Los mejores resultados de resistencia a la corrosión mediante el uso de poliéster policíclico tantolineal como hidroxilado junto con resina fenólica alquilada en el revestimiento de acabado como se muestra por la resistencia a la corrosión del revestimiento 7.

Los revestimientos superiores 8 a 10 tenían las siguientes formulaciones, que se muestran en la Tabla 3.3:

15 Tabla 3.3

Ingredientes	revestimiento 8	revestimiento 9	revestimiento 10
Poliéster 3: Poliéster hidroxilado policíclico lineal	19-25 %	19-25 %	19-25 %
Mezcla de disolventes	40-50 %	40-50 %	40-50 %
TiO₂	19-25 %	19-25 %	19-25 %
Resina de poliéster de adhesión	0-2 %	0-2 %	0-2 %
Dispersión de cera de polietileno	0 - 1 %	0 - 1 %	0 - 1 %
Poliisocianato cicloalifático bloqueado	0-2 %	0-2 %	0-2 %
Agente de reticulación 4: Resina fenólica de butilo eterificada, de tipo resol	4-5 %	4-5 %	8-9 %
Agente de reticulación 5: Resina fenólica alquilada, de tipo resol	4-5 %	2-3 %	2-3 %

20 Para preparar los revestimientos superiores 8 a 10, la resina de poliéster sólido se disuelve a alta velocidad de agitación en la mezcla de disolventes durante aproximadamente 3 horas. Después de enfriar, el dióxido de titanio se dispersa en una parte de esta solución de resina de poliéster mediante agitación a alta velocidad. Se mantiene una dispersión de alta velocidad hasta la finura de la dispersión < 15 micrómetros. A continuación, la dispersión se añade a la solución de poliéster restante. Esta mezcla se enfría por debajo de 40 °C, si se desea, para evitar la reticulación prematura de las resinas fenólicas cuando se añaden. El resto de los ingredientes se añaden a continuación uno tras otro con agitación manual completa entre cada ingrediente. Cada revestimiento de acabado se aplica usando las condiciones descritas en el Ejemplo 1 en cantidad de 9 g/m² en el Revestimiento de imprimación A. Las características de los revestimientos superiores 8 a 10 se indican en la Tabla 3.4. Para comparación, las características para una composición de revestimiento de acabado convencional que está exenta de BPA también se evaluaron y se notifican en la Tabla 3.4:

30 Tabla 3.4

	revestimiento 8	revestimiento 9	revestimiento 10	Sistema exento de BPA STD
Adhesión del compuesto	1	5	5	2,5
Formación de ampollas	4,5	2,5	4,5	5

35 Los datos de la Tabla 3.4 muestran que el uso de una combinación de una resina fenólica de resol esterificada y una resina fenólica alquilada de resol junto con una resina de poliéster policíclico lineal hidroxilado proporciona una adhesión del compuesto y una resistencia a la formación de ampollas comparable a un sistema exento de BPA convencional y funciona incluso mejor que el sistema convencional cuando la relación en peso de la resina fenólica

eterificada a la resina fenólica alquilada es al menos 2:1, preferiblemente al menos de 2:1 a 50:1, más preferiblemente al menos de 2:1 a 10:1.

- 5 Salvo que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso y todos los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en peso. La descripción detallada anterior se ha dado únicamente para mayor claridad de comprensión. No se debe entender ninguna limitación innecesaria de los mismos. La invención no se limita a los detalles exactos mostrados y descritos, para las variaciones obvias para un experto en la técnica se incluirán dentro de la invención definida por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un cierre extraíble para un artículo de envasado, comprendiendo dicho cierre:

(a) un sustrato que tiene una superficie interior y una superficie exterior;
 (b) un primer revestimiento al menos parcialmente curado provisto sobre al menos una porción de la superficie interior del sustrato, dicho primer revestimiento derivado de ingredientes que comprenden:

(i) al menos un primer poliéster policíclico, en donde el poliéster policíclico comprende un primer y segundo anillos condensados que comparten al menos un átomo en común; y
 (ii) al menos una primera resina fenólica reticulable; y

(c) un segundo revestimiento al menos parcialmente curado provisto directa o indirectamente sobre al menos una parte del primer revestimiento, dicho segundo revestimiento derivado de ingredientes que comprenden:

(i) al menos un segundo poliéster policíclico; y
 (ii) al menos una segunda resina fenólica reticulable, que está alquilada y/o eterificada; y

(d) opcionalmente una junta aplicada directa o indirectamente sobre al menos una parte del segundo revestimiento de una manera eficaz para ayudar a que el cierre se acople herméticamente al recipiente,

en donde al menos una de las composiciones de revestimiento primera y segunda se formula de manera que el revestimiento curado correspondiente contenga menos de 100 partes por millón de resina de cloruro de polivinilo.

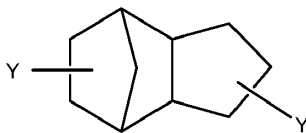
2. El cierre extraíble de la reivindicación 1, en donde el primer poliéster policíclico comprende además al menos un anillo en puente que comparte tres o más átomos en común con al menos uno del primer y segundo anillo condensado.

3. El cierre extraíble de la reivindicación 2, en donde el segundo poliéster policíclico comprende un primer y segundo anillos condensados que comparten dos átomos en común y al menos un anillo en puente que comparte tres o más átomos en común con al menos uno del primer y segundo anillo condensado.

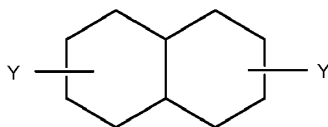
4. El cierre extraíble de la reivindicación 1, en donde tanto la primera como la segunda composición de revestimiento se formula de manera que el revestimiento curado correspondiente contenga menos de 100 partes por millón de resina de cloruro de polivinilo.

5. El cierre extraíble de la reivindicación 1, en donde (a) la primera composición de revestimiento comprende al menos una resina fenólica de resol de cresol y al menos una resina fenólica de resol no de cresol, y (b) y la segunda composición de revestimiento comprende al menos una resina fenólica eterificada y al menos una resina fenólica no eterificada.

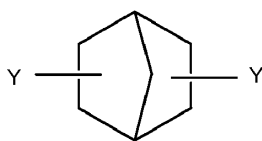
6. El cierre extraíble de la reivindicación 1, en donde el poliéster policíclico comprende uno o más grupos policíclicos seleccionados de



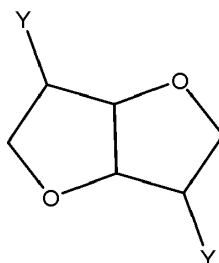
A. Basada en triciclo[4.4.0]decano



B. Basada en biciclo[4.4.0]decano



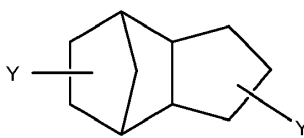
C. Basada en norbornano



D. Basada en isosorbida

en donde cada Y es independientemente un enlace que conecta el grupo policíclico a otra porción de la resina.

7. El cierre extraíble de la reivindicación 6, en donde los grupos policíclicos de los poliésteres policíclicos primero y segundo comprenden



A. Basada en triciclodecano

8. El cierre extraíble de la reivindicación 1, que comprende además una junta provista directa o indirectamente sobre al menos una porción del segundo revestimiento, en donde la junta comprende una resina de PVC.

9. Un envase que comprende un recipiente y un cierre según cualquier reivindicación anterior, en donde el cierre se acopla herméticamente al recipiente de una manera eficaz para definir un volumen interior.

10. El envase de la reivindicación 9, en donde un producto alimentario se almacena en el envase.

11. El envase de la reivindicación 9, en donde una bebida se almacena en el envase.

12. Un método para fabricar un cierre extraíble para un artículo de envasado, que comprende las etapas de:

(a) proporcionar una primera composición de revestimiento, estando dicha primera composición de revestimiento derivada de ingredientes que comprenden:

(i) al menos una primera resina de poliéster policíclico en donde el poliéster policíclico comprende un primer y segundo anillos condensados que comparten al menos dos átomos en común; y

(ii) al menos una primera resina fenólica reticulable; y

(b) proporcionar una segunda composición de revestimiento, estando dicha segunda composición de revestimiento derivada de ingredientes que comprenden:

(i) al menos un segundo poliéster policíclico; y

(ii) al menos una segunda resina fenólica reticulable, que está alquilada y/o eterificada; y

(c) proporcionar un sustrato; y

(d) usar la primera y segunda composiciones de revestimiento para formar un primer y segundo revestimiento, respectivamente, sobre al menos una parte de una superficie del sustrato; en donde el primer revestimiento actúa como un recubrimiento de base para el segundo revestimiento; y

(e) opcionalmente, curar al menos parcialmente las composiciones de revestimiento primera y segunda,

en donde al menos una de las composiciones de revestimiento primera y segunda se formula de manera que el revestimiento curado correspondiente contenga menos de 100 partes por millón de resina de cloruro de polivinilo.

5 13. Un sistema de revestimiento que comprende:

(a) una primera composición de revestimiento fluida, comprendiendo dicha primera composición de revestimiento:

10 (i) al menos una primera resina de poliéster policíclico en donde el poliéster policíclico comprende un primer y segundo anillos condensados que comparten al menos un átomo en común; y
(ii) al menos una primera resina fenólica reticulable; y

15 (b) una segunda composición de revestimiento fluida que comprende:

(i) al menos un segundo poliéster policíclico; y
(ii) al menos una segunda resina fenólica reticulable, que está alquilada y/o eterificada;

20 en donde al menos una de las composiciones de revestimiento primera y segunda se formula de manera que el revestimiento curado correspondiente contenga menos de 100 partes por millón de resina de cloruro de polivinilo.

25 14. El cierre extraíble para un artículo de envasado de la reivindicación 1, comprendiendo dicho cierre:

(b) un primer revestimiento al menos parcialmente curado aplicado sobre al menos una porción de la superficie interior del sustrato, dicho primer revestimiento derivado de ingredientes que comprenden:

30 (i) al menos un primer poliéster policíclico, en donde el poliéster policíclico comprende un primer y segundo anillos condensados que comparten al menos dos átomos en común y al menos un anillo en puente que comparte tres o más átomos en común con al menos uno del primer y segundo anillo condensado; y
(ii) al menos una primera resina fenólica reticulable que comprende al menos una resina fenólica de resol de cresol y al menos una resina fenólica de resol no de cresol, en donde el cresol y las resinas fenólicas de resol son reticulables entre sí; y

40 (c) un segundo revestimiento al menos parcialmente curado aplicado directa o indirectamente sobre al menos una parte del primer revestimiento, dicho segundo revestimiento derivado de ingredientes que comprenden:

45 (i) al menos un segundo poliéster policíclico en donde los grupos policíclicos comprenden un primer y segundo anillo condensado que comparten dos átomos en común y al menos un anillo en puente que comparte tres o más átomos en común con al menos uno del primer y segundo anillo condensado; y
(ii) al menos una segunda resina fenólica reticulable que comprende al menos una resina fenólica eterificada y al menos una resina fenólica no eterificada, en donde las resinas fenólicas eterificada y no eterificada son reticulables entre sí;

50 en donde el primer y segundo revestimiento están sustancialmente exentos de cloruro de polivinilo, de bisfenol A móvil y unido, compuestos de éter de glicidilo aromáticos móviles y unidos y compuestos que contienen oxirano móviles y unidos, en donde la expresión “sustancialmente exento” con respecto a un compuesto en particular (o formas móviles de ese compuesto) significa que un revestimiento curado contiene menos de 100 partes por millón (ppm) de ese compuesto (o formas móviles del mismo).

55 15. El cierre extraíble de la reivindicación 14, en donde los anillos condensados comparten al menos dos átomos en común.

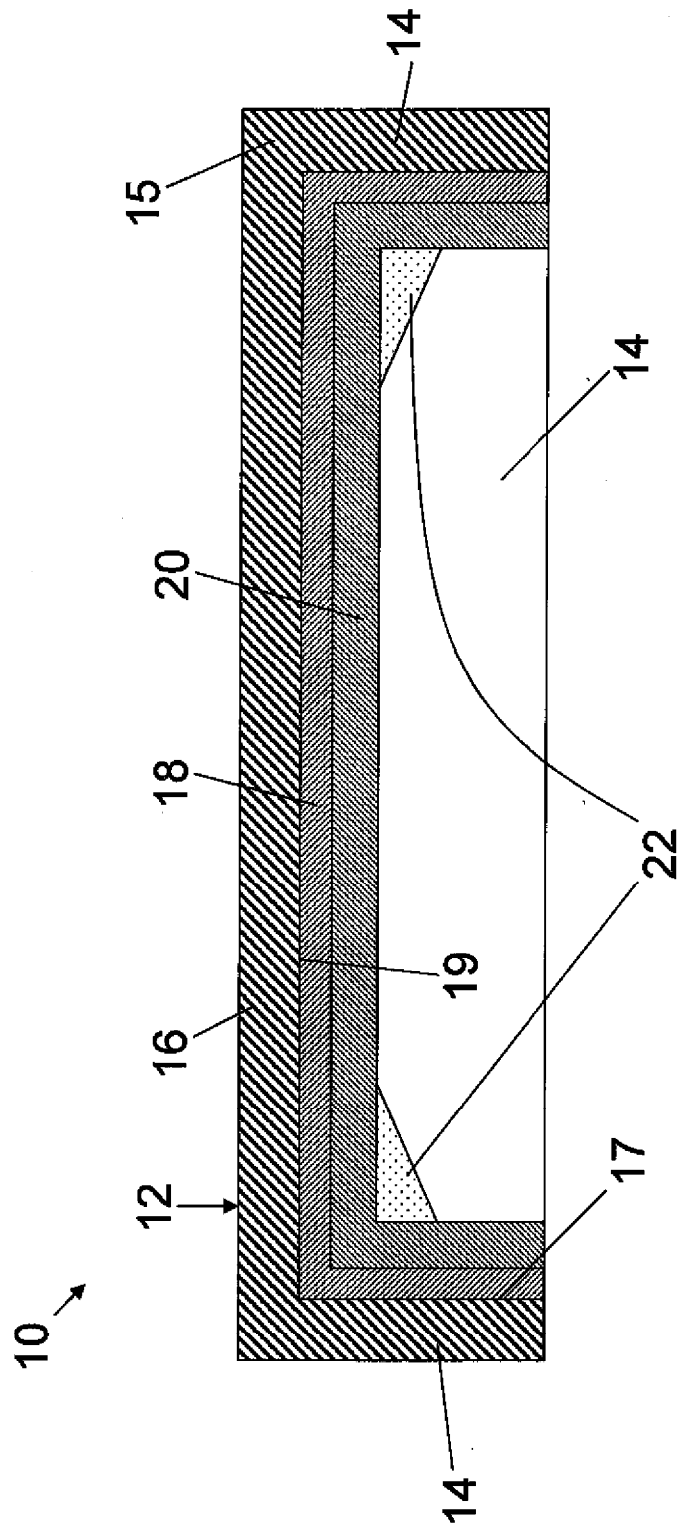


Fig. 1