

COMPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTO

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con una composición de
5 recubrimiento que comprende una mezcla de poliésteres de alto
peso molecular, y con un poliéster de alto peso molecular como
tal. La presente invención también se relaciona con el método
para producir un sustrato recubierto, el sustrato recubierto
como tal, y el uso de la composición de recubrimiento.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Además de las razones estéticas, los recubrimientos tienen
como objeto proteger sustratos contra los efectos destructivos
que intencional o accidentalmente les afecta. El recubrimiento
debe cumplir con un intervalo sustancial de propiedades
15 específicas relacionadas con la resistencia al calor, la
irradiación ultravioleta, sustancias químicas y fuerzas
mecánicas entre otras.

La aplicación de recubrimientos a sustratos metálicos para
retardar o inhibir la corrosión está bien establecida.

20 Los recubrimientos en general son aplicados a una amplia
variedad de sustratos ya sea como un líquido a un sustrato
usando cualquier procedimiento adecuado tal como un
recubrimiento en espray, recubrimiento con rodillos,
recubrimiento de cortina, recubrimiento por inmersión,
25 recubrimiento por sumersión, y similar, o bien como un sólido

usando un lecho fluidificado o deposición electrostática tal como por medio de pistolas corona o tribo. Para el caso particular, cuando el recubrimiento se usa para recubrir láminas o bobinas metálicas, el recubrimiento puede aplicarse
5 por medio de recubrimiento con rodillos.

Una aplicación típica de los recubrimientos se relaciona con el interior y opcionalmente con el exterior de envases metálicos (ligeros), más particularmente cuerpos de latas y extremos de latas metálicos para evitar que el contenido de
10 estas latas esté en contacto con el metal. El contacto entre el metal y el producto envasado puede dar lugar a la corrosión del metal, lo cual puede contaminar el producto envasado.

Las composiciones de recubrimiento para el interior de lastas de cerveza, bebidas y alimentos deben estar aprobadas
15 para el contacto directo con alimentos. La función fundamental de los recubrimientos internos sobre los cuerpos de latas y extremos de latas (ver por ejemplo "Polymeric Materials Science and Engineering", Volume 65, Fall Meeting 1991, Nueva York, páginas 277-278) es proteger el producto envasado para
20 conservar su valor nutricional, su textura, color y sabor cuando es comprado y usado por el consumidor. Para cumplir con estos requisitos, la película orgánica debe estar libre de cualquier material que podría extraerse hacia el producto envasado y debe mantener su integridad durante la vida de
25 anaquel del producto recomendado.

Muchas de las composiciones de recubrimiento para envases de alimentos y bebidas están basadas en resinas de poliéter a base de éteres de poliglicidilo de bisfenol A. El bisfenol A en los recubrimientos de envases, ya sea como bisfenol A o sus derivados, tales como diglicidil éteres de bisfenol A, resinas de epoxi novolac y polioles preparados con bisfenol A y bisfenol F, son problemáticos. Trazas de diglicidil éter de bisfenol A de los materiales de recubrimientos de resinas epoxi lixivian desde los recubrimientos interiores de las latas de conservas y son absorbidas en el organismo humano junto con el alimento. De hecho, en latas de pescados que contienen aceite se han medido concentraciones inadmisiblemente altas de diglicidil éter de bisfenol A, el cual lixivia desde el recubrimiento interior. Se sospecha ahora que la ingestión de diglicidil éter de bisfenol A en el organismo humano ha ocasionado efectos carcinógenos y estrogénicos. A pesar de que el balance de la evidencia científica disponible a la fecha indica que cantidades en trazas pequeñas de bisfenol A o diglicidil éter de bisfenol A que podrían liberarse de los recubrimientos existentes no significan un riesgo de salud para los humanos, estos compuestos son percibidos por algunos como peligrosos para la salud humana. Consecuentemente, existe un fuerte deseo de eliminar estos compuestos de los recubrimientos para envases de alimentos y bebidas. Consecuentemente, lo que se desea son composiciones de recubrimientos de latas para

envases de alimentos y bebidas que no contengan cantidades extraíbles de bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol A u otros derivados de bisfenol A y que sin embargo tengan propiedades comercialmente aceptables.

5 Los recubrimientos para envases de alimentos y bebidas preferentemente deben tener la capacidad de poder aplicarse a alta velocidad sobre el sustrato, como en las operaciones de recubrimiento de bobinas o recubrimiento de láminas, y de proporcionar las propiedades necesarias cuando son curadas. El
10 recubrimiento generalmente debe ser capaz de mantener una integridad de película adecuada durante la fabricación del envase y capaz de soportar las condiciones de procesamiento al que puede ser sometido el envase durante el envasado del producto. Las láminas metálicas previamente recubiertas se
15 someten a esfuerzos de elongación y compresión severos durante el proceso de formación de latas. La integridad del recubrimiento debe mantenerse durante todas las operaciones de fabricación específicas.

 Para solucionar las deficiencias de las formulaciones de
20 recubrimientos actualmente aplicadas, la industria de recubrimientos para envasado ha buscado recubrimientos basados en sistemas de aglutinantes alternativos tales como sistemas de resinas de poliéster. Sin embargo, ha sido problemático formular recubrimientos basados en poliéster que muestren el
25 balance requerido de las características del recubrimiento (por

ejemplo, flexibilidad, adhesión, resistencia a solventes, resistencia a la esterilización, etc.).

El recubrimiento basado en poliéster para la superficie interior de cuerpos de latas y extremos de latas ya se describe
5 en un gran número de documentos de técnica anterior.

US 4,452,954 (A) describe un recubrimiento que comprende un polímero que tiene una estructura principal que incluye enlaces tanto de éster como de uretano, y uno o más grupos policíclicos que comprenden un grupo bicíclico saturado, un
10 grupo bicíclico aromático, al menos un grupo tricíclico, o una combinación de los mismos, en donde el polímero se forma por medio de una reacción de un compuesto de poliisocianato y un oligómero o polímero de poliéster de hidroxilo funcional que tiene un número de hidroxilo de 25 a 200.

15 EP 2416962 B1 describe una composición de recubrimiento que comprende un polímero aglutinante que tiene uno o más grupos cicloalifáticos insaturados de la estructura principal con una doble ligadura localizada entre átomos de carbono de un anillo, en donde el grupo cicloalifático insaturado
20 comprende un grupo insaturado que es al menos bicíclico, y un valor de yodo de al menos 10, determinado por el método de prueba E "valor de yodo"; y un reticulante fenólico de resol.

US 10,563,010 B2 describe una composición de recubrimiento que comprende un polímero de poliéster insaturado que tiene un
25 valor de yodo de al menos 10; en donde el polímero de poliéster

incluye un enlace de éter, o la composición de recubrimiento
incluye un agente secante metálico, o el polímero de poliéster
incluye un enlace de éter y la composición de recubrimiento
incluye un agente secante metálico.

5 US 9,200,176 B2 describe una composición de recubrimiento
que comprende un polímero de poliéster que tiene una estructura
principal o un grupo cicloalifático monocíclico insaturado
sustituyente.

 US 8,449,960 B2 describe una composición de recubrimiento
10 que comprende un polímero aglutinante que tiene una temperatura
de transición vítrea de al menos 25 °C, al menos un grupo
bicíclico insaturado de estructura principal o sustituyente
con una doble ligadura localizada entre átomos de carbono de
un anillo, y un valor de yodo de al menos aproximadamente 10;
15 y un reticulante.

 US 8,168,276 B2 describe un recubrimiento preparado a
partir de una composición que comprende un sistema de resinas
que comprende grupos carboxílicos, grupos hidroxilo, o
combinaciones de los mismos; un reticulante que comprende un
20 reticulante fenólico, un reticulante amino, o una combinación
de los mismos; y un catalizador que comprende un catalizador
que contiene titanio, un catalizador que contiene zirconio, o
una combinación de los mismos; en donde la composición está
sustancialmente libre de bisfenol A.

25 WO 2016/073711(A1) describe una composición termofija que

comprende una resina de poliéster curable; y una composición de reticulante que comprende una resina fenólica de resol, la resina fenólica contiene los residuos de fenol no sustituido y/o fenoles meta sustituidos.

5 US 7,144,975 B2 describe un poliéster amorfo insaturado que comprende al menos un componente de ácido dicarboxílico alfa, beta insaturado y un componente de alcohol, en donde el componente de alcohol comprende una mezcla de didicol de los compuestos isómeros 3,8-bis(hidroximetil)-
 10 triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 4,8-bis (hidroxil metil)triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano y 5,8-bis-(hidroximetil)triciclo [5.2.1.0^{2,6}]decano, en donde cada isómero puede estar presente en la mezcla en una proporción desde 20 hasta 40 % y la suma de los tres isómeros es de 90 a
 15 100 %, y al menos 5 % de la mezcla está presente en el componente de alcohol del poliéster. Las resinas de poliéster insaturadas de los ejemplos están caracterizadas por un número de ácido de aproximadamente 25 mg de KOH/g, un número de hidroxilo de aproximadamente 36 mg de KOH/g, una temperatura
 20 de transición vítrea de 12 °C o menos y un peso molecular promedio en peso de 5,500 o menos.

WO 2009/013063 A1 describe poliésteres amorfos insaturados de baja viscosidad que no se tornan amarillas, que consisten en un componente ácido que comprende desde 10 hasta
 25 100 % en mol de al menos un ácido dicarboxílico α , β -insaturado,

y desde 0 hasta 90 % en mol de al menos un ácido carboxílico lineal y/o ramificado, alifático y/o cicloalifático y/o aromático bi y/o polifuncional; y comprenden un componente de alcohol desde 5 hasta 100 % en mol de una mezcla de dicidol, y desde 0 hasta 95 % de al menos un alcohol bi y/o polifuncional. Los poliésteres se caracterizan por una temperatura de transición vítrea de entre -30 °C y +90 °C y un peso molecular promedio en peso de entre 900 y 27,000, preferentemente de 1,000 y 15,000 g/mol.

10 US 6,143,841 (A) describe una formulación de recubrimiento de:

A) un poliéster a base de termoplástico que consiste en el producto de copolimerización de al menos un ácido alifático, cicloalifático y/o polibásico aromático y/o un anhídrido de los mismos o al menos un ácido hidroxicarboxílico o un derivado del mismo y al menos un diol;

B) una resina de poliéster aditiva insaturada preparada por condensación de al menos un ácido dicarboxílico insaturado y opcionalmente al menos un monómero de ácido dicarboxílico saturado con al menos un diol y/o triol, en donde la proporción de poliéster aditivo insaturado con respecto al poliéster de base va desde 0.1-15 partes hasta 99.9-85 partes; y

C) al menos una sustancia seleccionada del grupo que consiste en pigmentos de colores, rellenos, estabilizadores, agentes de nivelación y agentes de lustre.

El diol usado para preparar el poliéster aditivo insaturado es 3 (4), 8 (9) bis-(hidroximetil) triciclo-(5,2,10,2,6) decano; el monómero de ácido dicarboxílico insaturado usado para preparar el poliéster aditivo insaturado
5 es ácido maleico, fumárico, mesacónico, citracónico, itacónico y/o tetrahidroftálico. El poliéster de base tiene una temperatura de transición vítrea que va desde 10 hasta 40 °C y un intervalo de fusión de 160 a 180 °C.

Los sistemas de recubrimientos basados en poliéster, que
10 están sustancialmente libres de bisfenol, en general carecen de una o más propiedades de película en comparación con sistemas de recubrimiento basados en resinas de poliéter que comprenden (o están elaboradas de) poliglicidil éteres de bisfenol.

15 **Objetivo de la Invención**

La presente invención tiene el objetivo de proporcionar una composición de recubrimiento que no presente las desventajas de la técnica anterior.

El objetivo de la presente invención es proporcionar una
20 composición de recubrimiento con resistencia a solventes, adhesión del sustrato y flexibilidad mejoradas.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar una composición de recubrimiento para bobinas y latas.

25 Otro objetivo es proporcionar una composición de

recubrimiento de lata que presente una combinación de propiedades iguales o mejores que los productos del estado de la técnica en el mercado absteniéndose del uso de sustancias sospechosas de la HSE/FDA como bisfenol A, bisfenol F, formaldehído e isocianatos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención describe una composición de recubrimiento que comprende una mezcla de poliésteres, esta mezcla comprende:

10 desde 0.1 hasta 99.9 % en peso de uno o más poliésteres saturados (A), y
desde 99.9 hasta 0.1 % en peso de uno o más poliésteres insaturados (B),
con base en el peso total de los poliésteres (A) y (B);
15 el uno o más de (A) y el uno o más de (B) tienen un peso molecular promedio en peso (Mw) de al menos 15,000 g/mol, medido por cromatografía de permeación en gel usando tetrahidrofurano como solvente, y una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría de barrido diferencial, de
20 acuerdo con DIN EN 61006, método A, de al menos 60 °C;

Preferentemente, el uno o más de (A) y/o el uno o más de (B) comprenden grupos cíclicos alifáticos;

Modalidades preferidas de la presente invención describen una o más de las siguientes características:

25 el uno o más de (A) y/o el uno o más de (B) comprende(n)

grupos bicíclicos y/o grupos tricíclicos alifáticos, preferentemente grupos tricíclicos alifáticos;

el uno o más de (A) y/o el uno o más de (B) se obtienen a partir de la esterificación de ácidos policarboxílicos (y/o
5 anhídridos) y polioles que comprenden dioles policíclicos alifáticos seleccionados del grupo que consiste en dioles bicíclicos y dioles tricíclicos y sus mezclas;

uno o más del uno o más de (A) y/o del uno o más de (B) se obtienen preferentemente a partir de la esterificación de
10 ácidos policarboxílicos y polioles que comprenden dioles tricíclicos alifáticos seleccionados del grupo que consiste en 3,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 4,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, y 5,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano y mezclas de los
15 mismos;

uno o más de (B) comprende diácidos insaturados o anhídridos seleccionados del grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos alfa, beta insaturados, anhídridos de ácidos alfa, beta insaturados, diácidos insaturados que comprenden
20 una doble ligadura etilénicamente insaturada aislada, anhídridos de ácidos insaturados que comprenden una doble ligadura etilénicamente insaturada aislada, y mezclas de los mismos;

la composición de recubrimiento comprende entre 35 y 50 %
25 en peso de la mezcla que comprende uno o más de (A) y uno o

más de (B) y entre 50 y 65 % en peso de uno o más solventes orgánicos seleccionados del grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, cetonas, ésteres, glicoles, glicol éteres, y glicol ésteres, y mezclas
5 de los mismos;

La presente invención describe además un método para producir un sustrato metálico recubierto que comprende los pasos de:

aplicar la composición de recubrimiento sobre al menos un
10 lado de un sustrato metálico opcionalmente pretratado y/o que comprende imprimador, a un espesor ajustado para obtener un espesor de recubrimiento seco (o de película seca) menor que 60 μm ;

hornear la composición de recubrimiento aplicada a una
15 temperatura de al menos 150 °C por un periodo de al menos 20 segundos, para formar el sustrato metálico recubierto con la capa de recubrimiento reticulada;

La presente invención describe además un método para producir cuerpos de latas y extremos de latas recubiertos que
20 comprende los pasos de:

cortar un sustrato de metal recubierto en piezas de metal de dimensiones y formas deseadas para formar un cuerpo de lata y extremos de latas, listos para ser ensamblados, o

cortar un sustrato de metal recubierto en piezas de metal
25 de dimensiones y formas deseadas y estampar una pieza de metal

para obtener un cuerpo de lata y cortar los extremos de lata a la forma deseada, listos para ser ensamblados.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La formulación de recubrimiento (o composición de
5 recubrimiento) de conformidad con la presente invención comprende una mezcla de uno o más poliésteres saturados (A) y uno o más poliésteres insaturados (B), esta mezcla comprende:

desde 0.1 hasta 99.9 % en peso, preferentemente desde 0.5 hasta 99.5 % en peso, más preferentemente desde 1 hasta 99 %
10 en peso, incluso más preferentemente desde 5 hasta 95 % en peso, todavía incluso más preferentemente desde 10 hasta 90 % en peso, todavía incluso más preferentemente desde 15 hasta 85 % en peso, o incluso desde 20 hasta 80 % en peso, con mayor preferencia desde 35 hasta 80 % en peso de uno o más poliésteres
15 saturados (A); y

desde 99.9 hasta 0.1 % en peso, preferentemente desde 99.5 hasta 0.5 % en peso, más preferentemente desde 99 hasta 1 % en peso, incluso más preferentemente desde 95 hasta 5 % en peso, aún más preferentemente desde 90 hasta 10 % en peso, todavía
20 incluso más preferentemente desde 85 hasta 15 % en peso, o incluso desde 80 hasta 20 % en peso, con mayor preferencia desde 65 hasta 20 % en peso de uno o más poliésteres insaturados (B);

con base en el peso total de los poliésteres (A) y (B).

25 Preferentemente, el uno o más poliésteres saturados (A)

y/o el uno o más poliésteres insaturados (B) comprenden uno o más grupos cíclicos alifáticos en la estructura principal del poliéster, más preferentemente, el uno o más poliésteres saturados (A) y/o el uno o más poliésteres insaturados (B) comprenden entre 10 y 70 % en peso, incluso más preferentemente entre 15 y 65 % en peso, todavía incluso más preferentemente entre 20 y 60 % en peso, con mayor preferencia entre 25 y 60 % en peso de uno o más grupos cíclicos alifáticos.

Más preferentemente, tanto el uno o más poliésteres saturados (A) como el uno o más poliésteres insaturados (B) comprenden cada uno de ellos uno o más grupos cíclicos alifáticos en la estructura principal del poliéster, incluso más preferentemente, tanto el uno o más poliésteres saturados (A) como el uno o más poliésteres insaturados (B) comprenden cada uno entre 10 y 70 % en peso, todavía incluso más preferentemente entre 15 y 65 % en peso, o incluso entre 20 y 60 % en peso, con mayor preferencia entre 25 y 60 % en peso de uno o más grupos cíclicos alifáticos.

Por grupos cíclicos alifáticos en la presente invención se entiende que son grupos monocíclicos alifáticos o policíclicos alifáticos.

Por grupos monocíclicos alifáticos en la presente invención se entiende que son un grupo cíclico C4 a C6, opcionalmente sustituidos con alquilo y/o que comprenden opcionalmente uno o más heteroátomos (por ejemplo, en donde en

el grupo cíclico C4 a C6 uno o más hidrocarburos (-CH₂-) es o son reemplazados por un heteroátomo y/o en donde el grupo cíclico C4 a C6 tiene un heteroátomo que comprende un sustituyente).

5 Los grupos monocíclicos alifáticos se incorporan preferentemente en la estructura principal del poliéster mediante esterificación de dioles monocíclicos alifáticos, tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-butanodiol y/o 1,4-ciclohexanodiol, y/o ácidos dicarboxílicos
10 monocíclicos y/o anhídridos, tales como ácido 2-ciclohexanodicarboxílico o su anhídrido, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico, preferentemente en presencia de polioles y ácidos policarboxílicos.

15 Preferentemente, los grupos policíclicos alifáticos son grupos bicíclicos alifáticos y/o grupos tricíclicos alifáticos, más preferentemente grupos tricíclicos alifáticos.

Preferentemente, los grupos policíclicos alifáticos no comprenden dobles ligaduras etilénicamente insaturadas en la
20 estructura del anillo policíclico.

Los dioles tricíclicos alifáticos se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en 3,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 4,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 5,8-bis-
25 (hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, y mezclas de los

mismos (las mezclas de los mismos son designadas como TCD-diol).

Preferentemente, los dioles tricíclicos alifáticos comprenden al menos un compuesto tricíclico alifático, más
5 preferentemente los dioles tricíclicos alifáticos comprenden una mezcla de al menos dos compuestos tricíclicos alifáticos.

Los dioles bicíclicos alifáticos son preferentemente dioles heterobicíclicos alifáticos seleccionados del grupo que consiste en isosorbida, isomanida, isoidida y sus derivados.

10 En la presente descripción, el término "dioles heterobicíclicos alifáticos" se refiere a dioles bicíclicos alifáticos que tienen un anillo alifático bicíclico, en donde este anillo comprende al menos un heteroátomo, es decir, en donde en el anillo uno o más hidrocarburos ($-\text{CH}_2-$) es o son
15 reemplazados por un heteroátomo (tal como, por ejemplo, oxígeno).

Preferentemente, los dioles bicíclicos alifáticos comprenden al menos un diol bicíclico alifático, más preferentemente los dioles bicíclicos alifáticos comprenden
20 una mezcla de al menos dos dioles bicíclicos alifáticos.

Los grupos policíclicos alifáticos se incorporan preferentemente en la estructura principal del poliéster por medio de esterificación de dioles policíclicos alifáticos con ácidos policarboxílicos y/o anhídridos y polioles.

25 Opcionalmente, los grupos policíclicos alifáticos se

incorporan en la estructura principal del poliéster por medio de esterificación de una mezcla que comprende uno o más dioles bicíclicos alifáticos y uno o más dioles tricíclicos alifáticos con ácidos policarboxílicos y/o anhídridos y polioles.

5 Preferentemente, el uno o más poliésteres saturados (A) es o son el producto de reacción de

un constituyente ácido que comprende desde 50 hasta 100 por ciento en mol, preferentemente desde 60 hasta 100 por ciento en mol, más preferentemente desde 70 hasta 100 por
10 ciento en mol, más preferentemente desde 80 hasta 100 por ciento en mol de un ácido dicarboxílico aromático seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico y mezclas de los mismos, y desde 0 hasta 50 por ciento en mol, preferentemente desde 0 hasta 40 por ciento en mol, más
15 preferentemente desde 0 hasta 30 por ciento en mol, con mayor preferencia desde 0 hasta 20 por ciento en mol de uno o más diácidos alifáticos saturados, cicloalifáticos saturados o aromáticos o sus anhídridos, y

un constituyente de glicol, que comprende desde 5 hasta
20 30 por ciento en mol, preferentemente desde 10 hasta 25 por ciento en mol de uno o más dioles alifáticos y/o cicloalifáticos, y desde 70 hasta 95 por ciento en mol, preferentemente desde 75 hasta 90 por ciento en mol de uno o más dioles policíclicos alifáticos.

25 el uno o más poliésteres saturados (A) tienen un peso

molecular promedio en peso de al menos 15,000 g/mol, medido por cromatografía de permeación en gel usando tetrahidrofurano como solvente, y una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría de barrido diferencial, de acuerdo con DIN EN 5 61006, método A, de al menos 60 °C.

Más preferentemente, el uno o más poliésteres saturados (A) son el producto de reacción de

un constituyente ácido que comprende desde 50 hasta 100 por ciento en mol, preferentemente desde 60 hasta 100 por ciento en mol, más preferentemente desde 70 hasta 100 por 10 ciento en mol, más preferentemente desde 80 hasta 100 por ciento en mol de un ácido dicarboxílico aromático seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico y mezclas de los mismos, y desde 0 hasta 50 por ciento en mol, 15 preferentemente desde 0 hasta 40 por ciento en mol, más preferentemente desde 0 hasta 30 por ciento en mol, con mayor preferencia desde 0 hasta 20 por ciento en mol de uno o más diácidos alifáticos saturados, cicloalifáticos saturados o aromáticos o sus anhídridos, y

20 un constituyente de glicol, que comprende desde 5 hasta 30 por ciento en mol, preferentemente desde 10 hasta 25 por ciento en mol de uno o más dioles alifáticos y/o cicloalifáticos, y desde 70 hasta 95 por ciento en mol, preferentemente desde 75 hasta 90 por ciento en mol de uno o 25 más dioles policíclicos alifáticos;

en donde:

el diácido alifático saturado se selecciona del grupo que consiste en ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico,
5 y mezclas de los mismos;

el diácido cicloalifático saturado se selecciona del grupo que consiste en ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico o su anhídrido, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico y mezclas de los mismos;

10 los diácidos aromáticos se seleccionan del grupo que consisten en ácido ftálico, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, ácido 2,7-naftaleno dicarboxílico y mezclas de los mismos;

y en donde:

el diol alifático se selecciona del grupo que consiste en
15 etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentil glicol, hidroxipivalato de neopentil glicol y mezclas de los mismos;

el diol cicloalifático se selecciona del grupo que
20 consiste en 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-butanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, y mezclas de los mismos.

Incluso más preferentemente, el uno o más poliésteres saturados (A) es o son el producto de reacción de ácido tereftálico como el componente de ácido dicarboxílico, 1,4-butanodiol como el componente de diol alifático y una mezcla
25

de 3,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 4,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, y 5,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano como el componente de diol policíclico alifático.

5 Preferentemente, el uno o más poliésteres insaturados (B) son el producto de reacción de

un constituyente ácido que comprende desde 50 hasta 90 por ciento en mol, preferentemente desde 60 hasta 85 por ciento en mol de un ácido dicarboxílico aromático seleccionado del
10 grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico y mezclas de los mismos; desde 10 hasta 50 por ciento en mol, preferentemente desde 15 hasta 40 por ciento en mol de uno o más diácidos insaturados o el anhídrido del mismo; y desde 0 hasta 30 por ciento en mol, preferentemente desde 0 hasta 20
15 por ciento en mol de uno o más diácidos alifáticos saturados, cicloalifáticos saturados o aromáticos o sus anhídridos, y

un constituyente de glicol, que comprende desde 5 hasta 30 por ciento en mol, preferentemente desde 10 hasta 25 por ciento en mol de uno o más dioles alifáticos y/o
20 cicloalifáticos, y desde 70 hasta 95 por ciento en mol, preferentemente desde 75 hasta 90 por ciento en mol de uno o más dioles policíclicos alifáticos,

el uno o más poliésteres insaturados (B) tienen un peso molecular promedio en peso de al menos 15,000 g/mol, medido
25 por cromatografía de permeación en gel usando tetrahidrofurano

como solvente, y una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría de barrido diferencial, de acuerdo con DIN EN 61006, método A, de al menos 60 °C, y un peso equivalente de insaturados de entre 300 y 6,000 g/equivalente.

5 Más preferentemente, el uno o más poliésteres insaturados (B) son el producto de reacción de

un constituyente ácido que comprende desde 50 hasta 90 por ciento en mol, preferentemente desde 60 hasta 85 por ciento en mol de un ácido dicarboxílico aromático seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico y 10 mezclas de los mismos; desde 10 hasta 50 por ciento en mol, preferentemente desde 15 hasta 40 por ciento en mol de uno o más diácidos insaturados o el anhídrido del mismo; y desde 0 hasta 30 por ciento en mol, preferentemente desde 0 hasta 20 15 por ciento en mol de uno o más diácidos alifáticos saturados, cicloalifáticos saturados o aromáticos o sus anhídridos, y

un constituyente de glicol, que comprende desde 5 hasta 30 por ciento en mol, preferentemente desde 10 hasta 25 por ciento en mol de uno o más dioles alifáticos y/o 20 cicloalifáticos, y desde 70 hasta 95 por ciento en mol, preferentemente desde 75 hasta 90 por ciento en mol de uno o más dioles policíclicos alifáticos;

en donde:

el diácido alifático saturado se selecciona del grupo que 25 consiste en ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico,

ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, y mezclas de los mismos;

el diácido cicloalifático saturado se selecciona del grupo que consiste en ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico o su
5 anhídrido, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico y mezclas de los mismos;

los diácidos aromáticos se seleccionan del grupo que consisten en ácido ftálico, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, ácido 2,7-naftaleno dicarboxílico y mezclas de los mismos;

10 los diácidos o anhídridos insaturados se seleccionan del grupo que consiste en ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido tetrahidroftálico, ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico (también conocido como ácido nádico), ácido metilnádico, o sus
15 anhídridos, y mezclas de los mismos;

y en donde:

el diol alifático se selecciona del grupo que consiste en etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol,
20 neopentil glicol, hidroxipivalato de neopentil glicol y mezclas de los mismos;

el diol cicloalifático se selecciona del grupo que consiste en 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-butanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, y mezclas de los mismos.

25 Incluso más preferentemente, el uno o más poliésteres

insaturados (B) es o son el producto de reacción de ácido tereftálico como el componente de ácido dicarboxílico, anhídrido maleico y/o ácido fumárico como el componente de ácido dicarboxílico insaturado, 1,4-butanodiol como el
5 componente de diol alifático y una mezcla de 3,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 4,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, y 5,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano como el componente de diol policíclico alifático.

10 Opcionalmente, el ácido tereftálico y/o el ácido isoftálico del uno o más poliésteres (A) y/o del uno o más poliésteres (B) pueden ser totalmente o parcialmente reemplazados por ácido 2,5-furandicarboxílico, en donde el reemplazo parcial debe entenderse como un reemplazo desde 5
15 hasta 95 por ciento en mol de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico por desde 95 hasta 5 por ciento en mol de ácido 2,5-furandicarboxílico.

Tanto el uno o más poliésteres (A) como el uno o más poliésteres insaturados (B) tienen un peso molecular promedio
20 en peso (Mw) de al menos 15,000 g/mol, medido por cromatografía de permeación en gel usando tetrahidrofurano como solvente y, preferentemente, una polidispersidad (DPI = Mw/Mn) de al menos 2.

Preferentemente, tanto el uno o más poliésteres (A) como
25 el uno o más poliésteres insaturados (B) tienen un peso

molecular promedio en peso (M_w) de entre 15,000 y 50,000 g/mol, más preferentemente entre 20,000 y 50,000 g/mol, incluso más preferentemente entre 20,000 y 45,000 g/mol, todavía incluso más preferentemente entre 25,000 y 45,000 g/mol, todavía
5 incluso más preferentemente entre 25,000 y 40,000 g/mol, con mayor preferencia entre 25,000 y 35,000 g/mol, y, preferentemente, una polidispersidad ($DPI = M_w/M_n$) entre 2 y 6, más preferentemente entre 2 y 5.5, incluso más preferentemente entre 2 y 5.3.

10 Tanto el uno o más poliésteres (A) y el uno o más poliésteres insaturados (B) tienen una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría de barrido diferencial, de acuerdo con DIN EN 61006, método A, de al menos 60 °C, preferentemente al menos 70 °C, más preferentemente
15 entre 80 y 130 °C, incluso más preferentemente entre 90 y 120 °C, con mayor preferencia entre 95 y 120 °C, en donde cada uno del uno o más de (A) y el uno o más de (B) responden a estos intervalos de temperatura de transición vítrea o en donde la mezcla del uno o más de (A) y del uno o más de (B) responden a
20 estos intervalos de temperatura de transición vítrea.

Preferentemente, el uno o más poliésteres saturados (A) y el uno o más poliésteres insaturados (B) tienen una viscosidad intrínseca en cloroformo, de acuerdo con DIN 51562 T1, de entre 10 y 50 ml/g, preferentemente entre 15 y 45 ml/g, más
25 preferentemente entre 20 y 40 ml/g; en donde cada uno del uno

o más de (A) y el uno o más de (B) tienen estos intervalos de viscosidad intrínseca, o en donde la mezcla del uno o más de (A) y el uno o más de (B) tiene estos intervalos de viscosidad intrínseca.

5 El uno o más poliésteres insaturados (B) tienen además un peso equivalente de insaturados de entre 300 y 6,000 g/equivalente, preferentemente entre 500 y 4,000 g/equivalente, más preferentemente entre 500 y 2,000 g/equivalente, con mayor preferencia entre 700 y 1,600
10 g/equivalente.

El uno o más poliésteres saturados (A) y/o el uno o más poliésteres insaturados (B) son preparados en un proceso de condensación de un solo paso o de pasos múltiples que comprende:

15 añadir el uno o más ácidos dicarboxílicos a 5 a 15 % de exceso estequiométrico de uno o más dioles, y
realizar la reacción, en presencia de un solvente hidrocarbonado azeotrópico y un catalizador de esterificación, bajo purga de nitrógeno a una temperatura de al menos 170 °C
20 hasta 250 °C, usando destilación a reflujo, hasta obtener un valor de ácido menor que 5 mg de KOH/g.

Preferentemente, el uno o más poliésteres (A) son preparados en un proceso de una sola etapa, en donde un exceso estequiométrico de uno o más dioles, uno o más diácidos, junto
25 con un solvente hidrocarbonado azeotrópico y un catalizador de

esterificación reaccionan a una temperatura de entre 225 y 250 °C hasta un valor de ácido menor que 5 mg de KOH, preferentemente menor que 4 mg de KOH/g, más preferentemente menor que 3 mg de KOH/g. Opcionalmente, para el caso particular en donde el peso molecular pretendido no es obtenido, se añaden pequeñas cantidades de ácido alifático saturado y/o ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o sus anhídridos después de lo cual la condensación continúa hasta que se obtiene un número de ácido menor que 5 mg de KOH/g, preferentemente menor que 4 mg de KOH/g, más preferentemente menor que 3 mg de KOH/g.

Preferentemente, el uno o más poliésteres insaturados (B) es o son preparados en un proceso de dos etapas, en donde un exceso estequiométrico de uno o más dioles, uno o más diácidos, junto con un solvente de hidrocarburo azeotrópico y un catalizador de esterificación reaccionan a una temperatura de entre 225 y 250 °C hasta un valor de ácido menor que 5 mg de KOH, preferentemente menor que 4 mg de KOH/g, más preferentemente menor que 3 mg de KOH/g. A continuación la mezcla de reacción es enfriada hasta una temperatura de entre 170 y 190 °C después de lo cual se añaden uno o más ácidos dicarboxílicos alfa, beta insaturados, o sus anhídridos, y/o uno o más ácidos dicarboxílicos que comprenden una doble ligadura etilénicamente insaturada aislada, o sus anhídridos, después de lo cual la condensación continúa a una temperatura de entre 170 y 190 °C hasta que se obtiene un número de ácido

menor que 5 mg de KOH/g, preferentemente menor que 4 mg de KOH/g, más preferentemente menor que 3 mg de KOH/g.

Ejemplos de un catalizador de esterificación que se usa son derivados de estaño, tales como dilaurato de dibutilestaño, 5 óxido de dibutilestaño, óxido de monobutilestaño o trioctanoato de n-butilestaño, o derivados de titanio, tales como tetrabutoxititanio (también conocido como titanato de tetrabutilo, titanato de butilo, o butóxido de titanio). Los catalizadores preferidos para la preparación de poliésteres de 10 la presente invención son derivados de estaño.

Pueden añadirse desde 0 hasta 1 % de derivados fenólicos, tal como IRGANOX® 1010 (BASF), solos o en una mezcla con varios estabilizadores, tales como aquellos del tipo fosfito, tal como fosfito de trialquilo (WESTON™), a la mezcla de esterificación 15 en cualquier paso de la reacción, es decir, al principio, durante o al final de la poliesterificación.

El uno o más poliésteres saturados (A) y el uno o más poliésteres insaturados (B) son diluidos preferentemente con solventes apropiados para obtener la viscosidad deseada para 20 su aplicación como recubrimiento líquido.

Los solventes orgánicos adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, alcoholes minerales, queroseno, nafta para fabricantes de barnices y pintores de alto punto de inflamación, y similares); hidrocarburos aromáticos (por 25 ejemplo, tolueno, xileno, nafta solvente 100, 150, 200 y

similares); alcoholes (por ejemplo, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y similares); cetonas (por ejemplo, acetona, 2-butanona, ciclohexanona, metil aril cetonas, etil aril cetonas, metil isoamil cetonas, y
5 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);
10 ésteres de glicol (por ejemplo, acetato de butilglicol, acetato de metoxipropilo y similares); y mezclas de los mismos.

Los solventes orgánicos preferidos incluyen hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, ésteres de glicol, y mezclas de los mismos.

15 A la mezcla que comprende uno o más poliésteres saturados (A) y uno o más poliésteres insaturados (B), se añaden uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en portadores, polímeros adicionales, emulsionantes, pigmentos, polvos o pasta de metal, rellenos, adyuvantes antimigración,
20 antimicrobianos, diluyentes, lubricantes, coalescentes, agentes humectantes, biocidas, plastificantes, reticulantes, catalizadores de reticulación, agentes antiespumantes, colorantes, ceras, antioxidantes, agentes anticorrosión, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos,
25 dispersantes, promotores de adhesión, estabilizadores de UV y

agentes secuestrantes, con el objeto de obtener la formulación de recubrimiento.

Opcionalmente la formulación de recubrimiento de la presente invención comprende uno o más reticulantes
5 adicionales. Puede usarse cualquier reticulante adecuado o combinación de reticulantes. Por ejemplo, se pueden usar reticulantes fenólicos (por ejemplo, fenoplastos), reticulantes amino (por ejemplo, aminoplastos), reticulantes de isocianato bloqueados, reticulantes epoxi funcionales, y
10 combinaciones de los mismos. Los reticulantes preferidos están al menos sustancialmente libres, más preferentemente completamente libres, de bisfenol A ligado y éteres de glicidilo aromáticos.

Cuando se usan reticulantes adicionales en la formulación
15 de recubrimiento de la presente invención, preferentemente se usan reticulantes fenólicos.

Ejemplos de reticulantes fenólicos adecuados incluyen los productos de reacción de aldehídos con fenoles. El formaldehído y el acetaldehído son aldehídos preferidos. Ejemplos no
20 limitantes de fenoles adecuados que pueden emplearse incluyen fenol, cresol, p-fenilfenol, p-ter-butilfenol, p-ter-amilfenol, ciclopentilfenol, ácido cresílico y combinaciones de los mismos.

Cuando están presentes, la concentración de uno o más
25 reticulantes opcionales en la formulación de recubrimiento

puede variar dependiendo del resultado deseado. Por ejemplo, en algunas modalidades, la composición de recubrimiento puede comprender desde 0.01 hasta 50 % en peso, preferentemente desde 5 hasta 50 % en peso, más preferentemente desde 10 hasta 40 % en peso, más preferentemente desde 15 hasta 30 % en peso de uno o más reticulantes, con base en el peso total de uno o más poliésteres saturados (A), uno o más poliésteres insaturados (B) y uno o más reticulantes.

Para el caso opcional particular en donde se usan reticulantes adicionales, la composición de recubrimiento preferentemente comprende:

entre 35 y 50 % en peso de una mezcla que comprende

- entre 50 y 95 % en peso de uno o más poliésteres saturados (A) y uno o más poliésteres insaturados (B), y
 - entre 5 y 50 % en peso de uno o más reticulantes, y
- entre 50 y 65 % en peso de uno o más solventes orgánicos.

Preferentemente, el uso de reticulantes adicionales se omite completamente (es decir, la formulación de recubrimiento de la presente invención comprende 0.0 % de reticulante).

Opcionalmente se añade un catalizador reticulante.

Los catalizadores reticulantes adecuados son peróxidos, hidroperóxidos, perésteres, catalizadores metálicos, ácidos fuertes, compuestos de amonio terciario y cuaternario, compuestos de fósforo, compuestos que contienen azufre, y combinaciones de los mismos. Más particularmente, se añade

opcionalmente un catalizador metálico.

Los catalizadores metálicos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en aluminio (Al), antimonio (Sb), bario (Ba), bismuto (Bi), calcio (Ca), cerio (Ce), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), iridio (Ir), hierro (Fe), plomo (Pb), lantano (La), litio (Li), manganeso (Mn), neodimio (Nd), níquel (Ni), rodio (Rh), rutenio (Ru), paladio (Pd), potasio (K), osmio (Os), platino (Pt), sodio (Na), estroncio (Sr), estaño (Sn), titanio (Ti), vanadio (V), itrio (Y), zinc (Zn) y zirconio (Zr), y sales o complejos de los mismos, preferentemente, los catalizadores metálicos adecuados son titanio, hierro o manganeso, más preferentemente, hierro o manganeso (o sales o complejos de los mismos). En la presente descripción, el término "catalizador metálico" se refiere a un "catalizador metálico de reticulación".

Si se usa, un catalizador reticulante está preferentemente presente en una cantidad de entre 0.01 y 3 % en peso, más preferentemente en una cantidad de entre 0.1 y 1.0 % en peso con base en el peso de materiales no volátiles en la composición de recubrimiento.

Más preferentemente, en la formulación de recubrimiento de la presente invención la adición de catalizadores reticulantes se omite completamente (es decir, la formulación de recubrimiento de la presente invención comprende 0.0 % de catalizadores reticulantes).

De conformidad con una modalidad, cuando el uno o más poliésteres insaturados comprende porciones de éster alfa, beta insaturadas, preferentemente obtenidas de la esterificación de anhídrido maleico y/o ácido fumárico, la cantidad de catalizador metálico es baja, preferentemente menor que 0.1 % en peso, más preferentemente menor que 0.001 % en peso con base en el peso de material no volátil en la composición de recubrimiento. Más preferentemente no se añade ningún catalizador metálico (es decir, la formulación de recubrimiento de la presente invención comprende 0.0 % de catalizador metálico).

Adicionalmente, se pueden añadir compuestos organometálicos y/o organometaloides a la composición de recubrimiento como un promotor de adhesión, en una cantidad de hasta 1.5 % en peso, preferentemente de hasta 1.2 % en peso, más preferentemente de hasta 0.9 % en peso, con base en el peso de material no volátil en la composición de recubrimiento.

Los compuestos promotores de adhesión adecuados se seleccionan del grupo que consiste en titanatos, zirconatos, silanos, y mezclas de los mismos.

Preferentemente, los titanatos se seleccionan del grupo que consiste en titanatos de tetraalquilo; más preferentemente, el titanato de tetraalquilo es titanato de tetrabutilo.

Preferentemente, los zirconatos se seleccionan del grupo que consiste en zirconatos de tetraalquilo; más

preferentemente, el zirconato de tetraalquilo es zirconato de tetrabutilo.

Preferentemente, los silanos se seleccionan del grupo que consiste en di o tri-alcoxisilanos funcionalizados; más
5 preferentemente el di o tri-alcoxisilano funcionalizado es di o tri-metoxisilano que comprende un grupo funcional acrilato, amino o epoxi, tal como, por ejemplo, metacriloxipropilmetil dimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, (2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-
10 glicidoxipropiltrimetoxisilano.

Preferentemente, la composición de recubrimiento comprende al menos 0.05 % en peso, más preferentemente al menos 0.1 % en peso, de promotor de adhesión, con base en el peso del material no volátil en la composición de recubrimiento.
15 Más preferentemente, la composición de recubrimiento comprende entre 0.05 % y 1.5 % en peso, incluso más preferentemente entre 0.1 % y 1.5 % en peso, más preferentemente entre 0.1 % y 1.2 % en peso de un promotor de adhesión, con base en el peso del material no volátil en la composición de recubrimiento.

20 Preferentemente, la composición de recubrimiento comprende entre 0.05 % y 1.5 % en peso, incluso más preferentemente entre 0.1 % y 1.5 % en peso, más preferentemente entre 0.1 % y 1.2 % en peso de titanato de tetraalquilo; más preferentemente titanato de tetrabutilo, con
25 base en el peso del material no volátil en la composición de

recubrimiento.

De conformidad con otra modalidad, cuando el uno o más poliésteres insaturados comprenden una doble ligadura etilénicamente insaturada aislada, preferentemente obtenida a partir de la esterificación de diácidos insaturados o su anhídrido que comprende una doble ligadura etilénicamente saturada aislada tal como ácido tetrahidroftálico, ácido nádic, o ácido metilnádico, o el anhídrido del mismo, preferentemente el catalizador metálico está presente, más preferentemente hierro o manganeso (o sus sales o complejos), en una cantidad de al menos 0.01 %, más preferentemente entre 0.01 y 3 % en peso, con mayor preferencia en una cantidad de entre 0.1 y 1.0 % en peso con base en el peso del material no volátil en la composición de recubrimiento.

Preferentemente, la composición de recubrimiento de la presente invención comprende menos de 10,000 ppm, más preferentemente menos de 5,000 ppm, incluso más preferentemente menos de 1,000 ppm, incluso más preferentemente menos de 500 ppm, todavía incluso más preferentemente menos de 100 ppm, o incluso menos de 50 ppm, con mayor preferencia menos de 20 ppm de constituyentes seleccionados del grupo que consiste en bisfenol A (NI) (es decir, bisfenol A no añadido intencionalmente), formaldehído, isocianatos, y mezclas de los mismos.

La composición de recubrimiento de la invención puede

aplicarse a un sustrato usando cualquier procedimiento adecuado tal como recubrimiento de espray, recubrimiento con rodillos, recubrimiento de bobinas, recubrimiento de cortina, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por sumersión,
5 recubrimiento por deposición electrostática y similares, así como otros tipos de recubrimiento predosificado. En una modalidad, cuando el recubrimiento se usa para recubrir láminas o bobinas metálicas, el recubrimiento puede aplicarse por medio de recubrimiento con rodillos.

10 En la presente invención, el término "lata" se refiere a varios tipos de latas, tales como latas de dos piezas, latas de tres piezas o latas de monobloque.

La composición de recubrimiento de la presente invención puede aplicarse a una amplia variedad de sustratos,
15 seleccionados del grupo que consiste en metal, vidrio, polímeros (tales como poliimida-amida, polietercetona, polietersulfona, polifenilsulfona o polibencimidazol), composiciones, concreto, cerámica y madera artificial (tales como tablero de fibra de densidad media o tablero de fibra de
20 alta densidad, tablero de partículas o tablero de hebras orientadas), siempre y cuando estos sustratos resistan las condiciones del ciclo de horneado.

La composición de recubrimiento de la presente invención puede aplicarse sobre al menos un lado del sustrato,
25 preferentemente sobre dos lados del sustrato.

Preferentemente, el sustrato es un sustrato metálico, más preferentemente una placa de estaño, un acero libre de estaño, o un sustrato de aluminio.

Preferentemente, las formulaciones de recubrimiento son
5 aplicadas a un espesor tal que el recubrimiento resultante, después de curarse, tiene un espesor de película seca menor que 60 μm , preferentemente menor que 30 μm , más preferentemente entre 3 y 20 μm , incluso más preferentemente entre 5 y 15 μm , con mayor preferencia entre 8 y 12 μm .

10 La evaporación del solvente y el curado del recubrimiento se pueden realizar en un horno de convección con ventilación de aire a una temperatura de al menos 150 °C, preferentemente de entre 150 a 250 °C, más preferentemente entre 170 y 230 °C, incluso más preferentemente entre 180 y 220 °C, con mayor
15 preferencia entre 190 y 210 °C, por un periodo de al menos 20 segundos, preferentemente desde 1 hasta 25 minutos, más preferentemente desde 2 hasta 22 minutos, incluso más preferentemente desde 5 hasta 20 minutos, todavía incluso más preferentemente desde 8 hasta 18 minutos, con mayor preferencia
20 desde 10 hasta 15 minutos.

Alternativamente, el recubrimiento puede curarse por irradiación infrarroja, tal como infrarrojo corto o medio, o por inducción o por cualquier combinación de los mismos. En la modalidad en donde se usan sistemas infrarrojos o de inducción,
25 el ciclo de horneado está dentro del intervalo de entre 2 y

160 segundos, dependiendo del sistema de calentamiento o de la combinación de sistemas de calentamiento.

La búsqueda de una combinación adecuada de temperatura de horneado está dentro de la práctica de aquellos con experiencia
5 en la técnica.

Las formulaciones de recubrimiento de conformidad con la presente invención se usan preferentemente en aplicaciones de recubrimiento de bobinas que comprenden los pasos de

desenrollar una bobina de un sustrato metálico;
10 aplicar la formulación de recubrimiento de la presente invención sobre al menos un lado del sustrato metálico desenrollado, a un espesor de recubrimiento apropiado;

hornear la formulación de recubrimiento aplicada por medio de sistemas de calentamiento adecuados para formar el sustrato
15 metálico recubierto con la capa de recubrimiento reticulado; y volver a enrollar el sustrato metálico para formar una bobina de sustrato metálico que comprende la capa de recubrimiento reticulado.

Antes de la aplicación del recubrimiento, el sustrato
20 metálico es preferentemente pretratado y/o imprimado. En una modalidad, la bobina del sustrato metálico, tal como la proporciona el proveedor, es pretratada y/o imprimada.

Las formulaciones de recubrimiento de conformidad con la presente invención se usan preferentemente en envases metálicos
25 (ligeros), más particularmente en aplicaciones de

recubrimiento de latas que comprenden los pasos de:

desenrollar la bobina de sustrato metálico recubierto, recubierto con la formulación de recubrimiento curada de la presente invención;

5 cortar un cuerpo de lata y extremos de lata a la forma deseada para producir una lata de tres piezas; o

estampar una pieza metálica para formar un cuerpo de lata y cortar el extremo de lata a la forma deseada para producir una lata de dos piezas;

10 ensamblar el cuerpo de lata y los extremos de lata.

Preferentemente, la superficie exterior de las latas comprende una o más impresiones.

Preferentemente, las latas están dirigidas a aplicaciones de alimentos y bebidas.

15 Cuando se usa en aplicaciones de recubrimiento de bobinas o latas, el interior y/o el exterior de las bobinas o las latas se pueden recubrir con la composición de recubrimiento de la presente invención.

Preferentemente, el interior y el exterior de las bobinas
20 o las latas son recubiertas con la composición de recubrimiento de la presente invención.

Mediante el uso de composiciones de recubrimiento de la presente invención, los recubrimientos se obtienen con un buen rendimiento del recubrimiento, más particularmente con una
25 resistencia a solventes mejorada (en comparación con el uso,

hasta ahora, de las composiciones de recubrimiento descritas en la técnica anterior), sin perder su flexibilidad. De hecho, mediante el uso de las composiciones de recubrimiento de la presente invención, los recubrimientos obtenidos tienen buena
5 resistencia de esterilización, flexibilidad y adhesión del sustrato después de la esterilización, más específicamente cuando la composición de recubrimiento de la presente invención se aplica a sustratos metálicos tales como bobinas y latas. Además, las composiciones de recubrimiento preferidas de la
10 presente invención no comprenden un reticulante adicional ni un catalizador reticulante, y son BPA-NI (bisfenol A no añadido intencionalmente, también denotado a lo largo de la presente descripción como bisfenol A (NI) o bisfenol A no añadido intencionalmente) y libre de formaldehído.

15 **Ejemplos.**

Los siguientes ejemplos ilustrativos simplemente tienen la intención de ejemplificar la presente invención pero no pretenden limitar o de otra manera definir el alcance de la presente invención.

20 **Ejemplo 1: Síntesis de un poliéster saturado (A)**

Un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 1 litro equipado con un agitador, un condensador de reflujo con separador de agua, una entrada de nitrógeno y un termosensor se cargó con 353 g de una mezcla de los compuestos isómeros de 3,8-
25 bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 4,8-

bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano y 5,8-bis-(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano (la mezcla se denota como TCD-diol), 27 g de 1,4-butanodiol, 332 g de ácido tereftálico, 22 g de nafta solvente 150/180 y 0.6 g de óxido de monobutilestaño bajo purga de nitrógeno.

La mezcla se calentó bajo un flujo continuo de nitrógeno, bajo agitación, en 90 minutos a 180 °C. La temperatura se mantuvo a 180 °C durante 30 minutos. Seguidamente, la temperatura se aumentó hasta 240 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/h y se estableció la destilación a reflujo mediante la adición de nafta solvente 150/180, mientras el agua de reacción continuó separándose.

La destilación a reflujo se mantuvo durante aproximadamente 3 horas hasta que se recolectó un destilado de agua de 70 g y se midió una viscosidad dinámica, a 23 °C, para una muestra diluida a 40 % de sólidos con nafta solvente 150/180, de entre 900 y 1,000 mPa.s. La temperatura se redujo después a 180 °C y la destilación a reflujo se ajustó nuevamente mediante la adición de nafta 150/180 en pequeñas porciones.

Se dejó continuar la destilación a reflujo por aproximadamente 6 horas hasta que se recolectó un destilado de agua de 3.5 g y se midió un valor de ácido menor que 4 mg de KOH/g y una viscosidad dinámica, a 23 °C, para una muestra diluida al 40 % de sólidos con nafta solvente 150/180, de entre 3200 y 3800 mPa.s.

La mezcla de reacción se enfrió hasta 145 °C y se diluyó con nafta solvente 150/180 en pequeñas porciones bajo una buena agitación, para obtener una viscosidad dinámica objetivo, a 23 °C, menor que 5000 mPa.s.

5 El poliéster saturado se caracterizó por un contenido de materia no volátil, de acuerdo con DIN 55671 (método del papel aluminio), 180 °C, 10 min., de 39.9 %; un valor de ácido de acuerdo con DIN EN ISO 2114 de 1.5 mg de KOH/g; una viscosidad dinámica, de acuerdo con DIN EN ISO 3219, a 23 °C y a una
10 velocidad de corte de 10.1/s, de 4,610 mPa.s (Anton Paar, Physica MCR1), un peso molecular promedio en número y un peso molecular promedio en peso, medido por cromatografía de permeación en gel en tetrahidrofurano de 8,826 g/mol and 34,260 g/mol, respectivamente; una temperatura de transición vítrea,
15 medida por calorimetría de barrido diferencial, de acuerdo con DIN EN 61006 (método A) de 109 °C.

Ejemplo 2: Síntesis de un poliéster insaturado (B)

Un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 1 litro equipado con un agitador, un condensador de reflujo con separador de
20 agua, una entrada de nitrógeno y un termosensor se cargó con 353 g de una mezcla de los compuestos isómeros de 3,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 4,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano y 5,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano (TCD-diol), 27 g
25 de 1,4-butanodiol, 266 g de ácido tereftálico, 18 g de nafta

solvente 150/180 y 0.6 g de óxido de monobutilestaño bajo purga de nitrógeno.

La mezcla se calentó bajo un flujo continuo de nitrógeno, bajo agitación, en 90 minutos a 180 °C. La temperatura se mantuvo a 180 °C durante 30 minutos. Seguidamente, la temperatura se aumentó hasta 240 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/h y se estableció la destilación a reflujo mediante la adición de nafta solvente 150/180, mientras el agua de reacción continuó separándose.

Se dejó continuar la destilación a reflujo por aproximadamente 5 horas hasta que se recolectó un destilado de agua de 58 g y se midió un valor de ácido menor que 4 mg de KOH/g.

La mezcla de reacción se enfrió hasta 170 °C y se añadieron 39 g de anhídrido maleico y 0.7 g de butilhidroxitolueno bajo agitación.

La temperatura se aumentó hasta 180 °C y se estableció de nuevo la destilación a reflujo mediante la adición de más solvente nafta 150/180. Se dejó continuar la destilación a reflujo por aproximadamente 8 horas hasta que se recolectó un destilado de agua de 8 g y se midió un valor de ácido menor que 4 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se enfrió hasta 145 °C y se diluyó con nafta solvente 150/180 en pequeñas porciones bajo una buena agitación, para obtener una viscosidad dinámica objetivo, a 23 °C, menor que 5,000 mPa.s.

El poliéster insaturado se caracterizó por un contenido de materia no volátil, de acuerdo con DIN 55671 (método del papel aluminio), 180 °C, 10 min., de 44.7 %; un valor de ácido de acuerdo con DIN EN ISO 2114 de 3.4 mg de KOH/g; una
5 viscosidad dinámica, de acuerdo con DIN EN ISO 3219, a 23 °C y a una velocidad de corte de 10.1/s, de 4,702 mPa.s; una viscosidad intrínseca, de acuerdo con DIN 51562 T1-3 con cloroformo como solvente, de 31.9 ml/g; un peso molecular promedio en número y un peso molecular promedio en peso, medido
10 por cromatografía de permeación en gel en tetrahidrofurano de 7,792 g/mol and 34,080 g/mol, respectivamente; una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría de barrido diferencial, de acuerdo con DIN EN 61006 (método A) de 105 °C, y un peso equivalente de insaturados de 1,547 g/equivalente.

15 En los ejemplos 2 a 6, el peso equivalente de insaturados se calcula dividiendo el peso del poliéster entre el número de mol de diácidos etilénicamente insaturados presentes en la mezcla de reacción inicial, siendo el peso del poliéster la suma del peso de polioles, poliácidos y diácidos etilénicamente
20 insaturados, menos el peso del agua formada durante la policondensación.

Ejemplos 3 a 5: Síntesis de poliésteres insaturados (B)

Se prepararon poliésteres insaturados (B) de los ejemplos 3, 4 y 5 (tabla 1) de acuerdo con el método del ejemplo 2.

25 En el ejemplo 3, se utilizó anhídrido tetrahidroftálico

en lugar de anhídrido maleico (como se indica en la tabla 1) para preparar y evaluar adicionalmente una formulación de recubrimiento en ausencia del poliéster saturado (A) del ejemplo 1, como uno de los ejemplos comparativos mostrados más adelante en la tabla 8.

El ejemplo 4a de la tabla 1 corresponde a la síntesis de un poliéster insaturado (B) con un catalizador de esterificación alternativo (es decir, usando titanato de tetrabutilo como catalizador de esterificación en el ejemplo 4a versus el óxido de monobutilestano usado como catalizador de esterificación en el ejemplo 3, 4 y 5), y se preparó de la siguiente manera:

Un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 1 litro equipado con un agitador, un condensador de reflujo con separador de agua, una entrada de nitrógeno y un termosensor se cargó con 353 g de una mezcla de los compuestos isómeros de 3,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 4,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano y 5,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano (TCD-diol), 27 g de 1,4-butanodiol, 232 g de ácido tereftálico, 18 g de nafta solvente 150/180 y 2.4 g de titanato de tetrabutilo bajo purga de nitrógeno.

La mezcla se calentó bajo un flujo continuo de nitrógeno, bajo agitación, en un periodo de tiempo de 90 minutos a 180 °C. La temperatura se mantuvo a 180 °C durante 30 minutos.

Seguidamente, la temperatura se aumentó hasta 240 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/h y se estableció la destilación a reflujo mediante la adición de nafta solvente 150/180, mientras el agua de reacción continuó separándose.

5 Se dejó continuar la destilación a reflujo por aproximadamente 5 horas hasta que se recolectó un destilado de agua de 50 g y se midió un valor de ácido menor que 4 mg de KOH/g.

10 La mezcla de reacción se enfrió hasta 140 °C y se añadieron 59 g de anhídrido maleico y 0.7 g de butilhidroxitolueno bajo agitación.

15 La temperatura se aumentó hasta 175 °C y se estableció de nuevo la destilación a reflujo mediante la adición de más solvente nafta 150/180. Se dejó continuar la destilación a reflujo por 8 horas hasta que se recolectó un destilado de agua de 11 g y se midió un valor de ácido menor que 4 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se enfrió hasta 145 °C y se diluyó con nafta solvente 150/180 en pequeñas porciones bajo una buena agitación, para obtener una viscosidad dinámica objetivo, a 23 °C, menor que 5,000 mPa.s.

20 El poliéster insaturado se caracterizó por un contenido de materia no volátil, de acuerdo con DIN 55671 (método del papel aluminio), 180 °C, 10 min., de 44.7 %; un valor de ácido, de acuerdo con DIN EN ISO 2114, de 2.7 mg de KOH/g; una viscosidad dinámica, de acuerdo con DIN EN ISO 3219, a 23 °C y

a una velocidad de corte de 10.1/s, de 2,509 mPa.s.; una viscosidad intrínseca, de acuerdo con DIN 51562 T1-3 con cloroformo como solvente, de 28.9 ml/g; un peso molecular promedio en número y un peso molecular promedio en peso, medido
 5 por cromatografía de permeación en gel en tetrahidrofurano de 7,066 g/mol and 28,550 g/mol, respectivamente; una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría de barrido diferencial, de acuerdo con DIN EN 61006 (método A) de 105 °C, y un peso equivalente de insaturados de 1,017 g/equivalente.

10 **Ejemplo 6: Síntesis de un poliéster insaturado (B)**

El poliéster insaturado (B) del ejemplo 6 de la tabla 1 se prepara de la siguiente manera:

Un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 1 litro equipado con un agitador, un condensador de reflujo con separador de
 15 agua, una entrada de nitrógeno y un termosensor se cargó con 176 g de una mezcla de los compuestos isómeros de 3,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 4,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano y 5,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano (TCD-diol), 131 g
 20 de isosorbida, 27 g de 1,4-butanodiol, 232 g de ácido tereftálico, 60 g de nafta solvente 150/180 y 0.6 g de óxido de monobutilestaño bajo purga de nitrógeno.

La mezcla se calentó bajo un flujo continuo de nitrógeno, bajo agitación, en un periodo de tiempo de 90 minutos a 180
 25 °C. La temperatura se mantuvo a 180 °C durante 30 minutos.

Seguidamente, la temperatura se aumentó hasta 240 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/h y se estableció la destilación a reflujo ajustando la cantidad de nafta solvente 150/180, mientras el agua de reacción continuó separándose.

5 Se dejó continuar la destilación a reflujo por 1 hora a 240 °C, después de lo cual se formó una mezcla de reacción de color café claro (es decir, ya sin la presencia de ácido tereftálico no disuelto).

10 La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta 170 °C, después se añadieron 59 g de anhídrido maleico y 0.7 g de butilhidroxitolueno bajo agitación.

15 La temperatura se aumentó hasta 180 °C y se estableció de nuevo la destilación a reflujo mediante la adición de solvente nafta 150/180. Se dejó continuar la destilación a reflujo por 7 horas a 180 °C y por 10 horas adicionales a 200 °C, después de lo cual se formaron 61 g de agua de reacción y el valor de ácido disminuyó hasta 1.5 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se enfrió hasta 120 °C y se diluyó con acetato de metoxipropilo en pequeñas porciones bajo una buena agitación, para obtener una viscosidad
20 dinámica objetivo, a 23 °C, menor que 5,000 mPa.s.

25 El poliéster insaturado se caracterizó por un contenido de materia no volátil, de acuerdo con DIN 55671 (método del papel aluminio), 180 °C, 10 min., de 42.0 %; un valor de ácido de acuerdo con DIN EN ISO 2114 de 1.5 mg de KOH/g; una viscosidad dinámica, de acuerdo con DIN EN ISO 3219, a 23 °C y

a una velocidad de corte de 10.1/s de 2,350 mPa.s.; una viscosidad intrínseca, de acuerdo con DIN 51562 T1-3 con cloroformo como solvente, de 20.2 ml/g; un peso molecular promedio en número y un peso molecular promedio en peso, medido por cromatografía de permeación en gel en tetrahidrofurano de 2,840 g/mol and 20,360 g/mol, respectivamente; una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría de barrido diferencial, de acuerdo con DIN EN 61006 (método A) de 96 °C, y un peso equivalente de insaturados de 942 g/equivalente.

Tabla 1

	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 4a	Ej. 5	Ej. 6
TCD-diol (g)	353	353	353	353	176
Isosorbida (g)					131
1,4-butanodiol (g)	27	27	27	27	27
ácido tereftálico (g)	266	232	232	199	232
anhídrido maleico (g)		59	59	78	59
anhídrido tetrahidroftálico (g)	61				
óxido de monobutilestaño	0.6	0.6		0.6	0.6
Titanato de tetrabutilo			4.8		
sólidos totales (g)	707.6	671.6	675.8	657.6	625.6
agua de reacción (g)	65	61	61	57	61
materia no volátil (%)	46.2	43	44.7	44.8	42
valor de ácido (mg de KOH/g)	2.9	1.1	2.7	2.1	1.5
viscosidad dinámica (mPa.s)	1,266	2,747	2,509	2,796	2350
viscosidad intrínseca (ml/g)	23.2	33.2	29.3	29.3	20.2
Mn / Mw	7,403/ 30,680	7,551/ 38,970	7,066/ 28,550	7,194/ 30,470	2,840/ 17,360
Tg (°C)	95	108	105	108	96
peso equivalente de insaturados (g/equivalente)	1,605	1,017	1,017	750	942

Ejemplo 7: Formulación de recubrimiento.

Se prepararon formulaciones de recubrimiento a partir de los poliésteres insaturados (B) de los ejemplos 2, 4, 4a, 5 y 6, en combinación con el poliéster saturado (A) del ejemplo 1

en relaciones entre 25:75 y 50:50 (B:A) (calculado en sólidos) y se diluyeron con nafta solvente 150/180 bajo agitación hasta un contenido de sólidos de 40 %; se añadió 0.3 % de Additol XW 6580 (agente de flujo y de humectación de sustrato, Allnex) y
5 se homogenizó por algunos minutos.

Para detalles adicionales sobre las varias formulaciones de recubrimiento preparadas, véanse abajo las tablas 2 a 7, así como las tablas 8 y 9.

Ejemplo 8: Aplicación del recubrimiento y evaluación.

10 Las formulaciones de recubrimiento, a 40 % de sólidos, se estiraron en barra sobre paneles de acero enchapados en estaño a un espesor de película en húmedo de 40 μm . Después de un tiempo de evaporación rápida de 5 minutos, los paneles recubiertos se secaron en horno a 200 °C por 12 min.,
15 obteniéndose un espesor de película seco de 10 +/- 2 μm .

Pruebas: Evaluación del recubrimiento de varias formulaciones de recubrimiento preparadas y aplicadas sobre paneles con base en las siguientes pruebas.

La prueba de corte cruzado, de acuerdo con DIN EN ISO 2409
20 se usa para probar la adhesión de recubrimientos secos sobre su sustrato por medio de una serie de cortes a través del recubrimiento. Dos series de cortes paralelos se cruzan entre sí en ángulo para obtener un patrón de 25 o 100 cuadros similares. El área rayada es evaluada usando una tabla de datos
25 después de un tratamiento corto con un cepillo rígido, o cinta

adhesiva para sustratos duros. La clasificación es de 0 a 5 en donde 0 corresponde a una situación en donde los bordes de los cortes son completamente lisos y en donde ninguno de los cuadros de la rejilla está desprendido.

5 La superficie, el flujo, la nivelación y los defectos del recubrimiento son evaluados visualmente y graduados en cinco escalas desde el mejor (0) hasta el peor (5).

El grado de "curado" o reticulación se mide como una resistencia a la acetona. Esta prueba se realiza como se describe en ASTM D5402. Se reporta el número de frotaciones
10 dobles (es decir, el número de movimientos hacia atrás y adelante hasta que el sustrato metálico es visible). Preferentemente, la resistencia al solvente de acetona es de al menos 30 frotaciones dobles.

15 La prueba de impacto se mide de acuerdo con ASTM 2794; los recubrimientos se evalúan a un impacto de 36.9 centímetros-kilogramo (32 pulgadas-libra). El daño al recubrimiento puede determinarse visualmente o con una amplificación pequeña. El recubrimiento orgánico bajo prueba se aplica a cuatro o más
20 paneles metálicos delgados adecuados. Después de que los recubrimientos se han curado estos son almacenados por 1 hora a 20 °C; a continuación se deja caer un peso estándar desde una altura estándar para deformar el recubrimiento y el sustrato. La mella es una intrusión (impacto directo, sobre el
25 lado del recubrimiento) o una extrusión (impacto inverso, sobre

el lado metálico).

Se realiza una prueba de flexión de cuña de acuerdo con ASTM D3281 usando un dispositivo de prueba de doblez por impacto Erichsen, Tipo 471; perno cónico de 5 mm de diámetro.

5 Las cuñas de prueba son formadas a partir de láminas de prueba metálicas rectangulares recubiertas (con medidas de 10 cm de longitud por 2 cm de ancho). Las cuñas de prueba son formadas a partir de las láminas recubiertas por doblez (es decir, flexión) de las láminas alrededor de un mandril de 5 mm de
10 diámetro. Para lograr esto, el mandril se coloca sobre las láminas recubiertas para que tenga una orientación paralela y equidistante a los bordes longitudinales de las láminas. Las cuñas de prueba resultantes tienen un diámetro de cuña de 5 mm y una longitud de 100 mm. Para evaluar las propiedades de
15 flexión de cuña de los recubrimientos, las cuñas de prueba se colocan a lo largo en un bloque metálico de un probador de flexión de cuña y se deja caer un peso de 1,800 +/- g sobre las cuñas de prueba desde una altura de 50 cm. Las cuñas de prueba deformadas se sumergen después en una solución de prueba
20 de sulfato de cobre ácido durante 5 minutos. La solución es preparada disolviendo 132 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 900 g de agua conteniendo 20 g de ácido clorhídrico concentrado. Los paneles son retirados de la solución, enjuagados con agua corriente, secados con paños, examinados bajo un microscopio y se miden
25 los milímetros de falla del recubrimiento a lo largo del eje

de deformación de las cuñas de prueba. Los datos son expresados como un porcentaje de flexión de cuña usando el siguiente cálculo: $100 \% \times [\text{longitud de cuña de } 100 \text{ mm}) - (\text{mm de falla})] / (\text{longitud de cuña de } 100 \text{ mm})$. El recubrimiento se considera
5 que satisface la prueba de flexión de cuña si presenta un porcentaje de flexión de cuña de 70 % o más.

Se lleva a cabo una prueba de acopado Erichsen de prueba de estirado profundo de acuerdo con DIN EN 1669, en donde el sustrato metálico que comprende el recubrimiento adquiere la
10 forma de una copa. En esta prueba el sustrato metálico se coloca sobre una superficie de troquel y se estira formando una copa por medio de un punzón de troquelado. Se forma una "caja de cuatro esquinas" asimétrica (40 x 40 mm) con cuatro ángulos diferentes en donde el primer radio es el más grande y
15 el cuarto radio es el más pequeño. La formación se realiza por medio de una etapa de estirado simple con una fuerza de estirado de 10 kN y una fuerza de sujeción de la lámina de 5 kN. La altura total de la caja es de 25 mm. Después del proceso de estirado se lleva a cabo una inspección visual de la superficie
20 recubierta para detectar defectos en la parte superior y el flanco y se calcula el porcentaje de destrucción para el flanco para la altura total de 25 mm. "0 %" significa que no se observa ninguna destrucción y que el recubrimiento sobre el flanco es todavía aceptable en toda la altura del flanco, mientras que
25 el porcentaje de destrucción está dado por $(Y / 25) \times 100 \%$

en donde Y mm es la altura del flanco hasta donde se observa la destrucción.

La resistencia a la formación de manchas blancuzcas mide la capacidad de un recubrimiento a resistir el ataque de varias soluciones. Cuando la película absorbe una solución, generalmente se enturbia o se observa blancuzca. La formación de manchas blancuzcas se midió visualmente usando una escala de 0 a 5 en donde un valor de "0" indica ninguna mancha blancuzca, y una calificación de "5" indica un blanqueo severo de la película.

Para detalles adicionales sobre la preparación de varias formulaciones de recubrimiento y resultados de evaluación correspondientes, véanse las tablas 2 a 9 siguientes.

Ejemplos 9 a 25: Formulaciones de recubrimientos y evaluación

Se prepararon formulaciones de recubrimiento con 75 % en peso del poliéster saturado del ejemplo 1 y 25 % en peso del poliéster insaturado del ejemplo 2 o del ejemplo 5, respectivamente (tabla 2). El catalizador metálico usado en el ejemplo 9 y en el ejemplo 11 es OCTA-SOLIGEN® Iron (Borchers GmbH).

Tabla 2

Formulación de recubrimiento						
	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
Ejemplo 1	25	25	25	25	25	25
Ejemplo 2	7.23	7.23				
Ejemplo 5			7.34	7.34		
Ejemplo 6					7.94	7.94

5	Catalizador metálico	0.14		0.14		0.14	
	ADDITOL® XW 6580	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
	Espesor de película seca (µm)	8	8	12	8	10	9
10	Evaluación del recubrimiento						
	Color de laca curada	ligera-mente amari-llenta	trans-parente	ligera-mente amari-llenta	trans-parente	ligera-mente amari-llenta	trans-paren-te
	Flujo	0	0	0	0	0	0
15	Corte cruzado	0	0	0	0	0	0
	Frotaciones dobles de acetona	69	45	>150	98	90	75
	Prueba de impacto (directo/ inverso)	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
20	Prueba de flexión de cuña	3	15	57	80	45	70
	Prueba de estirado profundo						
	Superficie superior	estrias					
25	Superficie del flanco	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
	Primer radio (%)	0	0	0	0	0	0
	Segundo radio (%)	0	0	0	0	0	0
	Tercer radio (%)	0	0	0	0	0	0
	Cuarto radio (%)	0	0	39	0	42	25

Los recubrimientos curados de los ejemplos 9 a 14 se sometieron a esterilización de 1 hora a una temperatura de 129 °C en agua desionizada después de haberse sometido a una prueba de estirado profundo (tabla 3).

5 **Tabla 3**

Esterilización en agua desionizada (1 h a 129 °C) después de la prueba de estirado profundo						
	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
Superficie superior	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
Superficie del flanco	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
Primer radio (%)	9	0	64	24	53	44
Segundo radio (%)	9	0	61	42	64	50
10 Tercer radio (%)	24	0	73	49	75	66
Cuarto radio (%)	46	0	73	58	95	80

Los recubrimientos curados de los ejemplos 9 a 14 se sometieron a esterilización de 1 hora a una temperatura de 129 °C en una solución de ácido láctico al 2 % en peso después de haberse sometido a una prueba de estirado profundo (tabla 4).

15 **Tabla 4**

Esterilización en solución de ácido láctico al 2 % (1 h a 129 °C) después de la prueba de estirado profundo						
	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
Superficie superior	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
Superficie del flanco	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
Primer radio (%)	0	0	88	0	78	15
20 Segundo radio (%)	39	0	91	58	86	72
Tercer radio (%)	58	0	91	64	92	86
Cuarto radio (%)	61	0	94	73	100	90

Los recubrimientos de los ejemplos 9 a 14 se aplicaron y curaron sobre un sustrato metálico plano y se evaluó el flujo, la formación de manchas blancuzcas y la adhesión (tabla 5).

Tabla 5

	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
Flujo	turbulento	turbulento	Ok	Ok	Ok	Ok
Formación de manchas blancuzcas	1	2	1	1	1	2
Corte cruzado	1	0	5	5	4	3

5

10

15

Los recubrimientos de los ejemplos 9 a 14, aplicados y curados sobre una superficie plana, se sometieron a esterilización de 90 minutos a una temperatura de 121 °C en una solución de cisteína al 0.05 % en peso y se evaluó el flujo, la formación de manchas blancuzcas y la adhesión. La solución de cisteína se preparó añadiendo 0.5 g de cisteína a 1 litro de solución amortiguadora de fosfatos preparada a partir de 3.56 g de KH_2PO_4 y 7.22 g de Na_2HPO_4 (tabla 6).

Tabla 6

	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
Flujo	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
Formación de manchas blancuzcas	2	1	1	3	2	3
Corte cruzado	0	0	4	2	5	4

20

25

Las formulaciones de recubrimientos que comprenden diferentes relaciones del poliéster saturado (A) del ejemplo 1 y los poliésteres insaturados (B) del ejemplo 2 y 5, respectivamente, están representadas en la tabla 7. En la misma tabla se reporta la evaluación de los recubrimientos.

Tabla 7

Formulación de recubrimientos				
	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18
Ejemplo 1	20	20	20	20
Ejemplo 2	9.34	17.35		
Ejemplo 5			9.49	17.62
Relación Ej. 1/Ej. 2	65/35	50/50		
Relación Ej. 1/Ej. 5			65/35	50/50
ADDITOL® XW 6580	0.11	0.11	0.11	0.11
Evaluación del recubrimiento				
Espesor de película seca (µm)	7	12	7	8
Color de laca curada	incolora	incolora	incolora	incolora
Flujo	0	0	0	0
Corte cruzado	0	0	0	0
Frotaciones dobles de acetona	3	5	16	101
Prueba de impacto (directo/inverso)	Ok	Ok	Ok	Ok
Prueba de flexión decuña	74	86	79	86
Prueba de estirado profundo				
Superficie superior	Ok	Ok	Ok	Ok
Superficie del flanco	Ok	Ok	Ok	Ok
Primer radio (%)	0	0	0	0
Segundo radio (%)	0	0	0	0
Tercer radio (%)	0	0	0	0
Cuarto radio (%)	0	0	0	0
	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18
Esterilización en solución de ácido láctico al 2 % (1 h a 129 °C) después de la prueba de estirado profundo				
Superficie superior	OK, mate	OK, mate	OK, mate	OK, mate
Superficie del flanco	OK, mate	OK, mate	OK, mate	OK, mate
Primer radio (%)	0	0	0	79
Segundo radio (%)	0	0	52	100
Tercer radio (%)	0	0	67	100
Cuarto radio (%)	0	atacado	76	100
Flujo, formación de manchas blancuzcas y adhesión después de esterilización en solución de ácido láctico al 2 % en peso (1 h a 129 °C)				
Flujo	Ok	Ok	Ok	Ok
Formación de manchas blancuzcas	4	3	2	2
Corte cruzado	0	0	5	5

Flujo, formación de manchas blancuzcas y adhesión después de una esterilización de 90 minutos a una temperatura de 121 °C en una solución de cisteína al 0.05 % en peso				
Flujo	Ok	Ok	Ok	Ok
Formación de manchas blancuzcas	2	3	2	2
Corte cruzado	0	0	1	2

5 Las formulaciones de recubrimientos que comprenden los poliésteres saturados (B) del ejemplo 2, 3 y 4, respectivamente, en ausencia del poliéster saturado (A) del ejemplo 1 (= ejemplo 19, ejemplo 20 y ejemplo 21, respectivamente) están representadas en la tabla 8.

10 En la misma tabla, están representadas las formulaciones de recubrimientos que comprenden el poliéster insaturado (B) del ejemplo 4 y el poliéster saturado (A) del ejemplo 1 a diferentes relaciones (= ejemplo 22 y ejemplo 23, respectivamente).

15 También, una formulación de recubrimiento que comprende el poliéster insaturado (B) del ejemplo 4a y el poliéster saturado (A) del ejemplo 1 (= ejemplo 22a) está representada en la tabla 8.

Adicionalmente, en la tabla 8 se muestra el ejemplo 22b
 20 en donde se añade titanato de tetrabutilo posteriormente a la formulación de pintura, como promotor de adhesión, comparado con el ejemplo 22a en donde el titanato de tetrabutilo se añadió como catalizador de esterificación en la síntesis del poliéster insaturado (B). En el ejemplo 22b se utilizó óxido
 25 de monobutilestaño como catalizador de esterificación en la

síntesis del poliéster insaturado (B).

En la misma tabla se reporta la evaluación de los recubrimientos. Las formulaciones de recubrimientos de los ejemplos 19 a 21 se presentan como ejemplos comparativos. El catalizador metálico usado en el ejemplo 20 es OCTA-SOLIGEN® Iron (Borchers GmbH).

Tabla 8

Formulación de recubrimientos							
	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 22a	Ej. 22b	Ej. 23
Ejemplo 1				20	20	20	20
Ejemplo 2	27.8						
Ejemplo 3		48.7					
Ejemplo 4			29.3	9.83		9.83	18.26
Ejemplo 4a					9.46		
Relación Ej.1/Ej.4				65/35		65/35	50/50
Relación Ej.1/Ej.4a					65/35		
ADDITOL® XW6580	0.11	0.15	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11
Titanato de butilo						0.11	
Catalizador metálico*		0.23					
Evaluación del recubrimiento							
Espesor de película seca (µm)	7	8	7	7	8	10	7
Color de laca curada	incolora	incolora	incolora	incolora	incolora	incolora	incolora
Flujo	1	1	0	0	0	0	0
Corte cruzado	0	0	0	0	0	0	0
Frotaciones dobles de acetona	6	6	>150	101	126	>150	117
Prueba de impacto (directo/inverso)	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
Prueba de flexión de cuña	0	0	82	77	89	89	85
Prueba de estirado profundo							
Superficie superior	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
Superficie del flanco	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok

	Primer radio (%)	0	0	0	0	0	0	0
	Segundo radio (%)	0	0	0	0	0	0	0
	Tercer radio (%)	0	0	24	0	0	0	0
	Cuarto radio (%)	0	0	46	0	0	0	0
Esterilización en solución de ácido láctico al 2 % (1 h a 129 °C) después de la prueba de estirado profundo								
5	Superficie superior	atacada	OK, descolorida	atacada	Ok, mate	Ok, mate	Ok, mate	Ok, mate
	Superficie del flanco	atacada	OK, descolorida	destruida	Ok, mate	Ok, mate	Ok, mate	Ok, mate
	Primer radio (%)	91	0	100	0	0	0	73
	Segundo radio (%)	94	0	100	36	32	0	76
	Tercer radio (%)	91	0	100	45	40	0	76
10	Cuarto radio (%)	97	0	100	55	52	20	79
Flujo, formación de manchas blancuzcas y adhesión después de esterilización en solución de ácido láctico al 2 % en peso (1 h a 129 °C)								
	Flujo	Ok	OK, descolorida	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
	Formación de manchas blancuzcas	4	0	2	2	3	3	2
15	Corte cruzado	5	0	4	1	2	2	4
Flujo, formación de manchas blancuzcas y adhesión después de una esterilización de 90 minutos a una temperatura de 121 °C en una solución de cisteína al 0.05 % en peso								
	Flujo	atacada	OK, descolorida	atacada	Ok	Ok	Ok	Ok
	Formación de manchas blancuzcas	4	0	4	2	2	3	2
20	Corte cruzado	5	0	5	0	2	2	2

*2-etilhexanoato de hierro (OCTA SOLINGEN® Iron 7/8)

Una comparación del ejemplo 18 que comprende una mezcla del poliéster saturado (A) y el poliéster insaturado (B), y el ejemplo 19 que solamente comprende el poliéster insaturado (B) del ejemplo 2, muestra claramente el efecto sinérgico ventajoso

de las propiedades del recubrimiento usando una formulación de recubrimiento que comprende una mezcla de uno o más de (A) y uno o más de (B). Cabe mencionar que el aglutinante del ejemplo 18 y el ejemplo comparativo 19 tiene la misma cantidad de enlaces etilénicamente insaturados.

Las formulaciones de recubrimientos que comprenden los poliésteres saturados del ejemplo 1 (= ejemplo 24); o bien DUROFTAL® VPE 6104/60MPAC, un poliéster saturado de Allnex (= ejemplo 25); cada uno en una mezcla con PHENODUR® PR 521/60B, una resina fenólica de Allnex, en donde CYCAT® XK 406 N es un catalizador ácido a base de ácido fosfórico derivado de Allnex, están representadas en la tabla 9. Las composiciones de recubrimientos se formularon con un contenido de sólidos de 40 % y corresponden a referencias que contienen formaldehído. En la misma tabla se reporta la evaluación de los recubrimientos.

Tabla 9

Formulación de recubrimientos		
	Ejemplo 24	Ejemplo 25
Ejemplo 1 (40 % de sólidos)	25	
DUROFTAL® VP 6104/60MPAC (60 % de sólidos)		18.75
PHENODUR® PR 521/60B (60 % de sólidos)	5.56	6.25
CYCAT® XK 406N	0.40	0.46
ADDITOL® XW 6580	0.13	0.14
Evaluación del recubrimiento		
Espesor de película seca (µm)	5	7
Color de laca curada	amarillento	amarillento
Flujo	0	0
Corte cruzado	0	0
Frotaciones dobles de acetona	>150	2
Prueba de impacto (directo/inverso)	Ok	Ok
Prueba de flexión de cuña	10	78

Tabla 9 (continuación)

	Ejemplo 24	Ejemplo 25
	Prueba de estirado profundo	
	Superficie superior (%)	Ok
	Superficie del flanco (%)	Ok
	Primer radio (%)	0
	Segundo radio (%)	0
5	Tercer radio (%)	0
	Cuarto radio (%)	0
	Esterilización en solución de ácido láctico al 2 % (1 h a 129 °C) después de la prueba de estirado profundo	
	Superficie superior	Ok
	Superficie del flanco	Ok
	Primer radio (%)	40
	Segundo radio (%)	42
	Tercer radio (%)	52
	Cuarto radio (%)	58
10	Flujo, formación de manchas blancuzcas y adhesión después de esterilización en solución de ácido láctico al 2 % en peso (1 h a 129 °C)	
	Flujo	Ok
	Formación de manchas blancuzcas	3
	Corte cruzado	1
	Flujo, formación de manchas blancuzcas y adhesión después de esterilización de 90 minutos a una temperatura de 121 °C en una solución de cisteína al 0.05 % en peso	
	Flujo	Ok
	Formación de manchas blancuzcas	3
15	Corte cruzado	0

Los ejemplos anteriores de formulaciones de recubrimientos de conformidad con la presente invención (ejemplos 9 a 18, y ejemplos 22, 22a, 22b, y 23) claramente presentan una combinación de propiedades que son iguales o mejores que los productos del estado de la técnica en el mercado (ejemplos 24 y 25 que son formulaciones de recubrimientos de referencia) y mejores que los ejemplos comparativos 19 a 21.

En el ejemplo 22a, se usa titanato de butilo como catalizador de esterificación para la síntesis del poliéster insaturado del ejemplo 4a (como una alternativa al óxido de

monobutilestaño usado como catalizador de esterificación para la síntesis del poliéster insaturado del ejemplo 4, el cual se usa en las formulaciones de los ejemplos 22 y 22b). Los resultados muestran que el titanato de butilo puede usarse como catalizador de esterificación para la formación del poliéster, como una alternativa a los derivados de estaño.

Adicionalmente, la presencia de titanato de butilo en la formulación del recubrimiento, proveniente del catalizador de esterificación del poliéster (ejemplo 22a) o añadido a la formulación de recubrimiento durante su preparación (ejemplo 22b), resulta en un mejoramiento global de los rendimientos del recubrimiento. En particular, cuando se añade titanato de butilo a la formulación de recubrimiento durante su preparación (ejemplo 22b), se observa una mejora sustancial de los rendimientos del recubrimiento después de las pruebas de esterilización (es decir, dando lugar a un rendimiento de esterilización mejorado del recubrimiento sin comprometer sus otras propiedades).

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.