



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 557**

51 Int. Cl.:

C08J 3/09 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 133/00 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

C09D 175/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08749266 .6**

96 Fecha de presentación : **30.04.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2144957**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.01.2010**

54

Título: **Composiciones de recubrimiento sellables protectoras.**

30

Prioridad: **04.05.2007 GB 0708715**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.07.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.07.2011

73

Titular/es: **Akzo Nobel Coatings International B.V.
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72

Inventor/es: **Choudhery, Riaz, Ahmad y
James, David, George**

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 362 557 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

Composiciones de recubrimiento sellables protectoras

Esta invención se refiere a dispersiones poliméricas que comprenden dispersiones de polipropileno modificadas en líquido portador orgánico, útiles como composiciones de recubrimiento especialmente para uso en aplicaciones de cierre por calor para envases. También se proporciona un procedimiento para preparar las dispersiones.

Los envases de metal para alimentos y bebidas, por ejemplo latas y bandejas tapadas, normalmente están recubiertas en el interior para evitar reacción entre el contenido y el metal del que está constituida la lata. Dicha reacción conduce tanto al deterioro no deseado de la lata como también a efectos potencialmente perjudiciales en el contenido, en particular en términos de cambios en la calidad y el sabor. Sin un recubrimiento interno, la mayoría de las latas de alimentos o bebida no permanecería utilizable durante mucho tiempo. El recubrimiento se aplica con frecuencia al metal plano por recubrimiento con rodillo antes de que se forme la lata y después se seca y/o se cura en una operación en estufa. Las temperaturas de estufa típicas usadas son aproximadamente 200°C durante 6 a 12 minutos. Se forma después la lata a partir del metal plano mediante un proceso de estirado antes de que se llene con comida o bebida y finalmente se cierra.

Se requiere que los recubrimientos tengan muy buena flexibilidad, adhesión, resistencia a la esterilización, propiedades de estabilidad y resistencia al enrojecimiento. La flexibilidad y la adhesión son esenciales si el recubrimiento tiene que permanecer intacto durante el proceso de formación de la lata cuando se estira la lámina de metal plano recubierta en la forma de la lata. Cuando se llenan las latas con comida, el contenido normalmente se esteriliza mediante el calentamiento de la lata cerrada a temperaturas de alrededor de 120°C a 140°C durante 10 a 90 minutos (dependiendo de la naturaleza del alimento). Después el recubrimiento está en contacto directo con el contenido de la lata durante un periodo de tiempo considerable que puede ser muchos años. Durante la esterilización y posterior almacenamiento, se requiere que el recubrimiento mantenga su integridad para que se evite la corrosión de la lata de metal y se evite la migración de metal al contenido de la lata. Adicionalmente, el recubrimiento no debe dañar al contenido por liberación de material no deseado o por alteración del sabor o el aspecto. Estas propiedades de resistencia afectan no sólo al tiempo de durabilidad del producto sino también a la salud pública y la seguridad. Así, hay requerimientos particularmente rigurosos y específicos de composiciones de recubrimiento para interiores de latas que son diferentes de los de para otros recubrimientos.

En algunas aplicaciones, también se usa el recubrimiento para unir la tapa al cuerpo del envase. Por ejemplo, se puede proporcionar alimento para mascotas en una bandeja con una tapa de aluminio de longitud total, delgada. La tapa está unida a la bandeja mediante un recubrimiento, normalmente reticulado, que en la aplicación de calor y presión forma una unión o cierre adhesivo entre la tapa y la bandeja. Se accede al contenido simplemente retirando la tapa de aluminio flexible que a su vez rompe el cierre. La resistencia del cierre es muy importante ya que debe ser suficientemente fuerte para resistir el proceso de fabricación y llenado, no siendo sin embargo tan fuerte como para que sea difícil romper el cierre.

La patente de EE.UU. 3.375.300 describe composiciones de imprimación que contienen mezclas de polipropileno modificado con anhídrido maleico y resinas de poliamida. Sin embargo, ni se describe el polipropileno modificado reaccionado con la poliamida ni se describen las dispersiones de tales materiales. De manera similar, la patente de EE.UU. 4.478.667 describe disoluciones de mezclas de polipropileno carboxilado, reticulador y polímero de buteno, más bien que dispersiones de partículas que contienen polipropileno carboxilado reaccionado con o el reticulador o el polímero de buteno.

Otras composiciones de recubrimiento conocidas útiles en esta memoria descriptiva contienen polipropileno. Esto está normalmente en forma de dispersiones en líquidos orgánicos. Sin embargo, la cantidad de polipropileno que se puede incorporar al recubrimiento está limitada a menos de 15%, calculada sobre una base en peso no volumétrica, ya que los sólidos máximos trabajables a los que se pueden hacer las dispersiones de polipropileno están limitadas a aproximadamente 17% p/p. Este límite superior en sólidos es un resultado de la alta viscosidad de tales dispersiones, probablemente una consecuencia del gran tamaño medio de partícula que es típicamente aproximadamente 10 µm.

Tales dispersiones presentan una serie de desventajas principales. Primero, tanto las propias dispersiones como los recubrimientos que las contienen tienden a formar sedimentos difíciles de redispersar, duros. Esto da como resultado problemas significativos en plantas de producción de envases de metal que deben usar agitación a alta velocidad en los tanques volumétricos usados para almacenar los recubrimientos para contrarrestar la sedimentación. También son necesarias altas velocidades de circulación para evitar la sedimentación de las partículas en las tuberías del sistema de circulación. Aunque tales estrategias pueden resolver los problemas, son inconvenientes, inevitablemente caras, usan cantidades aumentadas de energía y se añaden así innecesariamente a emisiones de dióxido de carbono. Segundo, el espesor de recubrimiento típico del cierre es de 3 a 9 µm. Así, las partículas de diámetro medio de 10 µm tendrán una población sustancial sobresaliendo más allá de la superficie. Aunque poner en estufa el recubrimiento ocasiona algo de flujo del polipropileno, no produce una capa distribuida de manera uniforme y más bien resultan islas de polipropileno. Ya que es el polipropileno lo que constituye el cierre, esta desigualdad en la distribución da lugar a resistencias al cierre más deficientes y variables.

De acuerdo con esto, en un primer aspecto de la invención se proporciona una dispersión de micropartículas poliméricas en líquido orgánico, comprendiendo el polímero el producto de reacción de:

i) de 2 a 40 partes en peso de un primer polímero de polipropileno con suficiente equivalente de grupos ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico a un contenido de ácido libre de 2 a 50 mg de KOH/g de polímero
5 nv y

ii) de 60 a 98 partes en peso de un segundo polímero con un exceso molar de grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico del polímero de polipropileno

en el que el líquido orgánico se elige de manera que el segundo polímero sea soluble en el líquido y el polímero de polipropileno sea insoluble a temperaturas de 5 a 50°C.

10 La palabra polímero se usa en la presente memoria para incluir homopolímeros y copolímeros que tienen uno, dos o más tipos de unidades repetitivas.

Preferiblemente, la dispersión tiene un contenido no volátil de al menos 15%, más preferiblemente de 15 a 60%, incluso más preferiblemente de 25 a 45% y lo más preferiblemente de 30 a 40% calculado sobre una base en peso.

15 Los polímeros de polipropileno útiles en particular incluyen polímeros de propileno y anhídrido maleico, también conocidos como polipropileno maleinizado y polímeros de propileno, etileno y anhídrido maleico.

Preferiblemente, el polímero de polipropileno tiene un peso molecular medio ponderal (Mp) de 30.000 Dalton a 200.000 Dalton, más preferiblemente de 40.000 a 150.000 Dalton, incluso más preferiblemente de 45.000 a 130.000 Dalton y lo más preferiblemente de 45.000 a 100.000 Dalton. Por debajo de aproximadamente 30.000 Dalton el
20 cierre formado es débil, dando como resultado un riesgo aumentado de que tenga lugar el fallo del cierre. Por encima de aproximadamente 200.000, el polipropileno llega a ser difícil de tratar fácilmente debido a la alta viscosidad del fundido, incluso en las condiciones de cizallamiento muy alto dominantes en un extrusor.

El polímero de polipropileno soporta preferiblemente suficientes grupos ácido carboxílico o grupos anhídrido de ácido carboxílico para dar un contenido de ácido libre de 2 a 50 mg de KOH/g de polímero no vol, preferiblemente de 2 a 20 mg de KOH/g y lo más preferiblemente de 2 a 9 mg de KOH/g. Por debajo de 2 mg de KOH/g la calidad de la
25 dispersión es deficiente porque el tamaño de partícula es grueso y la dispersión inestable, formándose un sedimento que no se puede volver a dispersar fácilmente. Además, la adhesión a metal a tal AV (por sus siglas en inglés) bajo es deficiente.

Es probable que, a contenidos de ácido libre de 2 a 50 mg de KOH/g de polímero, no todas las cadenas de polímero de polipropileno soportarán grupos ácido carboxílico o grupos anhídrido de ácido carboxílico, especialmente a
30 contenidos de ácido libre por debajo de aproximadamente 20 mg de KOH/g. Se entiende que tales polímeros tendrán una mezcla estadística de polímeros. Se cree que la porción del polímero de polipropileno que está exenta de ácido carboxílico y anhídrido de ácido carboxílico, que no es reactiva para el primer polímero y es insoluble en el líquido orgánico, formará la porción del núcleo de la micropartícula. El producto de reacción forma la porción de la carcasa, que rodea al núcleo que actúa como estabilizador/dispersante para la micropartícula.

35 Preferiblemente, la dispersión está exenta de tensioactivo añadido. Por añadido se quiere decir no formado in-situ.

Los grupos anhídrido de ácido carboxílico son preferiblemente anhídridos de ácido carboxílico insaturados tales como anhídrido maleico. Más preferiblemente, el polímero de polipropileno contiene anhídrido maleico en la cadena principal polimérica.

40 Cuando las dispersiones de la invención están destinadas a usos que las ponen en contacto con alimentos o bebidas, es preferible mantener el nivel de anhídrido maleico en 0,8% o por debajo, calculado sobre el copolímero de polipropileno. Esto equivale a un AV de desde 2 a 8 mg de KOH/g de polímero. Esto obedece a las regulaciones de la Administración de Fármacos y Alimentos de EE.UU.

El segundo polímero puede ser cualquier polímero que soporte grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos ácido carboxílico o grupos anhídrido de ácido carboxílico del polímero de polipropileno. Se prefieren más los
45 polímeros útiles en la formación de recubrimientos protectores para envases de metal especialmente latas para alimentos y bebidas. Ejemplos adecuados incluyen resinas epoxídicas, especialmente resina diepoxídica, preferiblemente procedentes de bis fenol A diglicidil éter (con frecuencia referido como BADGE); resinas fenoxi, aceites y polímeros epoxidados tales como aceite de soja epoxidado o polibutadieno epoxidado y resinas poliéster, resinas alquídicas, resinas acrílicas y resinas de poliuretano. Incluso son más preferidas las resinas epoxídicas a
50 base de BADGE y las más preferidas son resinas epoxídicas a base de BADGE de PEE de 450 a 4.500.

Preferiblemente, las micropartículas están exentas de polímero de buteno.

Ejemplos adecuados de grupos funcionales en el segundo polímero incluyen oxirano, hidroxilo, amina e isocianato. Se prefieren oxirano e hidroxilo ya que estos son adecuados para uso en recubrimientos en contacto con alimentos y bebidas.

Se pueden incluir polímeros adicionales. En un segundo aspecto de la invención, se incluye un tercer polímero en la mezcla de la etapa i). Generalmente, tal polímero se elige para modificar la resistencia al cierre de una composición sellable por calor basada en la dispersión resultante.

5 Se encuentra que, para algunas formulaciones, la resistencia de los cierres proporcionada por las micropartículas de la invención puede ser demasiado alta. En tales circunstancias, el polímero adicional se selecciona para reducir deliberadamente la resistencia al cierre. Los polímeros adecuados se pueden seleccionar de la lista que consiste en vinilacetato de etileno, etilacrilato de etileno, isobutilacrilato de etileno, cloruro de vinilo y copolímeros de cloruro de vinilo, polipropileno clorado, copolímeros de etileno y propileno, copolímeros de etileno, propileno y dieno también conocidos como cauchos EPDM, caucho de butilo, caucho clorado, copolímeros de bloque de estireno vendidos como Kraton™, polibutadienos, copolímeros de butadieno y estireno, polivinilbutiral y poli(acetato de vinilo).

10 Los grupos funcionales del segundo polímero están en un exceso molar sobre los grupos ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico del polímero de polipropileno de manera que, preferiblemente al menos algunos de los grupos funcionales del segundo polímero están disponibles para reaccionar con resinas de reticulación. Incluso más preferiblemente hay un exceso molar de segundo polímero sobre el polímero de polipropileno. Incluso más preferiblemente el exceso de segundo polímero se disuelve en el líquido orgánico.

15 Se cree que al menos algunos de los grupos ácido carboxílico y/o grupos anhídrido de ácido carboxílico reaccionan con los grupos funcionales del segundo polímero para formar, in situ, un dispersante capaz de dispersar las micropartículas de copolímero. Por ejemplo, en el caso de que el segundo polímero sea una resina epoxídica, los grupos ácido carboxílico y/o grupos anhídrido de ácido carboxílico del polímero de polipropileno reaccionan con los grupos hidroxilo y/o los grupos oxirano de la resina epoxídica para formar un éster que actúa estabilizando las partículas. De esta manera, se pueden preparar dispersiones que estén exentas de dispersante añadido. Preferiblemente, todos los grupos ácido carboxílico/o anhídrido de ácido carboxílico reaccionan con los grupos funcionales en el segundo polímero.

20 Se cree que las partículas tienen una estructura de tipo núcleo-carcasa estando constituido el núcleo predominantemente de polipropileno que no soporta grupos ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico, mientras la carcasa, que rodea al núcleo, está constituida predominantemente por el estabilizante/dispersante formado por la reacción del segundo polímero teniendo el polipropileno grupos ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico.

25 Se cree que la mayoría del segundo polímero se disuelve en el líquido orgánico que forma la fase continua de la dispersión.

30 Preferiblemente, las micropartículas tienen una estructura de núcleo-carcasa con el núcleo constituyendo una porción de polímero de polipropileno sin grupos ácido carboxílico o anhídrido de carboxílico y comprendiendo una carcasa el producto de reacción del primer y el segundo polímero. Más preferiblemente, el producto de reacción es un dispersante capaz de estabilizar las micropartículas de la dispersión.

35 Preferiblemente, las partículas de la dispersión tienen un diámetro medio de 0,5 a 20 micrómetros, más preferiblemente de 2 a 15 micrómetros y lo más preferiblemente de 3 a 10 micrómetros.

La relación del segundo polímero al primer polímero de polipropileno es preferiblemente de 98:2 a 60:40, más preferiblemente de 95:5 a 60:40, incluso más preferiblemente de 93:7 a 50:50, incluso más preferiblemente de 93:7 a 60:40 y lo más preferiblemente de 90:10 a 70:30.

40 El líquido orgánico se elige de manera que el segundo polímero sea sustancialmente soluble en el líquido y el polímero de polipropileno sea sustancialmente insoluble en el líquido, en particular a temperaturas de aproximadamente 15 a 50°C, la temperatura típica a la que estará expuesta la dispersión en el almacenamiento, transporte y en su uso. Esto asegura que las micropartículas de polímero estén constituidas sustancialmente por polímero de polipropileno mientras el segundo polímero se disuelve en el líquido orgánico. Esto tiene el beneficio añadido de que cualquier dispersante producido por la reacción de los grupos ácido carboxílico y/o los grupos anhídrido de ácido carboxílico del polímero de polipropileno con los grupos funcionales del segundo polímero estén anclados a las partículas y así la dispersión tenga tendencia reducida a formar sedimento.

45 Los líquidos adecuados incluyen alcoholes, tales como butanol; alcoholes de éter, tales como 2-butoxietanol; disolventes éster tales como acetato de 1-metoxi 2-propanol; cetonas, tales como ciclohexanona y compuestos aromáticos, tales como xileno.

50 En un segundo aspecto de la invención se proporciona un procedimiento para la fabricación de la dispersión que comprende las etapas de:

55 i) proporcionar una mezcla que comprende de 2 a 40 partes en peso de un primer polímero de polipropileno con suficientes grupos ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico a un valor de contenido en ácido libre de 2 a 50 mg de KOH/g de polímero nv y de 60 a 98 partes en peso de un segundo polímero con un exceso molar

de grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico del polipropileno.

ii) hacer que fundan los polímeros a una temperatura elegida en condiciones de alto cizallamiento, preferiblemente en un extrusor, para formar una mezcla íntima de los polímeros

5 iii) hacer que los grupos ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico del polipropileno reaccionen con al menos algunos de los grupos funcionales del segundo polímero, en condiciones de alto cizallamiento preferiblemente en un extrusor.

iv) diluir la mezcla resultante de la etapa iii) con un líquido orgánico a una temperatura de manera que se forme una disolución sustancialmente homogénea

10 v) enfriar la disolución a una temperatura por la que se formen las micropartículas poliméricas de la dispersión.

Preferiblemente, todas las etapas se realizan en un extrusor ya que esto permite un intercambio de calor más eficaz y así un calentamiento y enfriamiento más rápido como sea necesario. Más preferiblemente, se usa un extrusor de doble husillo con husillos de co-rotación, por ejemplo, se usa un micro 18 GL 40 D de Leistritz.

15 En el caso de que se use un extrusor, está dispuesto preferiblemente para tener cuatro zonas, es decir una zona de transporte que opera a aproximadamente temperatura ambiente, una zona de fusión/mezcla que opera a de 120 a 300°C, una zona de dilución que opera también a de 120 a 300°C y una zona de enfriamiento que opera por debajo de la temperatura de la zona de dilución y preferiblemente a una temperatura a la que se forman las partículas.

20 La primera zona es la zona de alimentación de polímero en que se alimenta una mezcla gruesa del polímero de polipropileno y el primer polímero a temperatura normal, típicamente entre 20 y 25°C. El perfil del husillo en esta zona comprende elementos del husillo de transporte para transportar la mezcla a la segunda zona, la zona de mezcla de la masa fundida/reacción.

25 En la zona de mezcla de masa fundida/reacción el contenido del cilindro del extrusor se debería mantener a una temperatura por encima del punto de reblandecimiento de los polímeros contenidos en el mismo y más preferiblemente a una temperatura que sea también suficientemente alta para que al menos algunos de los grupos ácido carboxílico y/o los grupos de anhídrido de ácido carboxílico puedan reaccionar con los grupos funcionales del primer polímero. Preferiblemente, la temperatura es de 120 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 290°C y lo más preferiblemente de 160 a 260°C. El perfil del husillo en la presente memoria presenta elementos de amasado que imparten un cizallamiento suficientemente alto para formar una mezcla íntima de los dos polímeros a la temperatura elegida y asegurar preferiblemente que transcurra la reacción ya mencionada. El perfil del husillo en esta región
30 también presenta elementos del husillo de transporte para transportar la mezcla a la siguiente zona, la zona de dilución.

35 En la zona de dilución se añade el líquido orgánico que forma la fase continua de la dispersión. El perfil del husillo en esta zona puede ser el mismo que se usa en la zona de mezcla de la masa fundida/reacción. La temperatura en esta zona se selecciona de manera que la mezcla de la etapa iii) se disuelva sustancialmente en el líquido orgánico elegido.

40 La disolución polimérica de la zona de dilución se transporta a una zona de enfriamiento donde la dispersión se enfría lo suficiente para permitir que se formen las micropartículas poliméricas de la dispersión. Las temperaturas adecuadas variarán de acuerdo con el disolvente o los disolventes y el polímero elegido. Sin embargo, se pueden determinar temperaturas apropiadas por experimento de rutina. Se puede recoger la dispersión resultante en un recipiente receptor adecuado. El perfil del husillo en esta región comprende elementos de transporte y opcionalmente amasado.

La velocidad del husillo es preferiblemente de 5 a 63 rad/s (50 a 600 rpm), más preferiblemente de 21 a 63 rad/s (200 a 600 rpm), incluso más preferiblemente de 31 a 63 rad/s (300 a 600 rpm), aún más preferiblemente de 42 a 63 rad/s (400 a 600 rpm) y lo más preferiblemente aproximadamente 52 rad/s (500 rpm).

45 Es difícil calcular un valor para la velocidad de cizallamiento en un extrusor que presenta un perfil del husillo que varía a lo largo de la longitud del husillo. Sin embargo, se proporciona un indicador cualitativo de velocidad de cizallamiento por la combinación de perfil de husillo y velocidad de husillo como se describió anteriormente.

50 En otro aspecto de la invención, se proporciona una composición de recubrimiento que comprende las dispersiones de partículas poliméricas según la invención como se describió anteriormente. Preferiblemente, la composición de recubrimiento comprende además ingredientes seleccionados de la lista que consiste en aditivos de flujo, antiespumantes, plastificantes, catalizadores especialmente catalizadores que fomentan reacciones de reticulación.

Preferiblemente, la composición es reticulable con resinas de reticulación. Las resinas de reticulación adecuadas se deben seleccionar según los grupos funcionales en cualquiera o en las dos resinas, primera y segunda. Las resinas

de reticulación adecuadas incluyen aminoresinas tales como resinas de melamina-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, resina de fenol formaldehído, resinas de benzoguanamina; resinas con funciones ácidas tales como poliésteres por ejemplo seleccionados de la serie Uralac P disponible en DSM Resins BV, acrílicas de contenido en ácido libre mayor que 30 mg de KOH/g - seleccionadas por ejemplo de la serie Elvacite disponible en Lucite International; anhídridos, por ejemplo anhídrido trimelítico y dianhídrido piromelítico; isocianatos bloqueados y no bloqueados tales como los basados en diisocianato de isoferona, diisocianato de tolueno y difenildiisocianato de metano disponible en Bayer; polifenoles y poliaminas. Las resinas de reticulación preferidas son capaces de reaccionar con el primer polímero. Ejemplos adecuados de resinas de reticulación incluyen Cymel 303, Phenodur 285.

10 Preferiblemente, la composición de recubrimiento está exenta de polímeros de buteno añadidos.

En otro aspecto más de la invención se proporciona lámina de metal, una tapa de metal y/o un envase de metal recubierto con un recubrimiento de la invención.

Ahora se describirán ejemplos de la invención.

Ingredientes usados en los ejemplos

15 DER 669-20 es una resina diepoxídica y está disponible en Dow Chemical Company. FusaBond M613-05 es polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico y está disponible en DuPont.

Evatane 18-150 es un copolímero de vinilacetato de etileno (EVA) y está disponible en el Arkema Group.

Morprime 78LJ10A es una dispersión al 15% en sólidos de polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico, en disolvente hidrocarbonado alifático y está disponible en Rohm & Haas.

20 Phenodur 285 es una resina de reticulación fenólica no plastificada disponible en Surface Specialties

Cycat 600 es un catalizador de ácido orgánico y está disponible en Cytec Industries

Irganox 1010 es un antioxidante fenólico y está disponible en Ciba

Dynapol L651 es un poliéster lineal de Tg 40C que tiene un índice de hidroxilo y un contenido en ácido libre de 8 y 4 mg de KOH/g respectivamente y está disponible en Degussa.

25 Cymel 303 es agente de reticulación de hexametoximetil melamina disponible en Cytec Industries.

Isopar P es mezcla de hidrocarburos alifáticos con un intervalo de ebullición de 234 a 269°C y está disponible en ExxonMobil Chemical.

Dowanol PMA es acetato de monometil éter de propilenglicol y está disponible en Dow Chemical Company.

30 Solvesso 100 es una mezcla de dialquilo y trialquilbencenos de 9 y 10 átomos de carbono disponible en ExxonMobil Chemical.

Ensayos

Medición de Tamaño de Partícula

Se usó un Malvern Mastersizer para medir el diámetro de partícula medio.

Cierres y Resistencia al Cierre

35 Las composiciones sellables por calor se aplicaron a un lado de las tapas hechas de hoja de aluminio de 100 µm de espesor a un peso de recubrimiento de 3 a 5 gramos por metro cuadrado y se calentaron en una estufa en caja a una temperatura del aire de 250°C durante 22 segundos para curar el recubrimiento. Se produjo un cierre entre dos tapas apretando las tapas (las superficies recubiertas en contacto entre sí) juntas durante 1 segundo entre abrazaderas calentadas usando una presión de 5×10^5 Pa (5 bar) y una temperatura de 200°C. Las abrazaderas tienen dimensiones más pequeñas que las tapas y producen así un cierre también más pequeño que las tapas, quedando las dos tapas unidas juntas por una tira de cierre y extremos desunidos libres. Se cortaron las tapas en 4 tiras, cada una de 15 mm de ancho. Los extremos libres de cada tira se unieron a las abrazaderas de un tensiómetro Instron 1011 y se midió la fuerza requerida para despegar cada tira unida. Se tomó el promedio de al menos cuatro mediciones. El ángulo de despegue fue 180°. Se usó una velocidad de despegue de 100 mm/min.

45

Ejemplos**Ejemplo 1**

Se usó un extrusor de doble husillo (micro 18 GL 40 D de Leistritz disponible en Leistritz Aktiengesellschaft, Nuremberg)) con dos husillos rotando en la misma dirección a una velocidad de 52 rad/s (500 rpm). Se dividió el cilindro del extrusor en cuatro zonas con, en secuencia, una zona de alimentación mantenida a temperatura normal de aproximadamente 22°C, una zona de mezcla de masa fundida/reacción a 170°C y una zona de dilución también mantenida a 170°C, aguas abajo de la cual se mantuvo una zona de enfriamiento a 110°C.

El perfil del husillo en la zona de alimentación consistió en elementos de husillo de transporte. En la zona de mezcla de la masa fundida/reacción y la zona de dilución, el perfil del husillo consistió en elementos del husillo de amasado y elementos del husillo de transporte. En la zona de enfriamiento el perfil del husillo consistió en elementos del husillo de transporte sólo.

Se midió una mezcla de 90 partes en peso de epoxi (DER 669-20) y 10 partes de polipropileno maleinizado (FusaBond M613-05) en la entrada de la zona de alimentación del extrusor a una velocidad de 1,4 kg/hora. Se transportó la mezcla a la zona de mezcla de la masa fundida/reacción donde fundió y formó una mezcla íntima en las condiciones de alto cizallamiento del extrusor. Aguas abajo de la zona de mezcla de la masa fundida/reacción, en la zona de dilución, se midió un líquido orgánico, butil glicol éter a una velocidad de 2,4 kg/hora haciendo que se disolviera la resina fundida en el líquido. Después se hizo pasar la disolución resultante a la zona de enfriamiento en que se formaron las partículas después de lo cual la dispersión final salió a 110°C y se recogió en un recipiente receptor.

La dispersión tenía un contenido en sólidos no volátiles (nv) de 36,4% en peso y fue estable al almacenaje durante un periodo de 14 días sin pruebas de sedimentación. El tamaño medio de partícula de la dispersión se midió como 0,7 µm.

Ejemplo 2

El método y los ingredientes del ejemplo 1 se usaron con una relación de resina epoxídica a resina de polipropileno de 80:20.

La dispersión tenía un contenido en sólidos nv de 34,8% en peso y fue estable al almacenaje durante un periodo de 14 días sin pruebas de sedimentación. El tamaño medio de partícula de la dispersión se midió como 1,2 µm.

Ejemplo 3

El método y los ingredientes del ejemplo 1 se usaron con una relación de resina epoxídica a resina de polipropileno de 70:30.

La dispersión tenía un contenido en sólidos nv de 35,7% en peso y fue estable al almacenaje durante un periodo de 14 días sin pruebas de sedimentación. El tamaño medio de partícula de la dispersión se midió como 2,4 µm.

Ejemplo 4

El método y los ingredientes del ejemplo 1 se usaron con una relación de resina epoxídica a resina de polipropileno de 60:40.

La dispersión tenía un contenido en sólidos nv de 35,1% en peso y fue estable al almacenaje durante un periodo de 14 días sin pruebas de sedimentación. El tamaño medio de partícula de la dispersión se midió como 3,0 µm.

Ejemplo Comparativo C1

Se preparó una disolución de 50% en peso de sólidos de resina epoxídica (DER 559-20) en butil cellosolve en un matraz de 1 litro provisto de agitador de ancla. A esta disolución se añadió suficiente dispersión Morprime 78LJ10A para dar una relación de sólidos de 90 partes de resina epoxídica a 10 partes de resina de polipropileno maleinizada. Se agitó la mezcla a 209 rad/s (2.000 rpm) durante 30 minutos a la temperatura ambiente de aproximadamente 22°C.

Se ajustó la dispersión para dar un contenido en sólidos nv de 36,4% en peso y mostró signos de sedimentación en 3 días que no se pudo volver a dispersar fácilmente. El tamaño medio de partícula de la dispersión se midió como 3,7 µm.

Ejemplo Comparativo C2

El método y los ingredientes del ejemplo C1 se usaron con una relación de resina epoxídica a resina de polipropileno de 80:20. No se pudo formar una dispersión.

50

Composiciones Sellables por Calor

Las Dispersiones de los ejemplos 1 y C1 se formularon en composiciones sellables por calor según la receta en la Tabla 1. Los ingredientes se mezclaron fríos. Se ajustaron todas las composiciones con Dowanol PMA para dar un contenido final en sólidos de 27% en peso

5

Tabla 1

	partes en peso
Ejemplo 1, 2 o C1	80.000
Phenodur 285	20.000
Cycat 600	0,250
Irganox 1010	0,478
Isopar P	5,000
Dowanol PMA	Lo requerido para conseguir 27% en peso nv

Se formaron los cierres y se midieron las resistencias al cierre según los métodos descritos anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Resina epoxídica ¹ % en peso	Polipropileno		Procedimiento	Tamaño de partícula μm	Dispersión	Resistencia al cierre ⁴ Newtons
		A ²	B ³				
1	90	10	-	Extrusor	0,7	Estable	27-28
2	80	20	-	Extrusor	1,2	Estable	-
3	70	30	-	Extrusor	2,4	Estable	-
4	60	40	-	Extrusor	3,0	Estable	-
C1	90	-	10	Mezcla fría	3,7	Sedimentada	4-5
C2	80	-	20	Mezcla fría	Floculado	-	-

¹ DER 669-20: Resina diepoxídica

² Fusabond M613-05: Polipropileno con funciones anhídrido maleico

³ Morprime 78LJ10A: Dispersión de polipropileno con funciones anhídrido maleico

⁴ De composiciones sellables por calor

10 Ejemplo 5

Se usó el mismo extrusor de doble husillo que en el ejemplo 1 con los husillos rotando en la misma dirección a una velocidad de 52 rad/s (500 rpm). Se dividió el cilindro del extrusor en zonas de temperatura distintas a en el ejemplo 1, distinta que la zona de mezcla de masas fundidas/reacción fue a 260°C.

15 Se midió una mezcla seca que contenía 85 partes en peso de poliéster (Dynapol L651) y 15 partes de polipropileno maleinizado (FusaBond M613-05) a la entrada de la zona de alimentación del extrusor a una velocidad de 1,6 kg/hora. Se mezcló la mezcla seca y se fundió en la zona de mezcla de la masa fundida/reacción. Aguas abajo de la zona de mezcla de masa fundida/reacción se midió un líquido orgánico que consistía en una mezcla de Dowanol PMA y Solvesso 100 (3:1 en peso) a una velocidad de 3,2 kg/hora. Se hizo pasar la dispersión resultante a la zona de enfriamiento después de lo cual la dispersión final salió a 125°C y se recogió en un recipiente receptor.

20 La dispersión tenía un contenido en sólidos nv de 34,9% en peso y fue estable al almacenaje 7 días con alguna prueba de sedimentación. Se volvió a dispersar fácilmente el sedimento. El tamaño medio de partícula de la dispersión se midió como 3,0 μm .

Ejemplo 6

Se usó el método y los ingredientes del ejemplo 5 salvo que la relación de resina de poliéster a resina de polipropileno fue 70:30.

5 La dispersión tenía un contenido en sólidos nv de 32,9% en peso y fue estable al almacenaje durante un periodo de 14 días con alguna prueba de sedimentación. El sedimento se volvió a dispersar fácilmente por agitación. El tamaño medio de partícula de la dispersión se midió como 6,1 µm.

Ejemplo Comparativo C3

10 Se preparó una disolución al 50% en peso de sólidos de resina de poliéster (Dynapol L651) en una mezcla 3:1 de Dowanol PMA y Solvesso 100. A esta disolución se añadió suficiente dispersión Morprime 78LJ10C para dar una relación de sólidos de 85 partes de resina epoxídica a 15 partes de resina de polipropileno maleinizada. Se agitó la mezcla a 209 rad/s (2.000 rpm) durante 30 minutos a la temperatura ambiente de aproximadamente 22°C.

La dispersión tenía un contenido en sólidos nv de 36,4% en peso y no mostró signos de sedimentación en 2 días y no se pudo volver a dispersar fácilmente. El tamaño medio de partícula de la dispersión se midió como 4,1 µm.

Ejemplo Comparativo C4

15 El método y los ingredientes del ejemplo C3 se usaron con una relación de resina de poliéster a resina de polipropileno de 70:30. No se pudo formar una dispersión.

Composiciones Sellables por Calor

20 Las Dispersiones de los ejemplos 5, 6 y C3 se formularon en composiciones sellables por calor según la receta en la Tabla 1. Los ingredientes se mezclaron fríos. Se ajustaron todas las composiciones con Dowanol PMA/Solvesso 100 (1:1) para dar un contenido final en sólidos de 27% en peso.

	partes en peso
Ejemplo 5, 6 o C3	80.000
Cymel 303	20.000
Cycat 600	0,250
Irganox 1010	0,478
Isopar P	5,000
Dowanol PMA/Solvesso 100	Lo requerido para conseguir 27% en peso nv

Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 7

25 Se usó el método del Ejemplo 1. Los ingredientes también fueron los mismos que en el Ejemplo 1 salvo que se incluyó un tercer polímero, Evatane 18-150 en la mezcla alimentada a la entrada de la zona de alimentación del extrusor. La relación de la resina epoxídica, polipropileno y Evatane 18-150 fue 83:14,4:2,6 respectivamente.

La dispersión fue estable al almacenaje durante 14 días con algún signo de sedimentación que se volvió a dispersar fácilmente.

Tabla 3

Ejemplo	Poliéster ¹ % en peso	Polipropileno		Procedimiento	Tamaño de partícula μm	Dispersión	Resistencia al cierre ⁴ Newtons
		A ²	B ³				
5	85	15	-	Extrusor	3,0	Estable	15-17
6	70	30	-	Extrusor	4,4	Estable	26-28
C3	85	-	15	Mezcla fría	4,1	Sedimentada	13-15
C4	70	-	30	Mezcla fría	-	No formó dispersión	-

¹ Dynapol L651 resina de poliéster

² Fusabond M613-05: Polipropileno con funciones anhídrido maleico

³ Morprime 78LJ10A: Dispersión de polipropileno con funciones anhídrido maleico

⁴ De composiciones sellables por calor

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión de micropartículas de polímero en líquido orgánico, comprendiendo el polímero el producto de reacción de
- 5 i) de 2 a 40 partes en peso de un primer polímero de polipropileno con suficiente equivalente de grupos ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico a un contenido de ácido libre de 2 a 50 mg de KOH/g de polímero nv y
- ii) de 60 a 98 partes en peso de un segundo polímero con un exceso molar de grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico del polímero de polipropileno
- 10 en la que el líquido orgánico se elige de manera que el segundo polímero sea soluble en el líquido y el polímero de polipropileno sea insoluble a temperaturas de 15 a 50°C.
2. Una dispersión de micropartículas de polímero según la reivindicación 1, en la que el segundo polímero está en exceso molar sobre el polímero de polipropileno.
3. Una dispersión de micropartículas de polímero según la reivindicación 2, en la que el exceso molar no reaccionado del segundo polímero se disuelve en el líquido orgánico.
- 15 4. Una dispersión de micropartículas de polímero según la reivindicación 3, en la que las micropartículas tienen una estructura de núcleo-carcasa comprendiendo el núcleo una porción de polímero de polipropileno sin grupos ácido carboxílico o anhídrido carboxílico y comprendiendo la carcasa el producto de reacción de i) y ii).
5. Una dispersión de micropartículas de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones previas en la que los grupos funcionales del segundo polímero son oxirano y/o hidroxilo.
- 20 6. Una dispersión de micropartículas de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones previas en la que el segundo polímero es una resina epoxídica, preferiblemente procedente de bis fenol A diglicidil éter, una resina acrílica, una resina de poliuretano o una resina de poliéster.
7. Una dispersión de micropartículas poliméricas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero de polipropileno contiene anhídrido maleico en la cadena principal polimérica.
- 25 8. Una dispersión de micropartículas poliméricas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que los grupos ácido carboxílico y/o grupos anhídrido de ácido carboxílico del polímero de polipropileno reaccionan con los grupos funcionales del segundo polímero para formar un dispersante capaz de estabilizar las micropartículas de polímero.
9. Una dispersión de micropartículas poliméricas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que al menos algunos de los grupos funcionales del segundo polímero están disponibles para reticulación.
- 30 10. Una dispersión de micropartículas de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que la dispersión está exenta de dispersante añadido.
11. Una dispersión de micropartículas de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el diámetro medio de partícula es de 0,5 a 20 micrómetros.
- 35 12. Una dispersión de micropartículas poliméricas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el contenido en ácido libre del polímero de polipropileno es de 2 a 50 mg de KOH/g de polímero nv.
13. Una dispersión de micropartículas poliméricas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el peso molecular del polímero de polipropileno es de 30.000 a 200.000 Dalton.
- 40 14. Una dispersión de micropartículas de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que las micropartículas están exentas de polímero de buteno.
15. Una dispersión de micropartículas poliméricas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que se proporciona un tercer polímero en la etapa ii).
- 45 16. Una dispersión de micropartículas poliméricas según la reivindicación 15, y en la que el tercer polímero se selecciona del grupo que consiste en: vinilacetato de etileno, etilacrilato de etileno, isobutilacrilato de etileno, cloruro de vinilo y copolímeros de cloruro de vinilo, polipropileno clorado, copolímeros de etileno y propileno, copolímeros de etileno, propileno y dieno también conocidos como cauchos EPDM, copolímeros de bloque de estireno vendidos como Kraton™, caucho de butilo, caucho clorado, polibutadienos, copolímeros de butadieno y estireno, polivinilbutiral y poli(estearato de vinilo).
- 50 17. Una composición de recubrimiento que comprende una dispersión de micropartículas poliméricas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

18. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 17, y que comprende además resina de reticulación.
19. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 17 o la reivindicación 18, que está exenta de polímero de buteno.
- 5 20. Una lámina de metal, una tapa de metal y/o un envase de metal recubierto con una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19.
21. Un procedimiento para la fabricación de una dispersión que comprende las etapas de:
- 10 i) proporcionar una mezcla que comprende de 2 a 40 partes en peso de un primer polímero de polipropileno con suficientes grupos ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico a un contenido de ácido libre de 2 a 50 mg de KOH/g de polímero nv y de 60 a 98 partes en peso de un segundo polímero con un exceso molar de grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico del polímero de polipropileno.
- 15 ii) hacer que fundan los polímeros a una temperatura elegida en condiciones de alto cizallamiento, preferiblemente en un extrusor, para formar una mezcla íntima de los polímeros,
- 15 iii) hacer que los grupos ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico del polipropileno reaccionen con al menos algunos de los grupos funcionales del segundo polímero, en condiciones de alto cizallamiento preferiblemente en un extrusor,
- 20 iv) diluir la mezcla resultante de la etapa iii) con un líquido orgánico a una temperatura de manera que se forme una disolución sustancialmente homogénea y
- 20 v) enfriar la disolución a una temperatura por la que se formen las micropartículas poliméricas de la dispersión.
22. Un procedimiento según la reivindicación 21, en el que todas las etapas se realizan en un extrusor.
23. Un procedimiento según la reivindicación 21 o la reivindicación 22 en el que el extrusor es un extrusor de doble husillo con husillos de co-rotación.
- 25 24. Un procedimiento según la reivindicación 23 en el que los husillos de co-rotación rotan a de 5 a 28 rad/s (50 a 600 rpm).
- 25 25. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, en el que el extrusor se divide en una zona de transporte que opera a aproximadamente temperatura ambiente, una zona de fusión/mezcla que opera a de 120 a 300°C, una zona de dilución que opera también a de 120 a 300°C y una zona de enfriamiento que opera por debajo de la temperatura de la zona de dilución.