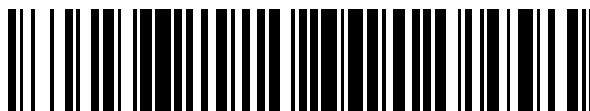


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 891**

51 Int. Cl.:

C08J 3/05	(2006.01)	C09D 131/04	(2006.01)
C08J 3/11	(2006.01)	C09D 133/06	(2006.01)
C08J 3/24	(2006.01)	C09J 133/02	(2006.01)
C09D 5/02	(2006.01)	C09J 133/06	(2006.01)
C09D 123/14	(2006.01)	C09J 131/04	(2006.01)
C09D 133/08	(2006.01)	C09D 123/10	(2006.01)
C08L 1/14	(2006.01)		
C08L 23/08	(2006.01)		
C08L 23/10	(2006.01)		
C09D 123/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2010 E 10775837 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2499187**

54 Título: **Dispersiones acuosas de polímeros**

30 Prioridad:

12.11.2009 EP 09175798

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

03.04.2014

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**CHOUDHERY, RIAZ AHMAD y
STRAUB, HUGUES**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 452 891 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

Dispersiones acuosas de polímeros

5 Esta invención se refiere a un proceso de preparación de dispersiones acuosas de polímeros útiles como composiciones de revestimientos arquitectónicos y revestimientos de latas para su uso en envases de metal para alimentos y bebidas. También se proporcionan dispersiones acuosas de polímeros.

10 Los envases de metal para alimentos y bebidas, por ejemplo latas y bandejas con tapa, generalmente se revisten en su interior para evitar la reacción entre el contenido y el metal a partir del cual se forma la lata. Esta reacción conduce al deterioro no deseado de la lata y también a efectos potencialmente perjudiciales para el contenido, sobre todo en términos de cambios en la calidad y el gusto. Sin un revestimiento interior, la mayoría de las latas que contienen alimentos o bebidas no permanecerían en condiciones de uso durante mucho tiempo. El revestimiento a menudo se aplica al metal plano por revestimiento con rodillo antes de que se forme la lata y después se seca y/o cura en una operación de secado al horno. Temperaturas típicas del horno usadas son aproximadamente 200 °C durante 6 a 12 minutos para metal en chapa y aproximadamente 200 °C durante 8 a 30 segundos para metal en bobina. A continuación se forma la lata a partir del metal en chapa mediante un proceso de estirado antes de llenarla con comida o bebida, y finalmente se sella.

15 Se requiere que dichos revestimientos tengan muy buena flexibilidad, adherencia, resistencia a la esterilización, propiedades de estabilidad y resistencia al blanqueamiento. La flexibilidad y la adherencia son esenciales si el revestimiento debe permanecer intacto durante el proceso de formación de la lata cuando la chapa de metal plana revestida se transforma en la forma de la lata.

20 Cuando las latas se llenan con el alimento, el contenido normalmente se esteriliza calentando la lata sellada a temperaturas de alrededor 120 °C a 140 °C durante 10 a 90 minutos (dependiendo de la naturaleza del alimento). El revestimiento está entonces en contacto directo con el contenido de la lata durante un periodo de tiempo considerable que puede ser de muchos años. Durante la esterilización y su posterior almacenamiento, se requiere que el revestimiento mantenga su integridad con el fin de evitar la corrosión de la lata de metal y evitar la migración de metales hacia el contenido de la lata. Además, el revestimiento no debe poner en peligro el contenido liberando material no deseado o alterando el sabor o la apariencia. Estas propiedades de resistencia inciden no sólo en la vida útil del producto, sino también en la salud y seguridad pública. De este modo, existen requisitos particularmente rigurosos y específicos para las composiciones de revestimiento para interiores de latas que son diferentes a los de otros revestimientos.

30 En algunas aplicaciones, el revestimiento también se usa para unir la tapa al cuerpo del recipiente. Por ejemplo, las latas de alimentos para mascotas se proporcionan en una bandeja con una tapa delgada de aluminio, de longitud completa. La tapa está unida a la bandeja por medio de un revestimiento, normalmente reticulado, que por aplicación de calor y presión forma una unión adhesiva o sellado entre la tapa y la bandeja. Al contenido se accede simplemente quitando la tapa de aluminio flexible que a su vez rompe el sellado. La fuerza del sellado es muy importante, ya que debe ser lo suficientemente fuerte como para soportar el proceso de fabricación y de llenado, sin embargo no debe ser tan fuerte que la rotura del sellado sea difícil.

35 En muchas aplicaciones los revestimientos se aplican como películas muy delgadas para producir películas secas de no más de 10 µm de espesor. En tales circunstancias, los revestimientos deben estar libres de materia particulada superior a este tamaño.

40 Las dispersiones de polímeros a menudo se usan para formular revestimientos. Desafortunadamente, las dispersiones pueden contener partículas demasiado grandes para ser adecuadas para su uso en aplicaciones que requieren películas muy delgadas. Los revestimientos derivados de tales dispersiones son desiguales al producir no sólo superficies rugosas, sino también problemas en propiedades tales como la adherencia, y en propiedades de protección.

45 El problema de las partículas grandes es especialmente difícil cuando se preparan dispersiones acuosas de polímeros de alto peso molecular. La razón de esto es que tales polímeros de alto peso molecular tienen una alta viscosidad, incluso a temperaturas elevadas de 100 °C. Estos polímeros son por lo tanto difíciles de romper para formar partículas de pequeño tamaño que como se ha descrito anteriormente son necesarias para producir dispersiones acuosas estables.

50 Sin embargo, tales polímeros son especialmente útiles para revestir envases de metal para alimentos y bebidas pero las dispersiones conocidas de tales polímeros sólo están disponibles en forma de dispersiones en disolventes orgánicos, o si están disponibles en medio acuoso, lo hacen a muy bajo contenido de sólidos. Por supuesto, tales dispersiones en disolventes orgánicos contienen altos niveles de compuestos orgánicos volátiles (COV) que generalmente se consideran como perjudiciales para el medio ambiente. Por lo tanto existe una necesidad de dispersiones acuosas de partículas pequeñas de tales polímeros de alta viscosidad.

55 Por consiguiente, en un primer aspecto de la invención, se proporciona un proceso para la fabricación de una dispersión acuosa de polímeros que comprende las etapas de

i) proporcionar una mezcla de un primer y un segundo polímero cada uno con una viscosidad mayor que 30 Pa·s a 100 s⁻¹ cuando se mide a 100 °C, comprendiendo la mezcla

a) de 1 a 80 partes en peso de un primer polímero no miscible en medio acuoso y que comprende opcionalmente restos reactivos y

5 b) de 40 a 99 partes en peso de un segundo polímero que comprende grupos dispersantes, siendo el polímero miscible en el medio acuoso y comprendiendo opcionalmente además restos reactivos con los restos en el primer polímero

ii) hacer que los polímeros se fundan a una temperatura elegida en condiciones de alto esfuerzo cortante en una extrusora para formar una mezcla íntima de los polímeros

10 iii) hacer que opcionalmente los restos reactivos del primer y segundo polímero reaccionen entre sí en condiciones de alto esfuerzo cortante en la extrusora, para formar una mezcla reaccionada

iv) enfriar bruscamente la mezcla fundida de la etapa ii) o de la etapa iii) fuera de la extrusora para formar un producto sólido

v) romper opcionalmente el producto sólido en partes más pequeñas

15 vi) poner en contacto el producto sólido con el medio acuoso

en el que el medio acuoso disuelve al segundo polímero pero no al primer polímero para formar una dispersión que comprende micropartículas del primer polímero en una disolución acuosa del segundo polímero.

Cuando el primer y segundo polímero comprenden cada uno restos capaces de reaccionar juntos, al menos algo del segundo polímero se une de forma covalente a las partículas del primer polímero.

20 Las etapas llevadas a cabo en la extrusora están libres de cualquier líquido portador.

Primeros polímeros particularmente útiles incluyen poliésteres, tales como poli(etilentereftalato), poli(butilentereftalato); poliamidas que incluyen Nylon[®] 6, Nylon[®] 6,6 y Nylon[®] 12; y poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, polibutilenos y poliolefinas modificadas, tales como polímeros de propileno-anhídrido maleico, también conocidos como polipropileno maleinizado; y polímeros de propileno-etileno-anhídrido maleico; y polímeros de etileno-acetato de vinilo; y polímeros de etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo. Ejemplos adecuados de tales polímeros incluyen Evatane 28-150, Fusabond M613-05, Polybond 3000, EVA 25-19, E-MA-GMA. También son útiles los polímeros de celulosa-acetato de butilo tales como Solus 2100 como primeros polímeros.

30 Otros primeros polímeros útiles incluyen los biopoliésteres de polihidroxicanoatos naturales (PHAs, del inglés polyhydroxyalkanoates) producidos por algunas bacterias. Estos PHAs son de particular interés ya que se disponen a partir de una base sostenible, que requiere de un recurso renovable, es decir jarabe de maíz como materia prima para su producción, en lugar de hidrocarburos obtenidos a partir de fuentes fósiles agotables tales como petróleo y carbón. Los PHAs tienen la ventaja adicional de que son biodegradables. Tales PHAs adecuados incluyen polihidroxibutirato y copolímeros tales como polihidroxibutirato-valerato.

35 Las dispersiones acuosas de la invención comprenden preferiblemente polihidroxicanoatos como el primer polímero, más preferiblemente el polihidroxibutirato.

Se prefieren polímeros cristalinos o semi-cristalinos con una cristalinidad de desde 5 a 70 %.

Por simplicidad, el uso del término "polímero" en toda esta memoria se pretende que incluye copolímero.

40 Una poliolefina preferida, en las aplicaciones de revestimiento de latas, es el polipropileno debido a que su alto punto de fusión permite la esterilización. Preferiblemente, el polímero de polipropileno tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de desde 30.000 Daltons a 300.000 Daltons, más preferiblemente de 40.000 a 150.000 Daltons, aún más preferiblemente de 45.000 a 130.000 Daltons, y lo más preferiblemente de 45.000 a 100.000 Daltons. Por debajo de aproximadamente 30.000 Daltons el polímero tiene baja resistencia mecánica y el sellado formado es débil, lo que resulta en un mayor riesgo de que se produzca un fallo del sellado. Por encima de aproximadamente 45 300.000, el polipropileno es difícil de procesar de una forma fácil debido a la alta viscosidad en estado fundido, incluso en las condiciones de alto esfuerzo cortante que prevalecen en una extrusora.

El polímero de polipropileno lleva preferiblemente suficientes grupos ácido carboxílico o grupos anhídrido del ácido carboxílico para dar un índice de acidez (AV, del inglés acid value) de 2 a 50 mg de KOH/g de polímero no volátil, preferiblemente de 2 a 20 mg de KOH/g, y lo más preferiblemente de 2 a 9 mg de KOH/g. La inclusión de la funcionalidad ácida mejora la adherencia al metal en el revestimiento final y también aumenta la capacidad para la reacción entre el primer polímero y el segundo polímero —cuando el segundo polímero también comprende restos reactivos adecuados. Alternativamente, el polipropileno puede contener otros grupos reactivos tales como oxirano -

un ejemplo adecuado de tal polímero es polipropileno modificado por metacrilato de glicidilo; o grupos hidroxilo -un ejemplo adecuado de tal polímero es polipropileno modificado por 2-hidroxietil metacrilato; o silano -un ejemplo adecuado de tal polímero es polipropileno modificado por viniltrimetoxisilano; o isocianato -un ejemplo adecuado de tal polímero es polipropileno modificado por isocianato de vinilo; o amina -un ejemplo adecuado de tal polímero es polipropileno modificado por 2-(terc-butilamino)etil metacrilato.

El segundo polímero puede ser cualquier polímero que sea auto-dispersable o soluble en el medio acuoso. Por ejemplo, si el segundo polímero comprende suficientes restos ácidos dispersantes entonces el polímero se vuelve soluble cuando el pH del medio acuoso se incrementa por encima de 7. Del mismo modo, si el segundo polímero tiene grupos catiónicos tales como aminas, entonces este polímero se vuelve soluble/dispersable en agua cuando el pH es inferior a 7.

Ejemplos adecuados del segundo polímero incluyen polímeros acrílicos con funcionalidad ácida; polietileno con funcionalidad ácida y copolímeros de estireno tal como estireno copolimerizado con anhídrido maleico o ácido acrílico. Otros segundos polímeros adecuados son aquellos con alto nivel de grupos hidroxilo tales como poli (2-hidroxietil metacrilato). También son segundos polímeros adecuados poliacrilonitrilo y polietilenimina.

Se prefiere que el segundo polímero comprenda restos reactivos que sean capaces de reaccionar con cualquier resto reactivo en el primer polímero. Más preferidos son los polímeros útiles en formar revestimientos protectores para envases de metal. Ejemplos adecuados incluyen resinas acrílicas especialmente resinas acrílicas que contienen grupos ácido tales como Elvacite 2669; poliolefinas tales como Primacor 59901; polímeros de estireno y sus derivados tales como un α -metil estireno con, por ejemplo restos que contienen ácido, tales como (met)acrílico, o restos que generan ácido, tales como anhídrido maleico. Tales polímeros adecuados incluyen la gama SMA disponible de Cray Valley; poliésteres, poliuretanos y celulosas.

Ejemplos adecuados de restos co-reactivos incluyen epoxi (oxirano), hidroxilo, amina, ácido carboxílico e isocianato. Se prefieren los grupos hidroxilo y ácido carboxílico como los adecuados para su uso en revestimientos en contacto con alimentos y bebidas.

Los restos reactivos del segundo polímero están preferiblemente en exceso molar sobre los restos reactivos en el primer polímero. Esto es especialmente así cuando los restos reactivos son capaces de reaccionar con resinas de reticulación externas. Incluso más preferiblemente es un exceso molar del segundo polímero sobre el primer polímero.

Se cree que al menos algunos de los restos reactivos en el primer polímero reaccionan con al menos algunos de los restos reactivos del segundo polímero. Por ejemplo, donde el segundo polímero tiene restos hidroxilo (o amina) este polímero puede reaccionar con el resto de ácido carboxílico en el segundo polímero para formar un polímero que tiene un enlace éster (o una amida) y este polímero producto de reacción puede actuar para estabilizar las partículas. Por supuesto, el segundo polímero, que comprende restos dispersantes es un dispersante para el primer polímero y actúa para estabilizar las partículas de la dispersión. También se cree que cualquier co-reacción entre el primer y segundo polímeros actúa para anclar el segundo polímero al primero mejorando así la estabilidad de la dispersión acuosa final.

En la invención se pueden usar otras combinaciones de polímeros co-reactivos. Tales combinaciones adecuadas incluyen epoxi-amina; epoxi-ácido; isocianato-amina e isocianato-hidroxilo.

Preferiblemente, el primer y segundo polímeros comprenden restos reactivos en donde los restos en el primer polímero son reactivos con los restos en el segundo polímero, más preferiblemente se hacen reaccionar al menos algunos de los restos reactivos. En determinadas circunstancias, se hacen reaccionar todos los restos reactivos en uno de los polímeros.

Cuando el grupo dispersante en el segundo polímero puede reaccionar con el resto reactivo en el primer polímero, se prefiere que los grupos dispersantes estén en exceso molar para asegurar una buena dispersión del primer polímero.

El segundo polímero puede ser aniónico o catiónico. Preferiblemente es aniónico ya que la mayoría de los ingredientes del revestimiento también son aniónicos. Restos adecuados capaces de generar grupos aniónicos incluyen ácido (met)acrílico, ácidos orgánicos y sus anhídridos tales como el ácido y anhídrido maleico, el ácido y anhídrido itacónico, y el ácido y anhídrido succínico. Preferiblemente, el índice de acidez (AV) del segundo polímero es al menos 30 mg de KOH/g de sólidos de polímero no volátil, más preferiblemente de 30 a 300 mg de KOH/g de sólidos de polímero no volátil, y lo más preferiblemente de 60 a 250 mg de KOH/g de sólidos de polímero no volátil.

Grupos dispersantes básicos que incluyen grupos amina

Preferiblemente, el índice de amina es de 50 a 300, y más preferiblemente de 60 a 250 mg de KOH/g de sólidos de polímero no volátil.

Preferiblemente, la mezcla del primer y segundo polímero comprende de 2 a 60 partes del primer polímero y de 40 a 98 partes del segundo polímero, más preferiblemente de 15 a 60 partes del primer polímero y de 40 a 85 partes del segundo polímero, aún más preferiblemente de 25 a 50 partes del primer polímero y 50 a 75 partes del segundo polímero, y lo más preferiblemente de 30 a 40 partes del primer polímero a 60 a 70 partes del segundo polímero.

5 Se pueden incluir polímeros adicionales. En otro aspecto de la invención, se incluye un tercer polímero en la mezcla de la etapa i). Generalmente, tal polímero se elige para modificar propiedades del revestimiento tales como adherencia, deslizamiento o dureza o para modificar la resistencia del sellado de una composición sellable por calor basada en la dispersión resultante.

10 Por medio acuoso se entiende agua que contiene hasta 10 % en peso de disolvente orgánico, preferiblemente hasta 5 % en peso. Disolventes adecuados incluyen alcoholes tales como butanol, alcoholes de éter tales como butoxi-etanol, cetonas tales como acetona. Preferiblemente, el medio acuoso está libre de cualquier disolvente orgánico volátil, ya que esto minimiza las emisiones a la atmósfera. Más preferentemente, el medio acuoso está libre de disolvente orgánico y lo más preferiblemente es agua.

15 El medio acuoso también puede contener un agente neutralizante para ajustar el pH de manera que al menos se neutralizan algunos de los restos ácidos o básicos en el segundo polímero. Preferiblemente, el agente neutralizante es una base. Bases adecuadas incluyen amoniaco; bases orgánicas tales como aminas que incluyen dimetilamino etanol y trietilamina; bases inorgánicas tales como los hidróxidos de metales alcalinos que incluyen hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

20 El término miscible en este contexto se pretende que signifique que el segundo polímero es soluble o parcialmente soluble o auto dispersante en el medio acuoso, preferiblemente completamente soluble. El término inmiscible significa insoluble.

Preferiblemente, la mezcla sale de la extrusora a de 100 a 230 °C, más preferiblemente de 130 a 200 °C, aún más preferiblemente de 140 a 190 °C, y lo más preferiblemente de 150 a 180 °C.

25 Por enfriamiento brusco se quiere decir que la velocidad de enfriamiento de la mezcla de la etapa ii) o de la etapa iii) debe ser tan alta como sea posible, preferiblemente al menos 50 °C/minuto, más preferiblemente 50 a 6.000 °C/minuto, incluso más preferiblemente de 75 °C/minuto a 6.000 °C/minuto, aún más preferiblemente de 100 °C/minuto a 6.000 °C/minuto. Tales altas velocidades de enfriamiento también se conocen como enfriamiento brusco o templado.

30 Preferiblemente se usa un líquido de enfriamiento para enfriar bruscamente la mezcla a medida que sale de la extrusora, más preferiblemente el líquido es agua. Cuando se usa agua como líquido de enfriamiento, la temperatura inicial del agua (es decir, antes de que el material extruido entre en contacto con el agua) debe ser tan baja como sea posible con el fin de enfriar la mezcla lo más rápidamente posible. En el caso del agua, la temperatura inicial es preferiblemente de 5 a 20 °C, más preferiblemente de 10 a 17 °C, aún más preferiblemente de 12 a 17 °C, y lo más preferiblemente de 13 a 17 °C.

35 El líquido de enfriamiento no debe disolver al primer polímero y más preferiblemente no disuelve al primer ni al segundo polímero.

40 Se cree que la mezcla fundida que sale de la extrusora comprende gotitas o partículas del primer polímero en una matriz líquida del segundo polímero. Preferiblemente, las gotitas o partículas se forman en la etapa ii) del proceso. El acto de enfriamiento brusco evita que las gotitas se aglomeren, probablemente por el aumento de la viscosidad del segundo polímero y evita que se unan las gotitas individuales.

Después del enfriamiento, la mezcla se solidifica con la forma y dimensiones aproximadas de la boquilla de salida de la extrusora. En los ejemplos mostrados a continuación, la mezcla tiene las dimensiones de espaguetis.

45 Preferiblemente, la relación de la viscosidad en estado fundido del primer y segundo polímeros medida a la temperatura de mezcla en estado fundido, típicamente de 160 a 210 °C y a la velocidad de esfuerzo cortante de mezcla en estado fundido, típicamente de 50 a 200 s⁻¹, es de 0,01:1 a 100:1, más preferiblemente de 0,1:1 a 10:1, y lo más preferiblemente de 0,3:1 a 3:1 ya que esto también ayuda a producir partículas más finas en la dispersión acuosa.

En otro aspecto de la invención, se proporciona una dispersión de partículas de polímero producidas por el proceso de la invención.

50 Normalmente se requiere sólo ligera agitación del producto sólido en el medio acuoso para formar la dispersión, aunque también se puede usar agitación de alta velocidad. También se pueden usar, si es necesario, homogeneizadores tales como un Silverson o del tipo ultrasónico.

Las partículas de la dispersión de la invención tienen un tamaño promedio de partícula de desde 0,01 a 10 µm, preferiblemente de 0,01 a 7 µm, más preferiblemente de 0,01 a 0,5 µm.

Preferiblemente, la dispersión está libre de tensioactivos añadidos debido a que puede surgir una pobre resistencia al agua en los revestimientos finales debido a su bajo peso molecular de, por lo general menos de 500 Daltons.

5 En un aspecto adicional de la invención, se proporciona una composición de revestimiento que comprende una dispersión de la invención. En aplicaciones donde la resistencia química y al calor es importante, como en el interior de las latas, opcionalmente se pueden usar agentes de reticulación. Las resinas de reticulación adecuadas se pueden seleccionar según los restos reactivos sobre uno cualquiera o sobre ambos del primer y segundo polímero. Preferiblemente se seleccionan para reaccionar con los restos del segundo polímero ya que estos son propensos a ser más accesibles ya que están en el exterior de las micropartículas que comprenden la dispersión. Resinas de reticulación adecuadas incluyen resinas amino tales como resinas de melamina-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, resina de fenol-formaldehído, resinas de benzoguanamina.

10 En otros revestimientos, tales como en los revestimientos arquitectónicos, no se requieren tales propiedades de alta resistencia química y al calor, en cuyo caso no suele ser necesario la reticulación activada por calor.

En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un artículo revestido con una composición de revestimiento de la invención. Preferiblemente, el revestimiento está reticulado.

15 Ejemplos

Ahora la invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

En la preparación de las dispersiones se usaron los siguientes materiales. La extrusora usada fue una extrusora de doble tornillo Leistritz micro 18 GL.

Primer Polímero (Polímero 1)

20 Evatene 28-150 es un copolímero de etileno-acetato de vinilo de Arkema Inc.

Fusabond M613-05 es un copolímero de polipropileno modificado con anhídrido maleico de Dupont.

Polybond 3000 es un copolímero de polipropileno modificado con ácido acrílico de Chemtura Corporation.

Solus 2100 es una resina de éster de acetato de butil-celulosa de Eastman Chemical Company.

25 EVA 25-19 es copolímero de monómeros de etileno y de acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de 25 % e índice de fusión de 19 g/10 minutos, y está disponible de Sigma Aldrich.

E-MA-GMA es un copolímero de monómeros de etileno, acrilato de metilo (MA, del inglés methyl acrylate), y metacrilato de glicidilo (GMA, del inglés glycidyl methacrylate) con un contenido de MA de 25 % y un contenido de GMA de 8 %. Tiene un índice de fusión de 6 g/10 minutos, y está disponible de Sigma Aldrich.

Nylon 6 es una poliamida semi-cristalina disponible de Sigma Aldrich.

30 Biomer P209 es un biopolíester de polihidroxialcanoato que tiene un índice de flujo en estado fundido a 180 °C de 10 y una densidad de 1,20 g/cm³, y está disponible de Biomer, Forst-Kasten-Str. 15 D-82152 Krailling, Alemania.

Biomer P226 es un biopolíester de polihidroxialcanoato de Biomer que tiene un índice de fluidez en estado fundido de 10 (5 kg) y una densidad de 1,25 g/cm³.

Segundo Polímero (Polímero 2)

35 Elvacite 2669: un copolímero de metacrilato de metilo con funcionalidad de ácido carboxílico con una Viscosidad Inherente de 0,32, Tg de 70 °C, y un Número de Acidez de 124 y está disponible de Lucite International.

Primacor 59901 es un copolímero de etileno y ácido acrílico 20 %, y tiene un Índice de Fluidez en Estado Fundido de 1.300 (190 °C/2,16 kg), y está disponible de Dow Chemicals.

40 SMA 1 es un copolímero de estireno y anhídrido maleico (estireno:anhídrido maleico 3:1 y peso molecular promedio, Mn ca 1.900 Daltons), y está disponible de Sigma-Aldrich, Reino Unido.

SMA 2 es un copolímero de estireno y anhídrido maleico (estireno:anhídrido maleico 1,3:1 y peso molecular promedio, Mn ca 1.600 Daltons) y está disponible de Sigma-Aldrich, Reino Unido.

Ensayo de flexibilidad por plegado cuneiforme

45 Se revistió un panel de metal de 10x4cm con el revestimiento de prueba y se secó en el horno. El panel se dobló longitudinalmente, con el revestimiento hacia afuera alrededor de un mandril cilíndrico de 5 mm de diámetro formando una U. Este panel se fijó sobre una placa base, con un extremo del mismo más alto que el otro, y se dejó caer sobre el mismo un peso de 2,4 kg desde una altura de 65 cm. Esto produjo un panel con un radio de curvatura

variable a lo largo de su longitud. A continuación se sumergió el panel en una disolución acidificada de sulfato de cobre durante un minuto, después de dicho tiempo se retiró y se enjuagó con agua. El cobre se deposita donde el revestimiento había fallado sobre el metal. El comportamiento del revestimiento se estimó midiendo la longitud del revestimiento no afectado, expresado como un porcentaje de la longitud total.

5 Ejemplos

Preparación de las dispersiones

Se mezclaron varias relaciones en peso del Polímero 1 y Polímero 2, como se indica en las Tablas 1-4. Estas mezclas de sólidos se alimentaron a la garganta de alimentación de la extrusora. La velocidad de alimentación y las condiciones de procesamiento se dan en las tablas siguientes. Al salir de la extrusora, se recogieron aproximadamente 500 g del material extruido fundido en 4 litros de agua fría a 15 °C, y se dejaron solidificar. La temperatura del agua aumentó a 22 °C. El material extruido sólido se rompió y se convirtió en una dispersión usando el siguiente método a menos que se indique lo contrario en la tabla.

Se coloraron el material extruido sólido (3 partes), el agua (27 partes) y la disolución de amoníaco al 25 % (2 partes) dentro de un frasco de vidrio con tapa. El frasco se colocó en un baño de ultrasonidos de agua a 70 °C y se sometió a tratamiento con ultrasonidos durante 90 minutos. El contenido del frasco se filtró a través de una muselina y se analizó el producto filtrado usando un instrumento Malvern Mastersizer S para establecer el tamaño promedio de partícula de la dispersión resultante de polímeros. Los Polímeros 1 y 2 de los Ejemplos 1-4 y 7A no co-reaccionan mientras que en los ejemplos restantes los polímeros contenían restos que son reactivos unos con otros.

Tabla 1

Ejemplo	Relación Polímero 1 y Polímero 2 y (Caudal en la alimentación)	Velocidad del Tornillo de la Extrusora (rpm)	Temperatura del Fundido en la Extrusión (°C)	Temperatura de Mezcla del Fundido (°C)	Temperatura de Salida de la mezcla (°C)	Tamaño Promedio de Partícula D50 (µm)
1	Evatene 28-150 : Elvacite 2669 1:4 (1,40 kg/h)	200	190	170	150	2,0
2	Fusabond M613-05 : Elvacite 2669 1:4 (1,40 kg/h)	200	190	170	150	2,8
3	Polybond 3000 : Elvacite 2669 1:4 (1,40 kg/h)	200	230	200	190	3,4
4	Fusabond M613-05 : Primacor 59901 4:6 (1,40 kg/h)	200	190	170	150	4,0
5	Solus 2100 : Elvacite 2669 4:1 (1,60 kg/h)	200	190	170	150	2,0
6	Solus 2100 : Primacor 59901 4:6 (1,4 kg/h)	200	190	170	150	4,0

2. Evaluación de las dispersiones como revestimientos

5 Los Ejemplos 1-3 de las dispersiones y una disolución acuosa al 10 % en peso de Elvacite 2669 se aplicaron (usando un K-Bar de número 36) sobre paneles de Aluminio y de Acero libre de Estaño para dar un peso de película seca de aproximadamente 4 μm . Estos paneles se expusieron al calor (200 °C durante 2 minutos) en un horno de caja. Los revestimientos se sometieron entonces al Ensayo de Plegado Cuneiforme, como se describió anteriormente, para evaluar la flexibilidad del revestimiento. En la Tabla A se da el porcentaje de aptitud para los revestimientos ensayados.

Tabla A

Revestimiento	% de Aptitud para Plegado Cuneiforme sobre Aluminio	% de Aptitud para Plegado Cuneiforme sobre Acero libre de Estaño
Control: Elvacite 2669	0	50
Ejemplo 1	15	60
Ejemplo 2	25	60
Ejemplo 3	60	80

10 La tabla anterior muestra los beneficios de la flexibilidad mejorada de los revestimientos derivados a partir de las dispersiones de la invención.

Otros ejemplos

La Tabla 2 muestra los datos para las dispersiones preparadas según el método descrito anteriormente, pero usando diferentes condiciones de procesamiento y diferentes copolímeros como se indica en la tabla.

15

Tabla 2

Ejemplo	Relación Polímero 1 y Polímero 2 y (Caudal en la alimentación)	Velocidad del Tornillo de la Extrusora (rpm)	Temperatura del Fundido en la Extrusión (°C)	Temperatura de Mezcla del Fundido (°C)	Temperatura de Salida de la Mezcla (°C)	Tamaño Promedio de Partícula D50 (μm)
7A Polímeros 1&2 no co-reactivos	EVA 25-19: Elvacite 2669 1:4 (1,40 kg/h)	200	220	200	150	7,0
7B	E-MA-GMA : Elvacite 2669 1:2 (1,40 kg/h)	200	220	200	150	0,6
8	E-MA-GMA : SMA 3000 1:2 (1,40 kg/h)	200	220	200	150	4,1
9	Nylon 6 : Primacor 59901 1:2 (1,40 kg/h)	200	220	200	150	4,0
10	Nylon 6 : Elvacite 2669 1:2 (1,40 kg/h)	200	220	200	150	3,0

Las Composiciones 7A y 7B muestran la influencia de la co-reacción entre dos polímeros inmiscibles. En la composición 7B, la funcionalidad oxirano en el copolímero E-MA-GMA es capaz de reaccionar parcialmente con los

grupos de ácido carboxílico que se encuentran en Elvacite 2669 y esto se traduce en la formación de partículas de polímero más finas. Sin embargo, en la composición 7A no hay co-reacción debido a la ausencia de grupos reactivos y sorprendentemente se obtienen partículas de polímero más grandes.

Ejemplos

5 Evaluación de los revestimientos

Se evaluaron las dispersiones 7A, 7B, 8-10 como revestimientos mediante la aplicación sobre paneles de aluminio según el método anterior.

Tabla B

Revestimiento	% de Aptitud para Plegado Cuneiforme sobre Aluminio
Ejemplo 7A	40
Ejemplo 7B	70
Ejemplo 8	60
Ejemplo 9	70
Ejemplo 10	70

10 La ventaja de la co-reacción de los polímeros a través de los restos reactivos es clara.

Enfriamiento brusco

Los Ejemplos 11 y 12 junto con los Ejemplos Comparativos 11C y 12C ilustran la importancia del enfriamiento brusco. El método para preparar estas muestras es como se describe previamente con algunas diferencias en las temperaturas de procesamiento indicadas en la Tabla 3 mostrada a continuación. Para las muestras enfriadas se recogió el producto como se indicó antes recogiendo en un recipiente metálico con 4 litros de agua a 15 °C. Para las muestras comparativas 11C y 12C el producto se recogió en aire a temperatura ambiente.

15

Los resultados de la Tabla 3 muestran que con el enfriamiento brusco el tamaño promedio de partícula es más pequeño, y se reduce significativamente el tamaño máximo de las partículas en la dispersión.

Tabla 3

Ejemplo	Relación Polímero 1 y Polímero 2 y (Caudal en la alimentación)	Velocidad del Tornillo de la Extrusora (rpm)	Temperatura del Fundido en la Extrusión (°C)	Temperatura de Mezcla del Fundido (°C)	Temperatura de Salida de la Mezcla (°C)	Tamaño Promedio de Partícula D50 (µm)	Tamaño Máximo de Partícula D50 (µm)
11	E-MA-GMA : Elvacite 2669 1:2 (1,40 kg/h)	200	220	200	150	0,6	40
11C No enfriada bruscamente	E-MA-GMA : Elvacite 2669 1:2 (1,40 kg/h)	200	220	150	150	3,0	400
12	Fusabond M613-05 : Elvacite 2669 1:4 (1,70 kg/h)	200	220	170	170	1,5	15
12 C No enfriada bruscamente	Fusabond M613-05 : Elvacite 2669 1:4 (1,70 kg/h)	200	220	200	170	3,0	300

El Ejemplo 11 era una repetición del Ejemplo 7b.

Los Ejemplos 12 y 12C usaron los mismos polímeros que en el Ejemplo 2, pero se hicieron usando diferentes condiciones de la extrusora.

Ejemplos 13-18

- 5 Las mezclas de biopolímero de polihidroxialcanoato (P209 ó P216) y de estireno-anhídrido maleico (SMA 1 ó SMA2) se procesaron a través de la extrusora usando las condiciones indicadas a continuación y se enfriaron bruscamente o no a la salida de la extrusora, tal como se indica. La Tabla 4 resume los datos del tamaño de partícula usando biopolímero de polihidroxialcanoato como Polímero 1 y diferentes grados de estireno-anhídrido maleico como Polímero 2.
- 10 Todos los Ejemplos 13-18 se procesaron a una velocidad del tornillo de la extrusora de 200 rpm, a una temperatura de extrusión del fundido de 200 °C, a una temperatura de mezcla del fundido de 170 °C y a una temperatura de salida de la mezcla de 170 °C.

Las dispersiones se hicieron usando el siguiente procedimiento:

- 15 Se colocaron el material extruido o producto sólido (100 partes), el agua (300 partes), y la disolución de hidróxido de sodio (5 partes de disolución acuosa al 25 %) en un vaso de precipitados de vidrio. El contenido se sometió a condiciones de alto esfuerzo cortante por medio de un Homogeneizador de Alta Velocidad Silverson a 8.000 rpm durante 30 minutos. El vaso de precipitados se colocó en un baño de hielo para mantener la temperatura entre 20-30 °C. El producto resultante se filtró a través de tela de muselina y el producto filtrado se analizó usando un instrumento Malvern Mastersizer S para establecer el tamaño promedio de partícula de la dispersión resultante de polímeros.

20

Tabla 4

Ejemplo	Relación Polímero 1 y Polímero 2 y (Caudal en la alimentación)	Tamaño Promedio de Partícula D50 (µm) enfriadas bruscamente	Tamaño Promedio de Partícula D50 (µm) no enfriadas bruscamente
13	P209:SMA 1 1:4 (3,0 kg/h)	4,1	6,8
14	P209:SMA 1 1:2 (3,0 kg/h)	6,3	10,0
15	P226:SMA 1 1:2 (3,0 kg/h)	5,8	10,2
16	P209:SMA 1 1:4 (3,0 kg/h)	5,8	6,4
17	P209:SMA 2 1:2 (3,0 kg/h)	7,2	9,3
18	P226:SMA 2 1:2 (3,0 kg/h)	5,9	10,5

El PHA y SMA co-reaccionan por acidólisis y transesterificación.

Como se muestra en los ejemplos anteriores, el enfriamiento brusco del producto produce partículas más finas de PHA.

- 25 El Ejemplo 13 (enfriado bruscamente) se aplicó sobre un panel de vidrio usando un esparcidor de bloque para dar un espesor de película húmeda de aproximadamente 100 micras. La película se dejó secar a temperatura ambiente durante 3 días. La película resultante era de apariencia blanca y suave. La película se sometió a un Ensayo con Péndulo de Dureza Erichsen y dio un valor de dureza de 140 segundos.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la fabricación de una dispersión acuosa de polímeros que comprende las etapas de
 - i) proporcionar una mezcla de un primer y segundo polímero cada uno con una viscosidad mayor que 30 Pa·s a 100 s⁻¹ cuando se mide a 100 °C, comprendiendo la mezcla
 - 5 a) de 1 a 60 partes en peso de un primer polímero no miscible en medio acuoso y que comprende opcionalmente restos reactivos y
 - b) de 40 a 99 partes en peso de un segundo polímero que comprende grupos dispersantes, siendo el polímero miscible en el medio acuoso y comprendiendo opcionalmente además restos reactivos con los restos en el primer polímero
 - 10 ii) hacer que los polímeros se fundan a una temperatura elegida en condiciones de alto esfuerzo cortante en una extrusora para formar una mezcla íntima de los polímeros
 - iii) hacer que opcionalmente los restos reactivos del primer y segundo polímero reaccionen entre sí, en condiciones de alto esfuerzo cortante en una extrusora, para formar una mezcla reaccionada
 - 15 iv) enfriar bruscamente la mezcla fundida de la etapa ii) o de la etapa iii) fuera de la extrusora para formar un producto sólido
 - v) romper opcionalmente el producto sólido en partes más pequeñas
 - vi) poner en contacto el producto sólido con el medio acuoso

en el que el medio acuoso disuelve al segundo polímero pero no al primer polímero para formar una dispersión que comprende micropartículas del primer polímero en una disolución acuosa del segundo polímero.
- 20 2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el primer y segundo polímero comprenden restos reactivos en los que los restos en el primer polímero son reactivos con los del segundo.
 3. Un proceso según la reivindicación 2, en el que se hacen reaccionar al menos algunos de los restos reactivos.
 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que se hacen reaccionar todos los restos reactivos.
 5. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el enfriamiento brusco de la etapa iv) se lleva a cabo mediante la extrusión de la mezcla fundida de la salida de la extrusora en un líquido de enfriamiento.
 - 25 6. Un proceso según la reivindicación 5, en el que el líquido de enfriamiento es agua.
 7. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la velocidad de enfriamiento de la mezcla de reacción en la etapa iv) es al menos 50 °C/minuto.
 - 30 8.. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo polímero tiene un índice de acidez de al menos 30 mg de KOH/g de sólidos de polímero no volátil.
 9. Una dispersión de partículas de polímero producida por el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
 10. Una dispersión según la reivindicación 9, en el que el primer polímero es polipropileno o copolímero de polipropileno y el segundo polímero es un acrilato o un metacrilato con un índice de acidez de al menos 30 mg de KOH/g de polímero.
 - 35 11. Una dispersión según la reivindicación 9, en la que el primer polímero es un polihidroxialcanoato.
 12. Una dispersión según la reivindicación 11, en la que el segundo polímero es un estireno-anhídrido maleico.
 13. Una dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a la reivindicación 12, en la que la dispersión está libre de líquido orgánico.
 - 40 14. Una composición de revestimiento que comprende una dispersión de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a la reivindicación 13.
 15. Una composición de revestimiento según la reivindicación 14, y un agente de reticulación.
 16. Un artículo revestido con una composición de revestimiento según la reivindicación 14 o la reivindicación 15.