

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 488 497**

51 Int. Cl.:

C08J 3/11 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C09D 151/06 (2006.01)

C09D 123/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2009 E 09748348 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2350169**

54 Título: **Dispersiones poliméricas de distribución estrecha de tamaño de partícula**

30 Prioridad:

12.11.2008 EP 08019750

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

27.08.2014

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)**

**Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

CHOUDHERY, RIAZ AHMAD

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 488 497 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 poliméricas de distribución estrecha de tamaño de partícula

5 La presente invención se refiere a dispersiones poliméricas que comprenden, en particular, dispersiones de polipropileno modificado en un líquido portador orgánico, útiles como composiciones de revestimiento especialmente para su uso en recipientes metálicos para bebidas y alimentos y en aplicaciones de termosellado para recipientes. También se proporciona un procedimiento para preparar las dispersiones.

10 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 sabor. Sin un recubrimiento interno, la mayoría de las latas de alimentos o bebidas 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 horno típicas usadas son de aproximadamente 200 °C durante 6 a 12 minutos para los metales laminados y de aproximadamente 300 °C durante 8-30 segundos para metal en forma de bobina. 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.

20 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 para dar lugar a la lata.

25 Cuando se llenan las latas con alimentos, normalmente los contenidos se esterilizan por medio de calentamiento de la lata sellada hasta temperaturas de aproximadamente 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 otros recubrimientos.

35 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 tras 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.

40 En muchas aplicaciones, los revestimientos se aplican en forma de películas muy finas para producir películas secas de no más que 10 µm de espesor. En tales circunstancias, los revestimientos deben estar libres de materia particulada mayor que este tamaño.

45 Con frecuencia, las dispersiones poliméricas se usan para formular revestimientos. Desafortunadamente, éstas contienen partículas demasiado grandes para resultar apropiadas para su uso en aplicaciones que requirieran películas muy finas. Los revestimientos procedentes de dichas dispersiones no son uniformes, y producen no solo superficies bastas sino también problemas en cuanto a propiedades tales como propiedades de adhesión y propiedades protectoras.

De este modo, es necesario un proceso mejorado para la fabricación de dispersiones poliméricas de tamaño de partícula pequeño y distribución de tamaño de partícula estrecha.

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

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

55 ii) provocar que los polímeros se fundan a una temperatura seleccionada en condiciones de elevada cizalladura en un dispositivo de extrusión para formar una mezcla estrecha de los polímeros

iii) provocar que determinados grupos de ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico del polipropileno reaccionen con al menos determinados grupos funcionales del segundo polímero para formar una mezcla de reacción, en condiciones de alta cizalladura en un dispositivo de extrusión

5 iv) enfriar la mezcla de reacción, a una tasa de al menos 50 °C/minuto, fuera del dispositivo de extrusión para formar un producto sólido

v) opcionalmente romper el producto sólido en fragmentos pequeños

vi) poner en contacto el producto sólido con un líquido orgánico

10 en el que el líquido orgánico se escoge para que sea un buen disolvente para el segundo polímero y un disolvente pobre para el polímero de polipropileno, de manera que se forme una dispersión que comprenda partículas de polipropileno en una disolución del segundo polímero disuelto en el líquido orgánico.

La velocidad de enfriamiento de la mezcla de reacción debería ser lo más elevada posible.

Más preferentemente de 50 a 6000 °C/minuto, incluso más preferentemente de 75 °C/minuto a 6000 °C/minuto, todavía más preferentemente de 100 °C/minuto a 6000 °C/minuto.

15 Preferentemente, la mezcla de reacción abandona el dispositivo de extrusión a una temperatura de 100 a 230 °C, más preferentemente de 130 a 200 °C, incluso más preferentemente de 140 a 190 °C y del modo más preferido de 150 a 180 °C.

20 Preferentemente, en la etapa iv), la mezcla de reacción se somete a extrusión desde la salida del dispositivo de extrusión al interior de un líquido de enfriamiento, preferentemente a una temperatura por debajo de temperatura ambiente. Dicho líquido de enfriamiento no debe disolver ninguno de los componentes de la mezcla de reacción o producto.

Preferentemente, la temperatura inicial, es decir antes de que entre la fracción sometida a extrusión, del líquido de enfriamiento debería ser lo más baja posible con el fin de enfriar la mezcla de reacción de la manera más rápida posible. En el caso de agua, la temperatura inicial es preferentemente de 5 a 20 °C, más preferentemente de 10 a 17 °C, incluso más preferentemente de 12 a 17 °C y del modo más preferido de 13 a 17 °C.

25 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.

30 preferentemente, el polímero de polipropileno tiene un peso molecular medio expresado en peso (Mw) de 30.000 Dalton a 200.000 Dalton, más preferentemente de 40.000 a 150.000 Dalton, incluso más preferentemente de 45.000 a 130.000 Dalton y del modo más preferido de 45.000 a 100.000 Dalton. Por debajo de aproximadamente 20.000 Dalton, el polímero tiene una resistencia mecánica baja y el sellado que se forma es débil, dando como resultado un mayor riesgo de que ocurra el fallo del sellado. 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 dispositivo de extrusión.

35 El polímero de polipropileno transporta suficientes grupos de ácido carboxílico o grupos de anhídrido de ácido carboxílico para proporcionar un valor de ácido (AV) de 2 a 50 mg de KOH/g de polímero nv, preferentemente de 2 a 20 mg de KOH/g y del modo más preferido de 2 a 9 mg de KOH/g. Por debajo de 2 mg de KOH/g la calidad de la dispersión es pobre ya que el tamaño de partícula es grueso y la dispersión inestable, formándose un sedimento que no se puede re-dispersar de manera sencilla. Además, la adhesión a metal a tal AV (por sus siglas en inglés) bajo es deficiente.

40 Es probable que a valores de ácido de 2 a 50 mg de KOH/g del polímero no todas las cadenas poliméricas de polipropileno transporten grupos de ácido carboxílico o grupos de anhídrido de ácido carboxílico, especialmente a valores de ácido por debajo de aproximadamente 20 mg de KOH/g. Se comprende que dichos polímeros tienen 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.

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

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

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 (también denominado en la presente memoria como polímero 2) puede ser cualquier polímero que transporte grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos de ácido carboxílico o los grupos de anhídrido de ácido carboxílico del polímero de polipropileno. Se prefieren más los polímeros útiles en la formación de recubrimientos protectores para envases de metal especialmente latas para alimentos y bebidas. Ejemplos apropiados incluyen resinas epoxi (es decir, que contienen restos de oxirano), especialmente resinas diepoxi, preferentemente procedentes de éter diglucídico de bis fenol A (con frecuencia denominada BADGE); resinas fenoxi, aceites y polímeros epoxidados tales como aceite de soja epoxidado o polibutadieno epoxidado y poli(resinas de éster), resinas alquídicas, resinas acrílicas especialmente resinas acrílicas que contienen monómero de metacrilato de glucidilo y poli(resinas de uretano). De las resinas epoxi basadas en BADGE, las más preferidas son resinas epoxi de EEW de 450 a 6500. El valor de EEW preferido para las resinas acrílicas que contienen metacrilato de glucidilo es también de 450 a 6500.

Cuando el polímero 2 es una resina epoxi, se puede llevar a cabo la reticulación por medio de catálisis ácida de los propios restos de oxirano para producir un revestimiento de auto-reticulación. En dichas circunstancias no se requieren agentes de reticulación externos.

preferentemente, 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, dicho polímero se escoge para modificar una propiedad de revestimiento tal como adhesión, deslizamiento o dureza o para modificar la resistencia al sellado de una composición apta para termo sellado basada en la dispersión resultante.

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

Las resinas de reticulación apropiadas se deben seleccionar de acuerdo con los grupos funcionales de cualquiera de los polímeros primero y segundo o ambos. 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.

Se cree que al menos algunos de los grupos de ácido carboxílico y/o grupos de 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 de ácido carboxílico y/o grupos de anhídrido de ácido carboxílico del polímero de polipropileno reaccionan con los grupos de hidroxilo y/o los grupos de 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. preferentemente, todos los grupos de ácido carboxílico/o de anhídrido de ácido carboxílico reaccionan con los grupos funcionales en el segundo polímero.

Se cree que las partículas tienen una estructura de tipo núcleo-carcasa estando constituido el núcleo predominantemente de polipropileno que no soporta grupos de ácido carboxílico o de 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 de ácido carboxílico o de anhídrido de ácido carboxílico. Se cree que la mayoría del segundo polímero se disuelve en el líquido orgánico que forma la fase continua de la dispersión.

El tamaño medio de partícula de las dispersiones de la invención es preferentemente de menos que 5 μm , más preferentemente menos que 2 μm . Esto garantiza que la estabilidad de almacenamiento de las dispersiones sea buena y que se minimice cualquier pérdida por filtración durante la fabricación.

Se pueden usar otras combinaciones poliméricas co-reactivas en la invención.

Las alternativas al primer polímero de polipropileno incluyen polímeros de poliamida, poliéster y poliolefina funcional. Preferentemente, son semi-cristalinos.

En otro aspecto de la invención, se proporciona una dispersión de partículas poliméricas producida por medio del proceso de la invención.

- 5 En otro aspecto de la invención, se proporciona una composición de revestimiento que comprende una dispersión de la invención y opcionalmente un agente de reticulación.

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

Ahora se ilustra la invención por medio de los siguientes ejemplos.

10 **Ejemplo 1**

Se usó un dispositivo de extrusión de doble husillo (Leistritz micro 18 GL 40 D disponible en Leistritz Aktiengesellschaft, Nuremberg)) que tenía dos husillos que rotaban en la misma dirección a una velocidad de 200 rpm. Se dividió el barril del dispositivo de extrusión en tres zonas con, de manera secuencial, una zona de alimentación mantenida a temperatura ambiente de aproximadamente 22 °C, una zona de mezcla/reacción a 230 °C y aguas abajo de la misma una zona de enfriamiento mantenida a 170 °C.

- 15

El perfil del husillo en la zona de alimentación consistió en elementos de husillo de transporte. En la zona de mezcla/reacción, el perfil de husillo consistió en elementos de husillo de amasado y elementos de 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 80 partes en peso de epoxi (DER 669-20) y 20 partes de polipropileno maleinizado (FusaBond M613-05) en el interior de la captación de la zona de alimentación del dispositivo de extrusión a una tasa de 5,0 kg/hora. Se transportó la mezcla a la zona de mezcla de la masa fundida/reacción donde se fundió y formó una mezcla íntima en las condiciones de alta cizalladura del extrusor. Posteriormente, se hizo pasar la masa fundida resultante a la zona de enfriamiento y abandonó el dispositivo de extrusión. Se recogió el producto en un recipiente receptor (5 litros) que contenía 3 litros de agua fría a 15 °C. Se recogió el producto durante un período de 5 minutos. Posteriormente, se secó el producto a 60 °C durante 15 minutos y se molió usando un molinillo de café.

- 20
- 25

Se dispersó el producto sólido en Dowanol DPEM a 35 % en peso de sólidos teóricos por medio de la adición lenta del producto molido sobre disolvente DPM Dowanol caliente en un recipiente de vidrio agitado a 80 °C. Todas las dispersiones se filtraron a través de muselina. Se determinó la distribución de tamaño de partícula de las dispersiones usando un instrumento Malvern Mastersizer S.

30 **Ejemplo Comparativo A**

Para el ejemplo comparativo, se repitió el procedimiento anterior usando los mismos ingredientes pero se recogió el producto en el recipiente sin nada de agua y por ello el producto no recibió el enfriamiento rápido forzado del Ejemplo 1.

La Tabla 1 muestra los datos de tamaño de partícula usando un instrumento Malvern Mastersizer S.

- 35

Tabla 1

Referencia de Dispersión	Tamaño de partículas (µm)		
	D50	D90	D100
Ejemplo 1	1,1	1,6	2,5
Ejemplo Comparativo 1	1,1	157,2	443

Resulta evidente a partir de la Tabla 1 que mientras ambos procesos producen un valor similar de tamaño medio de partícula (el valor D50) de 1,1 µm, los valores de D90 (es decir 90 % de las partículas son menores que este diámetro) y D100 (es decir, 100 % de las partículas son menores que este diámetro) son considerablemente diferentes. Los valores grandes de D90 o D100 indican la presencia de partículas de gran tamaño que tendrían que retirarse por medio de filtración (provocando problemas de procesado y generación de residuos) y/o el aspecto posterior del revestimiento se vería comprometido (revestimientos no uniformes).

- 40

Ejemplo 2

Se usó el mismo método que en el Ejemplo 1 con los siguientes cambios:

El dispositivo de extrusión fue un dispositivo de extrusión de doble husillo Leistritz 40 mm 48L/D.

La velocidad del husillo fue de 500rpm

- 5 La proporción de polipropileno maleinizado fue la misma pero la tasa de alimentación fue de 20 kg/h. El recipiente de recogida fue un tambor de aluminio 2051 que contenía 100 l de agua a 15 °C y el tiempo de recogida fue de 15 minutos. Se convirtió la dispersión recogida en una dispersión usando el mismo método que en el Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo 2

Se usó el siguiente procedimiento e ingredientes:

- 10 Se usó un dispositivo de extrusión de husillo doble (Leistritz 40 GL 48 D disponible en Leistritz Aktiengesellschaft, Nurember) que tenía dos husillos que rotaban en la misma dirección a una velocidad de 500 rpm. Se dividió el barril del dispositivo de extrusión en cuatro zonas con, de forma secuencial, una zona de alimentación mantenida a temperatura ambiente de aproximadamente 22 °C, una zona de mezcla/reacción a 230 °C y una zona de dilución mantenida a 170 °C, aguas abajo de la cual hay una zona de enfriamiento mantenida a 150 °C.

- 15 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.

- 20 Se midió una mezcla de 80 partes en peso de epoxi (DER 669-20) y 20 partes de polipropileno maleinizado (FusaBond M613-05) en la captación de la zona de alimentación del dispositivo de extrusión a una tasa de 20 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 alta cizalladura del extrusor. Aguas abajo de la zona de mezcla/reacción, en la zona de dilución, se midió un líquido orgánico, Dowanol DPM, a una tasa de 35 kg/hora provocando que la resina epoxi fundida se disolviera en el líquido. Posteriormente, se hizo pasar la composición resultante a la zona de enfriamiento en la cual se formaron las partículas de PP, después de lo cual la dispersión final salió a 120 °C y se recogió en un recipiente de separación.

Se filtraron ambas dispersiones a través de muselina y se determinó la distribución de tamaño de partícula y los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

Referencia de Dispersión	Tamaño de partículas (µm)		
	D50	D90	D100
Ejemplo 2	0,6	1,2	9,8,
Ejemplo Comparativo 2	2,8	9,8	18,0

- 30 A partir de los datos de la Tabla 2, resulta evidente que el método usado para preparar la dispersión del Ejemplo 2 proporciona por un lado un tamaño de partícula similar, 0,6 µm en comparación con 2,8 µm, y por otro una distribución de tamaño de partículas mucho más estrecha y, por consiguiente, menos partículas de tamaño muy grande.

Ejemplos 3 a 12

Los Ejemplos 3 a 10 usan el método y los ingredientes descritos a continuación para preparar el producto sólido y las dispersiones procedentes de los productos.

- 40 El método usado para preparar el producto sólido fue como en el Ejemplo 1 exceptuando que la velocidad de husillo fue de 200 rpm y la alimentación de sólidos consistió en 1 parte de polipropileno maleinizado (FusaBond M613-05) y 2 partes de resina y una alimentación a una tasa de 1,5 kg/h en el interior del dispositivo de extrusión. Se recogieron los productos sólidos en agua a 15 °C. Se convirtieron los productos sólidos en dispersiones tomando 3 gramos de productos sólidos secos y 27 gramos de Dowanol DPM y colocándolos en recipientes de vidrio con reborde. Posteriormente, se colocaron los recipientes en un baño de agua de ultrasonidos a 75 °C. La acción del calor y los ultrasonidos provocaron la disolución de la resina para producir una dispersión de PP en la disolución de resina.
- 45 Se midió la distribución de tamaño de partícula usando un instrumento Malvern Mastersizer S como anteriormente.

ES 2 488 497 T3

Para los Ejemplos 11 y 12 se usó el mismo método con los siguientes cambios:

1 parte de polipropileno maleinizado a 4 partes de resina,

la zona de reacción/mezcla fundida fue de 260 °C en lugar de 230 °C y

5 el disolvente usado para preparar la dispersión fue una mezcla de 3:1 de acetato de éter metílico de propilen glicol y Solvesso 100.

La Tabla 3 recoge los ingredientes y las condiciones de procesado usadas y las distribuciones medias de tamaño de partícula.

La resina Elvacite 4400 es un copolímero de metacrilato con funcionalidad de hidroxilo suministrado por Lucite International.

10 Las Resinas A a E Elvacite EDP son copolímeros de metacrilato con funcionalidades de hidroxilo y/o glucidilo (proporcionadas en la Tabla 3) y tienen una temperatura de transición vítrea de 50 °C y un peso molecular de aproximadamente 15 000 Dalton. Estos copolímeros también están disponibles en Lucite International.

Eastman CAB-551 es una resina de butirato y acetato de celulosa suministrada por Eastman Chemical Company.

Dynapol L205 y Dynapol L651 son poliésteres saturados disponibles en Evonik Industries.

15 La resina fenólica butilada FRJ 551H es una resina termo reactiva suministrada por SI Group Incorporated.

Dowanol DPM y acetato de éter metílico de propilen glicol están disponibles en Dow Chemical Company.

Solvesso 100 se encuentra disponible en ExxonMobil Chemical Company.

Se puede apreciar que cuando el segundo polímero (polímero 2) tiene funcionalidad epoxi, el tamaño de partícula de la dispersión disminuye a medida que se reduce el Peso Equivalente de Epoxi (EEW).

20 Existe un pequeño efecto de variación de los valores de hidroxilo entre 50 y 95 mg de KOH/g de polímero 2.

Tabla 3

Ejemplo	Polímero 2	Valor de hidroxilo del polímero 2 (mgKOH/ 1 g de polímero 2)	Peso Equivalente de Epoxi (EEW) del polímero 2	Temperatura de Extrusión en Masa Fundida (°C)	Temperatura de Extrusión de Mezcla en Masa Fundida (°C)	Temperatura de Salida de la Mezcla de Reacción (°C)	Tamaño medio de partícula de la dispersión (µm)
3	Elvacite 4400	95	0	200	170	170	6,0
4	Resina A de Elvacite EDP	55	0	200	170	170	6,0
5	Resina B Elvacite EDP	55	5680	200	170	170	1,9
6	Resina C Elvacite EDP	55	2840	200	170	170	1,1
7	Resina D Elvacite EDP	55	2130	200	170	170	1,0
8	Resina E Elvacite EDP	0	2840	200	170	170	1,3
9	Eastman CAB-551	50	0	200	170	170	6,0
10	Resina	No determinado	0	165	150	150	3,0

Ejemplo	Polímero 2	Valor de hidroxilo del polímero 2 (mgKOH/ 1 g de polímero 2)	Peso Equivalente de Exoxi (EEW) del polímero 2	Temperatura de Extrusión en Masa Fundida (°C)	Temperatura de Extrusión de Mezcla en Masa Fundida (°C)	Temperatura de Salida de la Mezcla de Reacción (°C)	Tamaño medio de partícula de la dispersión (µm)
	Fenólica FRJ 551H						
11	Dynapol L205	10	0	260	170	170	6,7
12	Dynapol L651	5	0	260	170	170	3,4

Todos los ejemplos estuvieron libres de partículas de diámetro medio de partícula menor que 20 µm

Ejemplos de Revestimiento

Ejemplos de Revestimiento 1-5

- 5 Se convirtieron algunos de los productos sólidos de la Tabla 3 en dispersiones de alto contenido en sólidos y posteriormente en revestimientos de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se colocaron 10 gramos de producto sólido (o polímero 2 por sí mismo) y 20 gramos de Dowanol DPM en recipientes de vidrio con reborde y posteriormente se introdujeron los recipientes en un baño de agua de ultrasonidos a 75 °C durante una hora. Se enfrió la dispersión hasta temperatura ambiente y se añadieron 7 gramos de disolución de resina Phenolic FRJ 551 en Dowanol DPM (30 % en peso de sólidos) junto con 3 gotas de ácido fosfórico (SG de 1,75) como catalizador. Se aplicaron las formulaciones resultantes usando un K-Bar número 28 sobre placas de acero ETP y se secaron en la estufa a 200 °C durante 10 minutos.

Ejemplo de Revestimiento 6

- 15 Mismo procedimiento que para los ejemplos 1-5 anteriores exceptuando que no se añadió resina de agente de reticulación Phenolic FRJ 551 y se añadieron 0,4 gramos de ácido fosfórico.

Los revestimientos resultantes se sometieron a un ensayo de plegado en cuña y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo de Revestimiento	Polímero 2	% de Pase de Plegado en Cuña para la formulación de resina sola	% de Pase de Plegado en Cuña para la resina/formulación de PP
1	Elvacite 4400	70	85
2	Resina B Elvacite EDP	65	85
3	Resina C Elvacite EDP	70	90
4	Resina D Elvacite EDP	70	95
5	Eastman CAB 551	60	85
6*	Resina C Elvacite EDP	0-10	80-90

*Libre de agente de reticulación

Todos los Ejemplos de Revestimiento tuvieron un curado aceptable medido por medio de frotado con disolvente.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la fabricación de una dispersión polimérica que comprende las etapas de
- 5 i) proporcionar una mezcla que comprende de 2 a 60 partes en peso de un primer polímero de polipropileno que tiene suficientes grupos de ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico equivalentes a un valor de ácido de 2 a 50 mg de KOH/g de polímero nv y de 40 a 98 partes en peso de un segundo polímero que tienen un exceso molar de grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos de ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico del polipropileno.
- 10 ii) provocar que los polímeros se fundan a una temperatura seleccionada en condiciones de elevada cizalladura en un dispositivo de extrusión para formar una mezcla estrecha de los polímeros
- iii) provocar que determinados grupos de ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico del polipropileno reaccionen con al menos determinados grupos funcionales del segundo polímero para formar una mezcla de reacción, en condiciones de alta cizalladura en un dispositivo de extrusión
- 15 iv) enfriar la mezcla de reacción, a una tasa de al menos 50 °C/minuto, fuera del dispositivo de extrusión para formar un producto sólido
- v) opcionalmente romper el producto sólido en fragmentos pequeños
- vi) poner en contacto el producto sólido con un líquido orgánico
- en el que el líquido orgánico se escoge para que sea un buen disolvente para el segundo polímero y un disolvente pobre para el polímero de polipropileno, de manera que se forme una dispersión que comprenden partículas de polipropileno en una disolución del segundo polímero disuelto en el líquido orgánico.
- 20 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de enfriamiento rápido iv) se lleva a cabo por medio de extrusión de la mezcla de reacción desde la salida del dispositivo de extrusión al interior de un líquido de enfriamiento.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el líquido de enfriamiento es agua.
- 25 4. Un proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que el peso molecular medio expresado en peso del polímero de polipropileno es desde 30000 Dalton a 200000 Dalton.
5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo polímero está seleccionado entre el grupo que consiste en resinas epoxi procedentes de éter diglucídico de bis fenol A; resinas fenoxi; resinas que comprenden metacrilato de glucidilo.
- 30 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el peso equivalente de epoxi de las resinas es de 450 a 6500.
7. Una dispersión de partículas poliméricas producidas por medio del proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
8. Una composición de revestimiento que comprende una dispersión de acuerdo con la reivindicación 7.
- 35 9. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 8 que además comprende un agente de reticulación.