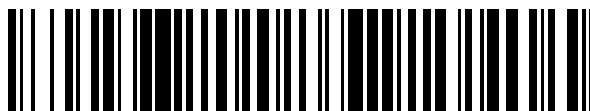


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 408**

51 Int. Cl.:

C08F 283/10 (2006.01)

C08L 51/08 (2006.01)

C09D 151/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2005 E 05819988 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014 EP 1833866**

54 Título: **Dispersiones poliméricas acuosas**

30 Prioridad:

22.12.2004 GB 0428104

03.08.2005 GB 0515985

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

22.12.2014

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.

(100.0%)

VELPERWEG 76

6824 BM ARNHEM, NL

72 Inventor/es:

CHOUDHERY, RIAZ AHMAD;

DYER, DAVID JOHN;

MILLIGAN, BRIAN DAVID y

SMITH, STUART DOUGLAS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 525 408 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 acuosas

5 La presente invención se refiere a una dispersión polimérica acuosa que comprende polímeros pre-formados modificados por polímeros de adición injertados, en particular a resinas diepoxi y resinas de polivinil butiral modificadas con polímeros de adición injertados.

10 Los recipientes metálicos para bebidas y alimentos, con frecuencia denominados latas, normalmente están revestidos en las superficies interiores para evitar la reacción entre el contenido y el metal del cual está formada la lata. Dicha reacción conduce por un lado a un deterioro no deseado de la lata y también a efectos potencialmente nocivos sobre el contenido, en particular en términos de cambios en la calidad y sabor. Sin un revestimiento interior, la mayoría de las latas de bebidas o alimentos no resultarían aptas para uso a largo plazo. Con frecuencia, el revestimiento se aplica al metal liso por medio de revestimiento con rodillos antes de formar la lata y posteriormente se seca y/o se cura en una operación de secado en estufa. Se usan temperaturas de horno típicas de aproximadamente 200 °C durante 6 a 12 minutos. Posteriormente, se forma la lata a partir del metal liso por medio de un proceso de extracción antes del llenado con bebida o alimento y finalmente se sella con un "extremo", que también está revestido. Alternativa y adicionalmente, el revestimiento se puede aplicar por medio de pulverización sobre la lata formada y se puede secar en estufa.

15 Se requiere que los revestimientos tengan una buena flexibilidad, adhesión y resistencia frente a la corrosión, resistencia frente al agua en ebullición y resistencia frente a la esterilización. Además, los revestimientos debe ser suaves, ya que los revestimientos no uniformes y rugosos provocan que las bebidas carbonatadas que contienen pierdan su dióxido de carbono dando como resultado bebidas sin gas y "sin fuerza".

20 La flexibilidad y la adhesión son esenciales si el revestimiento debe permanecer intacto durante el proceso de formación de la lata cuando se extrae la chapa metálica lisa revestida para dar lugar a la forma de la lata.

25 Cuando se llenan latas de alimentos, normalmente los contenidos se esterilizan posteriormente por medio de calentamiento de las latas selladas a temperatura de alrededor de 130 °C durante 1 ó 2 horas (dependiendo de la naturaleza del alimento). El revestimiento permanece en contacto directo con los contenidos de la lata durante un período de tiempo considerable que puede ser de muchos años. Durante la esterilización y el almacenamiento posterior, se requiere que el revestimiento conserve su integridad para evitar la corrosión de la lata metálica y para evitar la migración de, por ejemplo hierro, al interior, provocando la decoloración de los contenidos de la lata, especialmente si el exterior de la lata ha sufrido algún daño. Adicionalmente, el revestimiento no debe alterar los contenidos por medio de la liberación de cualquier otro material no deseado o por medio de la alteración del sabor o el aspecto.

30 Las propiedades de resistencia referidas anteriormente no solo afectan a la vida de anaquel del producto sino también a la salud pública y seguridad. De este modo, existen requisitos específicos y particularmente estrictos de las composiciones de revestimiento para los interiores de las latas que son diferentes de los de otros revestimientos.

35 Las resinas epoxi de tipo bis fenol A, reticuladas con una variedad de agentes de reticulación tales como resinas de fenol-formaldehído, se usan comúnmente para revestir el interior de latas. Se han llevado a cabo mejoras por medio de la modificación de dichas resinas epoxi con adición de polímeros, especialmente polímeros de adición que contienen restos funcionales de ácido tales como ácido acrílico o metacrílico. Normalmente, el epóxido se disuelve en un disolvente al cual se añaden los monómeros del polímero de adición. Se añade un iniciador de injerto y los monómeros polimerizados. De esta forma, se modifica la resina de epóxido con polímero de adición injertado que contiene restos de ácido. La neutralización de los restos de ácido permite la dispersión del epóxido modificado en agua.

No obstante, aunque dichos revestimientos tengan un contenido de disolvente bajo, existe la necesidad de mejorar la flexibilidad y el rendimiento de corrosión.

45 La solicitud de patente Japonesa abierta a inspección pública JP-11 343456 describe una variación del enfoque descrito con anterioridad. Ésta implica la adición de una resina no modificada, tal como poliéster o polivinil butiral, a la dispersión acuosa polimérica de adición-epóxido conocida descrita anteriormente y la reticulación con un agente de reticulación de fenol-formaldehído. No obstante, este enfoque todavía produce un rendimiento de película inapropiado. En particular, los revestimientos turbios y rugosos se producen con pobre resistencia frente a la corrosión. El documento JP-53 146733 divulga monómeros vinílicos polimerizados en disolvente orgánico que contienen PVB. La resina resultante se usa como sustancia formadora en diversas aplicaciones de revestimientos que no son para latas basados en disolvente. El documento EP 0 629 643 divulga el uso de poliésteres insaturados modificados.

55 El documento US5252669 divulga una resina apta para reducción en agua producida por medio de injertado en un disolvente orgánico de un polímero termoplástico sobre un polímero termoestable que se ha copolimerizado con monómeros que contienen un grupo ácido para dar lugar a un polímero resultante soluble en agua.

- 5 En un primer aspecto de la invención, se proporciona una dispersión acuosa que contiene partículas poliméricas y opcionalmente un agente de reticulación, comprendiendo dichas partículas una resina diepoxi preformada y al menos otro polímero excluyendo poliéster, en el que la resina epoxi y el otro polímero están al menos parcialmente modificados con un polímero de adición injertado que comprende una cantidad eficaz de resto de dispersión copolimerizable iónico o no iónico.
- En un segundo aspecto de la invención, se proporciona una composición de revestimiento que comprende la dispersión acuosa.
- 10 En un tercer aspecto de la invención, se proporciona un recipiente metálico revestido con la composición de revestimiento y opcionalmente secado en estufa a una temperatura suficiente para provocar la reticulación del revestimiento.
- 15 Cada partícula presente en la dispersión acuosa de partículas poliméricas contiene una mezcla íntima de todas las especies poliméricas. De este modo, se forma un revestimiento más homogéneo. Esto no sucede cuando se mezcla simplemente una dispersión de polímero de diepoxi modificado con una dispersión de polímero de PVB modificado, ya que los polímeros están en partículas diferentes y, de este modo, no están en dicho contacto estrecho. Esto tiene como resultado regiones del revestimiento con diferentes composiciones. Dicha inhomogeneidad tiene como resultado propiedades de revestimiento pobres.
- 20 Por diepoxi se entiende que, de media, la resina epoxi tiene dos grupos epoxi por molécula. Preferentemente, el peso equivalente de epoxi (EEW) es de 500 a 10000, más preferentemente de 750 a 6000 y del modo más preferido de 2000 a 4500. El peso equivalente de epoxi es un indicativo del número de grupos epoxi por cadena polimérica. Por ejemplo, una resina epoxi de EEW 750, tiene un resto epoxi por cada peso molecular de 750 Dalton.
- 25 Ejemplos apropiados de resina diepoxi se encuentran comercialmente disponibles e incluyen los procedentes de éter diglucídico de bis fenol A (BADGE) tal como Epitoke 1004 y Araldite 6084, siendo ambas resinas diepoxi de tipo 4; Epikote 1007 es de tipo 7 y DER 669-20 es de tipo 9. Alternativamente y de manera más conveniente, la resina diepoxi preformada de peso molecular requerido y EEW se puede fabricar in-situ haciendo reaccionar BADGE y difenol propano (también conocido como bis fenol A) en una etapa antes de la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados. De este modo, la expresión "polímero preformado" se refiere al material polimérico presente inmediatamente antes de la etapa de polimerización. Los diepoxis fosfatados no resultan apropiados ya que introducen sensibilidad al agua de los revestimientos derivados, aunque pequeñas cantidades, por ejemplo menos de 5 % en peso de sólidos poliméricos, resultan aceptables en algunas aplicaciones no críticas.
- 30 Generalmente, la palabra "tipo" en el contexto anterior se entiende, por parte de los expertos en la técnica, como que significa el número medio de unidades de repetición en la cadena principal de la resina. Como tal, a medida que aumenta el número de tipo, aumenta el peso molecular y también aumenta EEW para un número concreto de restos epoxi. Las resinas diepoxi procedentes de BADGE resultan preferidas ya que producen la mejor resistencia frente a la corrosión cuando se usan los revestimientos derivados de las mismas en los interiores de los recipientes metálicos.
- 35 Por injertado se entiende que se forma un enlace químico, probablemente de tipo covalente, entre los polímeros preformados y el polímero de adición. Sin pretender quedar ligado a esto, se piensa que cada polímero modificado tiene una estructura de tipo peine, de manera que el polímero preformado forma la cadena principal y el polímero de adición que depende del mismo, probablemente a partir de un átomo de carbono que tiene inicialmente un átomo de hidrógeno susceptible de abstracción. Los átomos de hidrógeno que resultan fácilmente susceptibles de abstracción son los que están unidos a átomos de carbono secundarios o terciarios.
- 40 Se usa un iniciador de polimerización para polimerizar los monómeros de adición. El iniciador debe ser tipo injerto. Por medio de esto, se entiende que es posible abstraer un átomo de hidrógeno de la cadena principal de polímero preformado. Ejemplos apropiados de dichos iniciadores incluyen el de tipo peróxido tal como peróxido de benzoilo, peróxido de di(butilo terciario), peroxi-2-etil hexanoato de butilo terciario y peroxibenzoato de butilo terciario. El más preferido es peróxido de benzoilo. Para llevar a cabo el injertado de manera eficaz del polímero de adición en el polímero preformado, preferentemente la cantidad de iniciador debería ser de 1 a 10 %, calculado sobre el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados usados, más preferentemente de 2 a 9 % y del modo más preferido de 3 a 8 %.
- 45 Preferentemente, la polimerización se lleva a cabo elevando la temperatura por encima de la temperatura de descomposición del iniciador. La selección cuidadosa del líquido de vehículo orgánico permite llevar a cabo la etapa de polimerización a la temperatura de reflujo de la mezcla de polimerización, facilitando el control de temperatura. Alternativamente, se puede llevar a cabo la polimerización fuera de reflujo y se puede controlar la temperatura por otros medios. Preferentemente, se lleva a cabo la polimerización de 50 a 200 °C, más preferentemente de 100 a 200 °C y del modo más preferido de 110 a 140 °C.
- 50 Se debe seleccionar al menos el otro polímero preformado entre los polímeros que tienen átomos de hidrógeno susceptibles de abstracción, de modo que, en presencia del iniciador de polimerización y los monómeros etilénicamente insaturados, se forme un copolímero injertado con polímero de adición-polímero preformado.
- 55

- Ejemplos apropiados de dichos polímeros preformados incluyen poli(acetales de vinilo) tales como polivinil butiral y polivinil formal; poli(cloruro de vinilo); etileno y sus copolímeros incluyendo acetato de etileno vinilo, etileno-metacrilato de metilo, etileno-acrilato de butilo, etileno-acrilato de isobutilo, etileno-monóxido de carbono, etileno-anhídrido maleico, etileno-ácido acrílico, etileno-alcohol vinílico; propileno y sus copolímeros incluyendo propileno-anhídrido maleico, propileno-ácido acrílico y copolímeros de etileno-propileno; celulosa y sus copolímeros incluyendo carboxi metil celulosa, acetato de celulosa, etil hidroxil etil celulosa, hidroxil propil metil celulosa; butadieno-acrilonitrilo, butadieno-estireno; poliisobutileno, estireno-isobutileno; siloxanos incluyendo metil hidrogeno polisiloxano; poliamidas; poliuretanos; polioles que incluyen poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) y poli(óxido de butileno).
- Los poliésteres, por los que se entiende los polímeros con enlaces de éster en la cadena principal, no son polímeros preformados útiles ya que no son suficientemente estables frente a la hidrólisis en los sistemas acuosos de la invención. Esto tiene como resultado una pérdida de adhesión tras el ensayo de ebullición en agua, descrito con más detalle a continuación. Además, los productos de hidrólisis del poliéster también alteran el sabor del contenido de la lata.
- La proporción en peso preferida del polímero preformado con respecto a la resina diepoxi es de 6:94 a 30:70, más preferentemente es de 7:93 a 20:80 y del modo más preferido es de 6:94 a 15:85. La proporción actual usada depende del uso final; por ejemplo, cuando se requiere un revestimiento muy flexible se usa más polímero preformado; alternativamente, cuando se requiere más resistencia química, proporcionalmente se usa más resina diepoxi.
- Los polímeros preferidos incluyen los poliacetales; etileno-alcohol vinílico, etileno-acrilato de butilo y etileno-acrilato de isobutilo; anhídrido propileno maleico-butadieno-estireno; poliisobutileno, estireno-isobutileno; polisiloxano, poliuretanos, polioles.
- Se prefieren más los poliacetales. Dichos polímeros están formados por medio de saponificación de poli(acetato de vinilo) hasta poli(alcohol vinílico) y posteriormente haciendo reaccionar con un aldehído en presencia de catalizadores ácidos en agua. Los polímeros de polivinil butiral son los más preferidos, en particular los de peso molecular medio expresado en peso (Mw) mayor que 35.000 Dalton. Por debajo de esto, la resistencia frente al agua en ebullición resulta inadecuada para su uso en los interiores de latas, tal y como se mide por medio de la calificación de ebullición de agua. Más preferentemente, el peso molecular de PVB es de 35.000 a 350.000 Dalton y todavía más preferentemente de 50.000 a 100.000. Estos también producen una excelente resistencia frente a la corrosión de los revestimientos. Los grupos hidroxilo colgantes de PVB resultan especialmente deseables ya que proporcionan sitios útiles para la reticulación. Se piensa que son particularmente beneficiosos ya que se distribuyen a lo largo de la cadena polimérica, en lugar de aparecer únicamente en los extremos.
- Por medio acuoso se entiende que al menos 50 % en peso del medio de dispersión es agua, siendo el resto un disolvente orgánico, preferentemente un disolvente compatible con agua e incluso más preferentemente un disolvente soluble en agua. De manera ventajosa, la cantidad de disolvente orgánico se mantiene en un mínimo, preferentemente cero. Aunque se prefieren cantidades muy bajas, debido a las emisiones reducidas a la atmósfera, normalmente se requiere una cantidad mínima para garantizar la aptitud de pulverización adecuada del revestimiento y la humectación del sustrato metálico. Un proceso que puede producir niveles muy bajos o nulos de disolvente resulta incluso más preferido ya que proporciona un alcance mayor al formulador de revestimiento para ajustar la mezcla de disolvente con el fin de optimizar las propiedades de pulverización del revestimiento y las características de humectación.
- El copolímero de adición injertado puede comprender cualquier polímero (incluyendo copolímeros) de monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados. Ejemplos de monómeros apropiados etilénicamente insaturados incluyen ésteres de ácido (met)acrílico, amidas y nitrilos, monómeros vinílicos y ésteres vinílicos. Preferentemente, el polímero de adición procede de monómeros de éster de ácido (met)acrílico. Normalmente, la cantidad de polímero de adición requerida es de 5 a 80 % en peso, basado en el polímero preformado total, preferentemente de 10 a 70 %, más preferentemente de 10 a 60 % y del modo más preferido de 10 a 40 %.
- Usando la nomenclatura de (met)acrilato para representar tanto acrilato como metacrilato, ejemplos de ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico son ésteres de alquilo, preferentemente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etil hexilo y (met)acrilato de poli(oxietileno). También se pueden incluir monómeros con funcionalidad hidroxil tales como (met)acrilato de hidroxil etilo y (met)acrilato de hidroxil isopropilo, proporcionando sitios capaces de reaccionar con el agente de reticulación. Ejemplos de monómeros de vinilo apropiados incluyen estireno y alfa metil estireno, propionato de vinilo, butirato de vinilo, acetato de vinilo y versatato de vinilo. Preferentemente, el copolímero de adición procede de ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico y opcionalmente estireno y/o sus derivados.
- Los monómeros etilénicamente insaturados deberían contener también cantidades eficaces de resto de dispersión copolimerizable. Por copolimerizable se entiende que el resto de dispersión es capaz de copolimerizar con los monómeros etilénicamente insaturados anteriormente descritos. Los restos de dispersión pueden ser iónicos y no iónicos. Si son iónicos, pueden ser aniónicos o catiónicos. Preferentemente, son iónicos y más preferentemente son

aniónicos. Ejemplos apropiados de restos de dispersión no iónicos incluyen poli(metacrilatos de óxido de etileno) tales como (PEG)_n metacrilato en el que PEG indica polietilén glicol y n peso molecular; n es preferentemente de 350 a 2000 Dalton.

5 Por cantidad eficaz se entiende la cantidad de resto de dispersión que produce una dispersión de tamaño de partícula requerida y una estabilidad de almacenamiento apropiada. La cantidad eficaz varía de acuerdo con la naturaleza del propio resto del polímero preformado, en particular su peso molecular y naturaleza hidrófoba, y las características de solubilidad del medio acuoso. No obstante, los expertos en la técnica pueden determinar esto por medio de experimentación rutinaria. Las cantidades preferidas son de 5 a 75 % en peso del polímero de adición, preferentemente de 20 a 70 % y del modo más preferido de 30 a 60 %.

10 Ejemplos apropiados de restos de dispersión iónicos incluyen ácido (met)acrílico. Las cantidades requeridas varían de acuerdo con la naturaleza hidrófoba de los propios polímeros preformados y su peso molecular. Cuanto más hidrófobo y más elevado sea el peso molecular, más resto de dispersión se requiere para formar la dispersión en medio acuoso. Cuando se usa ácido (met)acrílico, preferentemente el valor de ácido del polímero de adición n_v de la dispersión es de 100 a 650 mg de KOH/g del polímero n_v , más preferentemente de 150 a 550 KOH/g y del modo más preferido de 250 a 450 KOH/g.

15 Preferentemente, los restos de dispersión iónicos, ya sean catiónicos o aniónicos, están al menos parcialmente neutralizados. Los agentes de neutralización apropiados para el ácido (met)acrílico incluyen los hidróxidos de metal alcalino y las bases de neutralización. Ejemplos apropiados incluyen hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, amoníaco y aminas. Se prefieren las bases de neutralización tales como amoníaco y aminas, ya que producen revestimientos sólidos secos de mejor resistencia frente al agua. Más preferentemente, se usa dimetil etanolamina.

20 Preferentemente, la composición de revestimiento es apta para reticulación. De manera ventajosa, esto se puede conseguir por medio de la adición del agente de reticulación a la disolución polimérica modificada enfriada (iv) inmediatamente antes de la etapa de dispersión v). Se escoge la temperatura a la cual se añade el agente de reticulación de manera que se conserve sustancialmente la capacidad de reticulación. En otras palabras, la temperatura está por debajo de aquella a la cual tiene lugar la reticulación. Esto tiene la ventaja adicional de que cada partícula de la dispersión comprende una mezcla estrecha de polímeros modificados y agente de reticulación. Esto garantiza que el revestimiento secado en estufa tiene una densidad de reticulación sustancialmente uniforme, evitando de este modo regiones de fragilidad, densidad de reticulación elevada y regiones no reticuladas blandas; ambas regiones producen un pobre rendimiento durante el uso en las aplicaciones para recipientes de alimentos más exigentes. Alternativamente, se puede añadir el agente de reticulación después de la etapa de dispersión, normalmente durante el proceso de fabricación del revestimiento. Generalmente, el rendimiento de dichos revestimientos es aceptable en aplicaciones en las cuales no se requiere la esterilización del contenido de la lata.

30 Los agentes de reticulación preferidos incluyen las resinas amino o aminoplastos y las resinas de fenolformaldehído o fenoplasto. Las resinas de aminoplasto apropiadas incluyen los tipos de melamina-formaldehído, benzoguanamina-formaldehído y urea-formaldehído. Los tipos de hexametoxi metil melamina son apropiados ya que son solubles en agua y se pueden añadir a la dispersión polimérica preformada cuando resulta deseable. Las resinas de fenoplasto apropiadas incluyen Santolink EP560 de Monsanto.

35 La proporción de agente de reticulación con respecto a polímero total modificado calculada en base de peso sin volumen puede variar de forma amplia. Normalmente, es de 1:99 a 50:50, preferentemente de 2:98 a 30:70, más preferentemente de 3:97 a 40:60, incluso más preferentemente de 3:97 a 30:70 y del modo más preferido de 3:97 a 20:80.

40 La invención queda ilustrada por medio de los siguientes ejemplos. Todas las cantidades están en partes en peso (pbw).

Se usaron los siguientes ingredientes en los ejemplos

45 Diepoxi Líquido DER 331 disponible en Dow Chemicals resina de polivinil butiral Pioloform BM 18 (PVB) de peso molecular medio de 70.000-90.000 Dalton disponible en Wacker-Chemie, Munich, Alemania .

Pioloform BN 18 PVB de peso molecular medio de 30.000-35.000 Dalton.

Pioloform BS 18 PVB de peso molecular medio de 250.000-350.000 Dalton.

50 Agente de reticulación de Fenol-Formaldehído Santolink EB 560 (81% en peso de sólidos) disponible en Cytec Surface Specialties.

Ejemplo 1

Se añadió polímero preformado de polivinil butiral antes de la polimerización. Se piensa que la dispersión final acuosa comprende una composición polimérica de un injerto de polímero de adición diepoxi-acrílico, injerto de polímero de adición PVB-acrílico, resina de diepoxi, PVB y polímero de adición acrílico.

ES 2 525 408 T3

La proporción de PVB:diepoxi:acrílico:agente de unión-X es de 6,0:70,4:19,1:4,5.

Ingredientes	pbw
1. DER 331	143,90
2. Difenol Propano	79,41
3. Butil Oxitol	50,45
4. Acetato de Fosfonio	0,17
5. Destilado	-7,14
6. Agua Desionizada	0,81
7. Butil Oxitol	23,90
8. Butanol	100,65
9. Pioloform BM 18	19,03
10. Ácido Metacrílico	24,67
11. Estireno	31,81
12. Acrilato de Etilo	0,57
13. Peróxido de Benzoilo (75%)	4,76
14. Butil Oxitol	12,51
15. Butanol	5,65
16. Santolink EB 560	17,52
17. Dimetil Etanolamina	14,07
18. Agua Desionizada	522,25
Total	1044,99

Procedimiento:

1) Preparación in-situ de resina de diepoxi de cadena ampliada.

- 5 Se equipó un matraz de fondo redondo con un agitador magnético, puertos de adición y se dispuso con una instalación de destilación de vacío.

Se introducen los ingredientes 1, 2 y 3 y se calienta hasta 50 °C. Se añade el ingrediente 4 y se aplica vacío (mejor que 75 mb). Se calienta hasta destilación y se retira la cantidad comentada de destilado (5). Se rompe el vacío con nitrógeno.

- 10 Se ajusta el reflujo directo y se calienta hasta 140 °C. Se deja alcanzar la exoterma y se mantiene a 175-180 °C. Se toma una muestra para viscosidad reducida de 25-32,5 poise, medida a 25 °C y 40 % nv en butil oxitol. Cuando se encuentra a la viscosidad, se añade agua desionizada (6) y se mantiene a reflujo durante 30 minutos. Enfriar y afinar con butil oxitol (7) y posteriormente butanol (8). Esta es la resina diepoxi preformada.

ES 2 525 408 T3

2) Añadir el ingrediente 9 y mantener la temperatura hasta lograr la disolución.

3) Polimerización

Calentar hasta 115-118 °C y añadir una premezcla de ingredientes 10-14 durante 2,25 horas. Enjuagar con butanol (15) y mantener durante unos 30 minutos, después de lo cual la polimerización es completa.

5 4) Adición de agente de reticulación

Enfriar hasta 100 °C y añadir la resina de reticulación de fenol-formaldehído (16) y mantener a 90-100 °C durante 15 minutos.

5) Dispersión

10 Añadir dimetiletanolamina (17) y mantener a 90-100 °C durante 30 minutos. Retirar el calentamiento; añadir agua (18) durante 1 hora al tiempo que se agita para formar la dispersión.

El contenido de sustancias no volátiles en peso debería ser de 29-31 % (medido a 200 °C/10 minutos)

Se puede ajustar el material hasta la viscosidad/sólidos de aplicación deseada por medio de adiciones posteriores de agua desionizada y dimetil etanolamina según se requiera.

Ejemplo Comparativo A

15 Se usaron los siguientes ingredientes para preparar una dispersión acuosa de una resina de diepóxido modificada por medio de polímero de adición injertado (denominado en lo sucesivo como injerto de polímero de adición-epóxido). Se piensa que la composición de la dispersión es una mezcla de epóxido-polímero de adición, resina de epóxido y resultado de polímero de adición.

Ingredientes	pbw
1. DER 331	143,90
2. Difenol Propano	79,41
3. Butil Oxitol	50,45
4. Acetato de Fosfonio	0,17
5. Destilado	-7,14
6. Agua Desionizada	0,81
7. Butil Oxitol	18,61
8. Butanol	93,75
9. Ácido Metacrílico	24,67
10. Estireno	31,81
11. Acrilato de Etilo	0,57
12. Peróxido de Benzoilo	4,76
(75 % en peso de líquido portador)	
13. Butil Oxitol	12,51
14. Butanol	5,65
15. Santolink EB 560	17,52
16. Dimetil Etanolamina	14,07
17. Agua Desionizada	490,48
Total	982,00

Se usó el procedimiento como se muestra a continuación:

Se ajustó el aparato como para el Ejemplo 1.

1) Preparación in-situ de resina de diepoxi de cadena ampliada.

5 Se introducen los ingredientes 1, 2 y 3 y se calienta hasta 50 °C. Se añade el ingrediente 4 y se aplica vacío mayor de 75 milibar (mb). Se calienta hasta destilación y se retira la cantidad comentada de destilado (5). Se rompe el vacío con nitrógeno.

10 Se ajusta el reflujo directo y se calienta hasta 140 °C. Se deja alcanzar la exoterma y se mantiene a 175-180 °C. Se toma una muestra para viscosidad reducida de 25-32,5 poise, medida a 25 °C y 40 % nv en butil oxitol. Cuando se encuentra a la viscosidad, se añade agua desionizada (6) y se mantiene a reflujo durante 30 minutos. Enfriar y afinar con butil oxitol (7) y posteriormente butanol (8).

2) Polimerización

Enfriar hasta 115-118 °C y añadir la premezcla de los puntos 9-13 durante 2,25 horas. Enjuagar con butanol (14) y mantener durante 30 minutos.

3) Adición de agente de reticulación

15 Enfriar a 100 °C y añadir la resina de fenol-formaldehído (15) y mantener a 90-100 °C durante 15 minutos.

4) Dispersion

Añadir dimetiletanolamina (16) y mantener a 90-100 °C durante 30 minutos. Retirar el calor, añadir agua (17) durante 1 hora.

El contenido nv debería ser de 29-31 %.

20 La dispersión acuosa se puede ajustar para la viscosidad/sólidos de aplicación deseada por medio de adiciones posteriores de agua y dimetil etanolamina.

Esto produce una dispersión acuosa que comprende una mezcla de especies poliméricas que se cree que son un injerto de polímero de adición-epóxido, resina de epóxido y polímero de adición.

Ejemplo Comparativo B

25 En la variación anterior, se añadió polivinil butiral tras la etapa de polimerización y antes del emulsionado. Esto tuvo como resultado una dispersión acuosa en la que se piensa que la composición polimérica comprende un injerto de epóxido-polímero de adición, polímero de adición, resina epoxi y polivinil butiral.

Procedimiento:

Ingredientes	pbw
1. DER 331	143,90
2. Difenol Propano	79,41
3. Butil Oxitol	50,45
4. Acetato de Fosfonio	0,17
5. Destilado	-7,14
6. Agua Desionizada	0,81
7. Butil Oxitol	18,61
8. Butanol	93,75
9. Ácido Metacrílico	24,67

ES 2 525 408 T3

Ingredientes	pbw
10. Estireno	31,81
11. Acrilato de Etilo	0,57
12. Peróxido de Benzoilo (75%)	4,76
13. Butil Oxitol	12,51
14. Butanol	5,65
15 Butil Oxitol	5,29
16. Butanol	6,90
17. Pioloform BM18	19,03
18. Santolink EB 560	17,52
19. Dimetil Etanolamina	14,07
20. Agua Desionizada	522,25
Total	1044,99

Procedimiento:

Se ajustó el aparato como para el Ejemplo 1.

1) Preparación in-situ de resina de diepoxi de cadena ampliada.

- 5 Se introducen los ingredientes 1, 2 y 3 y se calienta hasta 50 °C. Se añade el ingrediente 4 y se aplica vacío (mejor que 75 mb) Se calienta hasta destilación y se retira la cantidad comentada de destilado (5). Se rompe el vacío con nitrógeno.

- 10 Se ajusta el reflujo directo y se calienta hasta 140 °C. Se deja alcanzar la exoterma y se mantiene a 175-180 °C. Se toma una muestra para viscosidad reducida de 25-32,5 poise, medida a 25 °C y 40 % nv en butil oxitol. Cuando se encuentra a la viscosidad, se añade agua desionizada (6) y se mantiene a reflujo durante 30 minutos. Enfriar y afinar con butil oxitol (7) y posteriormente butanol (8).

2) Polimerización

- 15 Enfriar hasta 115-118 °C y añadir la premezcla de los puntos 9-13 durante 2,25 horas. Enjuagar con butanol (14) y mantener durante 30 minutos. 3) Añadir los ingredientes 15 y 16 seguido del punto 17. Mantener para lograr la disolución.

4) Adición de agente de reticulación

Enfriar hasta 100 °C y añadir la resina de fenol-formaldehído (18) y mantener a 90-100 °C durante 15 minutos.

5) Dispersión

- 20 Añadir dimetiletanolamina (19) y mantener a 90-100 °C durante 30 minutos. Retirar el calor, añadir agua (20) durante 1 hora.

nv debería ser de 29-31 %

Se puede ajustar la dispersión a la viscosidad/sólidos de aplicación deseada por medio de adiciones posteriores de agua y dimetil etanolamina.

Intermedio C1

Preparación de una dispersión acuosa de injerto de PVB-polímero de adición

Preparación de la Dispersión de acrilato de PVB

	pbw
1. Butil Oxitol	48,0
2. Butanol	84,8
3. Pioloform BM18	168,0
4. Ácido Metacrílico	23,9
5. Estireno	44,0
6. Acrilato de Etilo	0,6
7. Peróxido de Benzoilo (75%)	4,6
8. Butil Oxitol	17,6
9. Butanol	9,0
10. Dimetil Etanolamina	24,7
11. Agua Desionizada	574,8
Total	1000,0

5 Procedimiento;

Se introducen los puntos 1-3 en un matraz de 3 l (equipado con entrada de nitrógeno, agitador mecánico, sonda de termómetro y condensador de reflujo). Se calienta la mezcla a 110-115 °C y se mantiene a este intervalo de temperatura hasta que se haya disuelto todo el punto 3. Posteriormente, se añaden lentamente los puntos 4-7 durante un período de dos horas y, después de esta adición, se mantiene el reactor de manera adicional durante 1,5 horas a 110-115 °C. Se enfría el contenido del reactor a 90-95 °C y se introducen los puntos 8-10.

Se introduce el punto 11 bajo elevada cizalladura durante un período de 1 hora.

Se enfría el producto resultante hasta temperatura ambiente para dar lugar a una dispersión acuosa con un contenido de sólidos entre 22-24 % (medido a 200 °C/10 minutos)

Se piensa que esto tiene como resultado una dispersión en la que los componentes poliméricos son un injerto de PVB-polímero de adición, PVB y polímero de adición.

Ejemplo Comparativo C

Preparación de una mezcla de dispersión acuosa que contiene un injerto de PVB-polímero de adición e injerto de epóxido-polímero de adición.

Ingredientes

1.	Dispersión acuosa de Ejemplo Comparativo A	741,6
2.	Agua Desionizada	169,1
3.	Dispersión Acuosa de injerto de PVB-polímero de adición a partir del Intermedio C1	88,5
4.	Dimetil Etanolamina	0,8
		1000,0

Procedimiento:

Introducir el ingrediente 1 y agitar.

5 Añadir el ingrediente 2 seguido de 3.

Ajustar la viscosidad con el ingrediente 4

nv = 23 - 24%

Ejemplo Comparativo D

Intermedio D 1

10 Preparación de un poliéster insaturado para su uso como polímero preformado.

Ajustar el matraz de fondo redondo para destilación fraccionada y hacer pasar nitrógeno a través del matraz. Introducir 1101,8 g de butil etil propano diol, 446,7 g de ácido isoftálico, 304,2 g de ciclohexano dicarboxílico y 1,65 g de ácido butil estannoico y subir la temperatura hasta que comience la destilación. Retirar el destilado y calentar hasta 200 °C, manteniendo esa temperatura hasta que el destilado sea transparente y el valor de ácido de la resina sea menor de 10 mg KOH/g. Enfriar hasta 180 °C y añadir 164,5 g de anhídrido maleico. Recalentar hasta la temperatura de destilación y mantener esta temperatura durante 1 hora, retirando cualquier destilado producido. Cambiar a reflujo de Dean y Stark y añadir 16,4 g de xilol para mantener un buen reflujo. Tomar una muestra para el valor de ácido y cuando los contenidos alcancen 5-10 mg KOH/g, entonces enfriar. Añadir 352.7 g de butil oxitol y 352,7 g de butanol.

20 El poliéster tiene un valor de ácido de 10 mg de KOH/g, un contenido de sólidos de 70-71 % en peso y una viscosidad de tubo de burbujas de 20-25 poise medida a 25 °C.

Ejemplo Comparativo D

25 Se siguió el procedimiento de acuerdo con el Ejemplo 1 exceptuando que se sustituyó PVB por el poliéster, D1 y la proporción de poliéster:diepoxi:acrílico X-agente de unión fue de 9,1:68,1:18,5:4,3. Se piensa que la dispersión acuosa final comprende una composición polimérica de injerto de diepoxi-polímero de adición acrílico, injerto de poliéster-polímero de adición acrílico, resina diepoxi, poliéster y polímero de adición acrílico.

30 Los revestimientos aptos para reticulación del Ejemplo 1 y los Ejemplos Comparativos A, B, C y D se aplicaron al metal de la chapa (placa de estaño) por medio de una centrifugadora de inmersión en dos revestimientos y se secaron en estufa a 188 °C durante 190 segundos (para proporcionar una temperatura máxima de metal de 188 °C durante 60 segundos). El peso de película seca total fue de aproximadamente 8-10 micrómetros.

A continuación, se sometieron a ensayo de acuerdo con los siguientes ensayos:

Ensayo de Joy

35 Se sumergió un panel revestido y secado en estufa en una disolución acuosa de líquido de lavado de 1 % a 85 °C durante 30 minutos. Tras la incubación, se evaluó la adhesión de la película secada en estufa al panel por medio de retirada de la cinta de acuerdo con ISO 2409.

Aspecto de la película

Se sumergió un panel revestido y secado en estufa en una disolución de líquido de lavado y se evaluó el aspecto.

Ebullición de agua

Se sumergió un panel revestido y secado en estufa durante 30 minutos en agua en ebullición. Tras la incubación, se evaluó la adhesión de la película secada en estufa al panel por medio de retirada de la cinta de acuerdo con ISO 2409.

5 Contenido de hierro

Se llenaron cuerpos de lata revestidos y secados en estufa con una disolución acuosa que comprendía 1 parte de ácido cítrico y 0,6 partes de tampón de citrato hasta 100 partes de agua des-ionizada. Tras cerrar y presurizar a 30-35 psi, se sometieron las latas a pasteurización durante 30 minutos a 85 °C. Tras enfriar a 20-22 °C, se introdujo una indentación semi-esférica controlada en el interior de la pared lateral de la lata por medio de un péndulo. A continuación, se almacenaron las latas a 50 °C durante 14 días. Se llevó a cabo la evaluación del grado de corrosión a través de la superficie del cuerpo de la lata utilizando la escala descrita en ASTM D610; se estimó el contenido de hierro de la disolución por medio de espectroscopia de absorción atómica y se evaluó el área de corrosión sobre el sitio de impacto inverso y el daño al revestimiento en la región del cuello por medio de inspección visual.

Flexibilidad

15 Se revistió un panel de placa de estaño de 10x4 cm con el revestimiento de ensayo y se secó en estufa de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Se plegó el panel a lo largo, con el revestimiento mirando hacia afuera alrededor de un mandril cilíndrico de 5 mm de diámetro con forma de U. Esto se retuvo sobre una placa de base, siendo uno de sus extremos más elevado que el otro y se dejó caer un peso de 2,4 kg sobre la misma desde una altura de 65 cm. Se produjo un panel con un radio de curvatura variable a lo largo de su longitud. Posteriormente, se sumergió el panel en una disolución acidificada de sulfato de cobre durante tres minutos, después de lo cual se retiró y se enjuagó con agua. Se depositó cobre en las zonas donde el revestimiento falló a la hora de adherirse al metal. Se estimó el rendimiento del revestimiento midiendo la longitud de revestimiento no afectado, expresada como porcentaje de la longitud total.

La Tabla 1 es un resumen de los resultados de ensayo

25 Los Ejemplos Comparativos B y C producen ambos revestimientos turbios y rugosos, lo que indica que los polímeros de estas dispersiones no son compatibles. Esto produce revestimientos reticulados (o secados en estufa) que no se pueden usar. El Ejemplo Comparativo D, que usa un poliéster en lugar de PVB, muestra una resistencia al agua inaceptablemente pobre en el ensayo de ebullición de agua y también se evaluó como pobre en cuanto al ensayo de sabor.

30 De manera sorprendente, el Ejemplo 1 produce un revestimiento transparente y suave que tiene excelente resistencia frente al agua, como queda demostrado por el ensayo de Joy y el ensayo de ebullición de agua. El rendimiento de corrosión también es excelente como queda demostrado por el nivel muy bajo de hierro detectado en la disolución de electrolito y el área pequeña de corrosión.

35 De manera sorprendente, los inventores han demostrado que por medio de la adición de un polímero preformado, tal como PVB, a los ingredientes antes de la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados (de manera que se forme el polímero de adición en presencia del polímero preformado) mejora significativamente el resultado de las propiedades.

Tabla 1

Ejemplo	Descripción	Aspecto de la película	Ensayo de Joy (puntuación)	Ebullición de agua (puntuación)	Contenido de hierro ppm	Area de cuadrado de corrosión mm	Cuadrado de daño al cuello mm
1	PVB añadido a diepoxi y ambos acrilados in situ	Transparente, suave y brillante	0	1	1	0	0
Comparativo A	Injerto de diepóxido-polímero de adición	Transparente	1	1	9	50	90
Comparativo B	PVB añadido a Comparativo A	Turbio y rugoso	N/T	N/T	12	50	95
Comparativo C	Injerto de PVB-polímero de adición añadido a Comparativo A	Turbio y rugoso	1	2	N/T	N/T	N/T
Comparativo D	Poliéster añadido a diepoxi y ambos acrilados in situ	Transparente	0	3 Color rojo	N/T	N/T	N/T

N/T significa no sometido a ensayo ya que el revestimiento secado en estufa era turbio y rugoso y, con ello, no apto para su uso para bebidas carbonatadas

Puntuaciones de 0 a 5 = de mejor a peor

Ejemplos Adicionales

5 Se llevaron a cabo los Ejemplos 2 a 6 siguiendo el mismo procedimiento y los ingredientes usados en el Ejemplo 1 excepto la proporción de PVB:Epoxi que se varió según se indica en la Tabla 2.

Se aplicaron los revestimientos de los Ejemplos 2 a 7 al metal de chapa (placa de estaño) por medio de una centrifuga de inmersión y se secaron en estufa a 188 °C durante 190 segundos. Se evaluó su flexibilidad y la puntuación de ebullición de agua.

La Tabla 2 recoge las composiciones y el rendimiento.

Tabla 2

	Peso Molecular de PVB	Composición PVB:Epoxi:Acrílico:Agente de Unión-X	Puntuación de Ebullición de Agua	Flexibilidad (% de pase)	Aspecto de la película
2	70,000-90,000	10:65:20:5	0	90	Transparente, suave y brillante
3	70,000-90,000	20:55:20:5	1	92	Ligeramente turbia
4	70,000-90,000	50:25:20:5	4	94	Turbia
5	70,000-90,000	75:0:20:5	5	N/T	No se formó película
6	30,000-35,000	10:65:20:5	5	89	Transparente, suave y brillante
7	250,000-350,000	10:65:20:5	3	95	Transparente, suave y brillante

5 Los datos de la tabla muestran que la presencia del polímero PVB aumenta la flexibilidad del revestimiento. A medida que aumenta la proporción de PVB, se comienza a deteriorar la claridad de la película. Cuando la claridad es importante la proporción de PVB:resina epoxi debería ser menor de aproximadamente 2:1.

Se evaluó el efecto de variar el peso molecular medio de PVB desde 30.000-35.000 hasta 250.000-350000 Dalton en los ejemplos 2,6 y 7. La puntuación de ebullición de agua del ejemplo 6 fue pobre lo que demuestra que el peso molecular de PVB usado debería ser mayor que aproximadamente 35.000 Dalton.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una dispersión acuosa que comprende partículas poliméricas y opcionalmente un agente de reticulación, comprendiendo dichas partículas una resina diepoxi preformada y al menos otro polímero preformado excluyendo poliéster, en la que la resina diepoxi y el otro polímero están al menos parcialmente modificados con un polímero de adición injertado que comprende una cantidad eficaz de resto de dispersión copolimerizable iónico o no iónico.
2. Una dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que menos que 5 % en peso de sólidos no volátiles es una resina diepoxi fosfatada.
3. Una dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, en la que la dispersión está libre de resina diepoxi fosfatada.
- 10 4. Una dispersión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que al menos otro polímero preformado es polivinil acetal.
5. Una dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 4, en la que la resina de polivinil acetal es polivinil butiral.
6. Una dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el peso molecular medio expresado en peso de polivinil butiral es mayor que 35000 Dalton.
- 15 7. Una dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6 en la que la proporción PVB:diepoxi en peso es de 6:94 a 30:70.
8. Una dispersión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el resto de dispersión es iónico.
9. Una dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el resto de dispersión es aniónico.
- 20 10. Una dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el resto de dispersión aniónico es ácido acrílico y/o ácido metacrílico.
11. Una dispersión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10 en la que al menos parte de los restos de dispersión se neutralizan con un agente de neutralización.
- 25 12. Una dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el agente de neutralización comprende dimetil etanolamina.
13. Una dispersión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que las partículas comprenden una mezcla de polímeros modificados y opcionalmente un agente de reticulación.
14. Una dispersión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que la resina diepoxi procede de éter diglucídico de bisfenol A.
- 30 15. Una composición de revestimiento que comprende la dispersión acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
16. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en la que la composición contiene un agente de reticulación.
- 35 17. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en la que el agente de reticulación está seleccionado entre el grupo que consiste en resinas de fenol-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído.
18. Un sustrato metálico revestido con una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17.
- 40 19. Un sustrato metálico revestido con una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 16 ó 17, y que se seca en estufa a una temperatura suficiente para provocar la reticulación del revestimiento.
20. Un sustrato metálico revestido de acuerdo con la reivindicación 18 ó 19 caracterizado por que el sustrato metálico se conforma para dar lugar a un recipiente.
21. Un proceso para producir una dispersión acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 que comprende las etapas de
- 45 i) proporcionar una disolución de líquido portador orgánico de un primer polímero preformado, que consiste en resina diepoxi, y al menos otro polímero preformado excluyendo poliésteres

- ii) combinar la disolución que contiene los polímeros con monómeros etilénicamente insaturados, comprendiendo dichos monómeros una cantidad eficaz de resto de dispersión copolimerizable
- iii) proporcionar una cantidad eficaz de iniciador de polimerización por injertado
- 5 iv) permitir o provocar que los monómeros polimericen e injertar al menos parte de los polímeros preformados para formar una disolución de polímeros modificados
- v) opcionalmente añadir un agente de reticulación a la disolución iv)
- vi) dispersar las partículas de la disolución de polímeros modificados, y opcionalmente un agente de reticulación en un medio acuoso para formar una dispersión estable de partículas.
- 10 22. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 21 en el que se añade el agente de reticulación a la disolución iv) a una temperatura escogida de manera que se conserva sustancialmente la capacidad de reticulación.
- 23. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 21 ó 22 en el que el iniciador de polimerización por injertado es un peróxido.
- 24. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 23 en el que el iniciador de polimerización por injertado es peróxido de benzoilo.
- 15 25. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 23 ó 24 en el que el iniciador se usa en una cantidad de 1 a 10 % basado en el peso de los monómeros.