

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 007**

51 Int. Cl.:

C08F 283/10 (2006.01)

C09D 151/08 (2006.01)

C08L 51/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2005 E 05077909 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 1674487**

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:

28.10.2016

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.

(100.0%)

VELPERWEG 76

6824 BM ARNHEM, NL

72 Inventor/es:

CHOUDHERY, RIAZ AHMAD;

MILLIGAN, BRIAN DAVID;

DYER, DAVID JOHN y

SMITH, STUART DOUGLAS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 588 007 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

La presente invención hace referencia a dispersiones poliméricas acuosas y un proceso para producir dispersiones poliméricas acuosas que comprenden polímeros preformados modificados mediante polímeros de adición injertados, en particular, a resinas de diepoxi y resinas de butiral de polivinilo modificadas con polímeros de adición injertados.

Los recipientes metálicos para alimentos y bebidas, normalmente denominados latas, generalmente se recubren en las superficies internas para evitar la reacción entre el contenido y el metal con el cual se forma la lata. Esta reacción lleva a una deterioración no deseada de la lata, así como posibles efectos dañinos en el contenido, en particular en términos de cambios en la calidad y el sabor. Sin recubrimiento interno, la mayoría de las latas de alimentos o bebidas no sería útiles por mucho tiempo. El recubrimiento a menudo se aplica al metal plano mediante recubrimiento con rodillo antes de formar la lata y luego se seca y/o cura en una actividad de secado en horno. Las temperaturas de horno típicas que se utilizan son de alrededor de 200 °C durante 6 a 12 minutos. La lata luego se forma a partir del metal plano utilizando un proceso de perfilado antes de rellenarse con alimentos o bebidas y, por último, se sella con un «extremo», también recubierto. De forma alternativa y adicional, el recubrimiento se puede aplicar mediante aspersión en la lata formada y secado en horno.

Los recubrimientos deben tener una muy buena flexibilidad, adhesión, resistencia a la corrosión, resistencia a agua hirviendo y resistencia a esterilización. Asimismo, los recubrimientos deben ser lisos, ya que los recubrimientos ásperos no uniformes hacen que las bebidas carbonatadas en las latas pierdan su dióxido de carbono y se vuelvan bebidas «sin burbujas» no efervescentes.

La flexibilidad y adhesión son esenciales para que el recubrimiento permanezca intacto durante el proceso de formación de la lata, cuando la hoja metálica plana recubierta se perfila como la lata.

Cuando las latas se rellenan con alimentos, el contenido normalmente se esteriliza luego calentando las latas selladas hasta temperaturas de alrededor de 130 °C durante 1 a 2 horas (dependiendo de la naturaleza del alimento). El recubrimiento permanece en contacto directo con el contenido de la lata durante un período de tiempo considerable que podría ser de muchos años. Durante la esterilización y el almacenamiento posterior, el recubrimiento debe mantener su integridad para prevenir la corrosión de la lata de metal y para prevenir la migración, por ejemplo de hierro, al contenido de la lata, lo cual provocaría su descoloración, especialmente en caso de daño del exterior de la lata. Asimismo, el recubrimiento no debe alterar el contenido debido a la liberación de ningún otro material no deseado o la alteración del sabor o el aspecto.

Las propiedades de resistencia indicadas anteriormente no solamente tienen impacto en la vida útil del producto, sino también en la seguridad y la salud pública. Por lo tanto, hay requisitos particularmente estrictos y específicos para las composiciones de recubrimiento para interiores de latas diferentes a los de otros recubrimientos.

Las resinas de epoxi del bisfenol tipo A, reticuladas con diversos agentes de reticulación como resinas de fenol-formaldehído, se utilizan normalmente para recubrir el interior de las latas. Se han realizado mejoras modificando dichas resinas de epoxi con polímeros de adición, especialmente polímeros de adición con restos funcionales de ácido, como ácido acrílico o ácido metacrílico. Típicamente, el epóxido se disuelve en un solvente al que se agregan los monómeros del polímero de adición. Se agrega un iniciador de injerto y los monómeros se polimerizan. De esta forma, la resina de epóxido se modifica con polímero de adición injertado con restos ácidos. La neutralización de los restos ácidos permite la dispersión del epóxido modificado en agua.

No obstante, si bien dichos recubrimientos tienen un contenido bajo de solvente, existe igualmente una necesidad de mejorar su rendimiento de corrosión y flexibilidad.

La solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública JP-11 343456 describe una variación del enfoque descrito anteriormente. Esta implica la adición de una resina no modificada, como butiral de polivinilo o poliéster, a la dispersión acuosa de polímero de adición-epóxido conocida descrita anteriormente y reticulación con un agente de reticulación de fenol-formaldehído. No obstante, este enfoque aun produce un rendimiento de película inadecuado. En particular, se producen recubrimientos ásperos y opacos con poca resistencia a la corrosión. JP-53 146733 describe monómeros de vinilo polimerizados en solvente orgánico con PVB. La resina resultante se utiliza como formador de película en diversas aplicaciones en solvente que no se utilizan para recubrimiento de lata. EP 0 629 643 describe el uso de poliésteres no saturados modificados. US5252669 y JP10324841 describen dispersiones poliméricas acuosas que comprenden diversos polímeros injertados.

En un primer aspecto de la invención, se proporciona una dispersión acuosa que comprende partículas poliméricas y, opcionalmente, agente de reticulación, en donde dichas partículas comprenden una resina de diepoxi preformada y polímero de acetal de polivinilo, en donde la resina de diepoxi y el otro polímero se modifican en parte con polímero de adición injertado con entre 5 y 75 % en peso de resto de dispersión copolimerizable calculado según el peso del polímero de adición injertado.

En un segundo aspecto de la invención se proporciona una composición de recubrimiento que comprende la

dispersión acuosa.

En un tercer aspecto de la invención se proporciona un sustrato metálico, preferiblemente formado en un recipiente, recubierto con la composición de recubrimiento, en donde la composición de recubrimiento se reticula opcionalmente mediante secado en horno.

5 En un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un proceso para producir una dispersión acuosa de al menos dos polímeros preformados, cada uno modificado en parte mediante un polímero de adición injertado producido en una solución de los polímeros que comprende las etapas de

i) proporcionar una solución en un líquido portador orgánico de un primer polímero preformado, que consiste en resina de diepoxi, y al menos otro polímero preformado que comprende polímero de acetal de polivinilo,

10 ii) combinar la solución con los polímeros con monómeros etilénicamente no saturados, donde dichos monómeros comprenden entre 5 y 75 % en peso de resto de dispersión copolimerizable, calculado según el peso de los monómeros etilénicamente no saturados,

iii) proporcionar entre 1 y 10 % en peso de un iniciador de polimerización de injerto calculado según el peso de los monómeros etilénicamente no saturados,

15 iv) permitir o hacer que los monómeros se polimericen y formen injertos al menos en parte de los polímeros preformados para formar una solución de polímeros modificados,

v) opcionalmente agregar un agente de reticulación a la solución iv)

vi) dispersar la solución de polímeros modificados y opcionalmente agente de reticulación en medio acuoso para formar una dispersión estable de partículas.

20 El proceso produce una dispersión de partículas poliméricas, en donde cada partícula contiene una mezcla profunda de todas las especies de polímeros. De esta forma, se forma un recubrimiento más homogéneo. Esto no se produce cuando se mezcla simplemente una dispersión de polímero de diepoxi modificado con una dispersión de polímero de PVB modificado, ya que los polímeros se encuentran en partículas diferentes y, por lo tanto, no experimentan un contacto tan profundo. Esto genera regiones del recubrimiento con diferentes composiciones. Dicha falta de
25 homogeneidad produce malas propiedades de recubrimiento.

Diepoxi indica que, en promedio, la resina de epoxi tiene dos grupos epoxi por molécula. Preferiblemente, el peso equivalente de epoxi (EEW, por su sigla en inglés) es de 500 a 10000, más preferiblemente de 750 a 6000 y, más preferiblemente, de 2000 a 4500. El peso equivalente de epoxi indica la cantidad de grupos epoxi por cadena polimérica. Por ejemplo, una resina de epoxi con un EEW de 750 tiene un resto epoxi cada 750 Daltons de peso
30 molecular.

Los ejemplos adecuados de resinas de diepoxi se encuentran comercialmente disponibles e incluyen las que se derivan de éter diglicídico de bisfenol A (BADGE) como Epikote 1004 y Araldite 6084, ambas resinas de diepoxi tipo 4, Epikote 1007 es de tipo 7 y DER 669-20 es de tipo 9. De forma alternativa y más conveniente, la resina de diepoxi preformada de EEW y peso molecular requeridos se puede fabricar in situ haciendo reaccionar BADGE y propano
35 de difenol (también conocido como bisfenol A) en una etapa anterior a la polimerización de los monómeros etilénicamente no saturados. Por lo tanto, el término «polímero preformado» hace referencia al material polimérico presente inmediatamente antes de la etapa de polimerización. Los diepóxidos fosfatados no son adecuados ya que introducen sensibilidad al agua a los recubrimientos derivados, aunque en pequeñas cantidades, por ejemplo menos de 5 % en peso de los sólidos poliméricos, son aceptables en algunas aplicaciones no críticas.

40 El término «tipo» en el contexto anterior se comprende generalmente en la técnica como la cantidad promedio de unidades de repetición en la estructura base de la resina. De tal forma, a medida que aumenta la cantidad de un tipo, aumentan el peso molecular y el EEW para una cantidad específica de restos de epoxi. Las resinas de diepoxi derivadas de BADGE se prefieren, debido a que estas producen la mejor resistencia a la corrosión cuando se utilizan recubrimientos derivados de estas en el interior de los recipientes metálicos.

45 Mediante injerto se indica la formación de un enlace químico, probablemente de tipo covalente, entre los polímeros preformados y el polímero de adición. Sin deseo de limitarse a esto, se considera que cada polímero modificado tiene una estructura tipo panel, con el polímero preformado como la estructura base y el polímero de adición dependiente de este, probablemente mediante un átomo de carbono que previamente tenía un átomo de hidrógeno extraíble. Los átomos de hidrógeno fácilmente extraíbles son los que se encuentran unidos a átomos de carbono
50 secundarios o terciarios.

Se utiliza un iniciador de polimerización para polimerizar los monómeros de adición. El iniciador debe ser de tipo para injerto. Con esto se indica que puede extraer el átomo de hidrógeno de la estructura base del polímero preformado. Los ejemplos adecuados de dichos iniciadores incluyen el tipo de peróxido, como peróxido de benzóilo, peróxido de di(butilo terciario), hexanoato de etilo-2-peroxi butilo terciario y peroxibenzoato de butilo terciario. El más

preferido es el peróxido de benzóilo. Para un injerto eficaz del polímero de adición al polímero preformado, la cantidad de iniciador debería ser, preferiblemente, de entre 1 y 10 % calculados según el peso total de los monómeros etilénicamente no saturados que se utilicen, más preferiblemente entre 2 y 9 % y, más preferiblemente, entre 3 y 8 %.

- 5 La polimerización se realiza preferiblemente aumentando la temperatura por encima de la temperatura de descomposición del iniciador. La selección cuidadosa del líquido portador orgánico permite la realización de la etapa de polimerización a la temperatura de reflujo de la mezcla de polimerización, lo que hace más fácil el control de temperatura. De forma alternativa, la polimerización se puede realizar fuera de reflujo y la temperatura se puede controlar con otros medios. Preferiblemente, la polimerización se realiza a entre 50 y 200 °C, más preferiblemente entre 100 y 200 °C y más preferiblemente entre 110 y 140 °C.

10 El otro polímero preformado es un polímero de acetal polivinílico con átomos de hidrógeno extraíbles mediante los cuales, con el iniciador de polimerización y los monómeros etilénicamente no saturados, se forma un copolímero de injerto de polímero de adición-polímero preformado. Los poliésteres, que indican polímeros con enlaces de éster en la estructura base, no son polímeros preformados útiles, ya que no son lo suficientemente estables a la hidrólisis en los sistemas acuosos de la invención. Esto genera pérdida de adhesión tras la prueba de hervor del agua, que se describe con mayor detalle posteriormente. Asimismo, los productos de hidrólisis del poliéster también afectan el sabor del contenido de la lata.

15 La relación en peso preferida del polímero preformado de acetal de polivinilo a la resina de diepoxi es de 6:94 a 30:70, más preferiblemente es de 7:93 a 20:80 y, más preferiblemente es de 6:94 a 15:85. La relación real que se utilice dependerá del uso final, por ejemplo, cuando se requiere un recubrimiento muy flexible se utiliza más de dicho polímero preformado. De forma alternativa, cuando se requiere mayor resistencia química, se utiliza proporcionalmente más de la resina de diepoxi.

20 Los polímeros de poliactal se fabrican saponificando acetato de polivinilo en alcohol polivinílico y luego haciendo reaccionar esto con un aldehído en presencia de catalizadores ácidos en agua. Los polímeros de butiral de polivinilo son los más preferidos en particular con un peso molecular (pM) promedio superior a 35.000 Daltons. Por debajo de esto, la resistencia al agua hirviendo es inadecuada para uso en los interiores de latas, según la medición en la calificación con agua hirviendo. Más preferiblemente, el peso molecular del PVB es de 35.000 a 350.000 Daltons y aun más preferiblemente entre 50.000 y 100.000. Estos también producen una excelente resistencia a la corrosión en los recubrimientos. Los grupos hidroxilo colgantes de PVB son especialmente deseables, ya que brindan puntos útiles de reticulación. Se considera que son particularmente beneficiosos porque se distribuyen en la cadena polimérica, en lugar de estar presentes solamente en sus extremos.

25 Medio acuoso indica que al menos el 50 % en peso del medio de dispersión es agua con el resto como solvente orgánico, preferiblemente solvente compatible con agua e incluso más preferiblemente solvente soluble en agua. De forma ventajosa, la cantidad de solvente orgánico se mantiene al mínimo, preferiblemente cero. Si bien se prefieren cantidades muy bajas, debido a las menores emisiones en la atmósfera, normalmente se requiere una cantidad mínima para asegurar la capacidad de aspersión adecuada del recubrimiento y la humectación del sustrato metálico. Se prefiere aun más un proceso que pueda producir niveles de solvente muy bajos o cero, ya que brinda un mayor alcance al formulador de recubrimiento para ajustar la mezcla de solvente y así optimizar las propiedades de aspersión del recubrimiento y las características de humectación.

30 El copolímero de adición injertado puede comprender cualquier polímero (incluidos copolímeros) de monómeros etilénicamente no saturados copolimerizables. Los ejemplos de monómeros etilénicamente no saturados adecuados incluyen éteres de ácido (met)acrílico, amidas y nitrilos, monómeros de vinilo y ésteres de vinilo. Preferiblemente, el polímero de adición se deriva de monómeros de éster de ácido (met)acrílico. La cantidad de polímero de adición necesaria es típicamente entre 5 y 80 % en peso según el polímero preformado total, preferiblemente entre 10 y 70 % y, más preferiblemente entre 10 y 60 % y más preferiblemente entre 10 y 40 %.

35 Utilizando la nomenclatura de (met)acrilato para representar tanto acrilato como metacrilato, algunos ejemplos de ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico adecuados son ésteres de alquilo, preferiblemente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etil hexilo y (met)acrilato poli(oxietilénico) de alcoxi. Los monómeros funcionales de hidroxilo, como (met)acrilato de hidroxilo etilo y (met)acrilato de hidroxilo isopropilo también se pueden incluir y proporcionan puntos que permiten reacción con el agente de reticulación. Los ejemplos de monómeros de vinilo adecuados incluyen estireno y alfa metil estireno, propionato de vinilo, butirato de vinilo, acetato de vinilo y versatato de vinilo. Preferiblemente, el copolímero de adición se deriva de ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico y, opcionalmente, estireno y/o sus derivados.

40 Los monómeros etilénicamente no saturados también deberían incluir cantidades eficaces de resto de dispersión copolimerizable. Copolimerizable indica que el resto de dispersión se puede copolimerizar con los monómeros etilénicamente no saturados descritos anteriormente. Los restos de dispersión pueden ser iónicos o no iónicos. En caso de ser iónicos, pueden ser aniónicos o catiónicos. Preferiblemente son iónicos y más preferiblemente son aniónicos. Los ejemplos adecuados de restos de dispersión no iónicos incluyen los metacrilatos de óxido de polietileno como metacrilato de (PEG)_n, en los que PEG indica polietilenglicol y n el peso molecular; n es

preferiblemente entre 350 y 2000 Daltons.

5 Cantidad eficaz indica la cantidad de resto de dispersión que produce una dispersión de un tamaño de partícula necesario y una estabilidad de almacenamiento adecuada. La cantidad eficaz variará según la naturaleza del resto en sí mismo y el polímero preformado, en particular su peso molecular e hidrofobicidad, así como las características de solubilidad del medio acuoso. No obstante, los expertos en la técnica pueden determinar esto mediante experimentación habitual. Las cantidades eficaces indicadas son de entre 5 y 75 % en peso del polímero de adición, preferiblemente entre 20 y 70 % y más preferiblemente entre 30 y 60 %.

10 Los ejemplos adecuados de restos de dispersión iónicos incluyen ácido (met)acrílico. Las cantidades necesarias variarán según la hidrofobicidad de los polímeros preformados en sí mismos y su peso molecular. Cuanto más hidrofóbicos son y mayor es su peso molecular, más resto de dispersión será necesario para formar la dispersión en medio acuoso. Cuando se utiliza ácido (met)acrílico, el valor ácido del polímero de adición n_v de la dispersión es preferiblemente de 100 a 650 mg de KOH/g de polímero n_v , más preferiblemente de 150 a 550 KOH/g y más preferiblemente de 250 a 450 KOH/g.

15 Los restos de dispersión iónicos, ya sean catiónicos o aniónicos, se neutralizan preferiblemente al menos en parte. Los agentes de neutralización adecuados para ácido (met)acrílico incluyen los hidróxidos de metal alcalino y las bases neutralizantes. Los ejemplos adecuados incluyen hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, amoníaco y aminas. Las bases neutralizantes como amoníaco y aminas se prefieren por producir recubrimientos sólidos secos con mejor resistencia al agua. Se utiliza más preferiblemente etanolamina de dimetilo.

20 La composición de recubrimiento es preferiblemente reticulable. De forma ventajosa, esto se puede lograr agregando el agente de reticulación a la solución de polímero modificado enfriada iv) inmediatamente antes de la etapa de dispersión v). La temperatura a la cual se agrega el agente de reticulación se selecciona de forma de conservar sustancialmente la capacidad de reticulación. Dicho de otra forma, la temperatura se encuentra por debajo de la temperatura a la cual se produce la reticulación. Esto presenta la ventaja adicional de que cada partícula de la dispersión comprende una mezcla profunda de los polímeros modificados y el agente de reticulación. Esto asegura
25 que el recubrimiento secado en horno tenga una densidad de reticulación sustancialmente uniforme, con lo cual se evitan regiones de densidad frágil con alta reticulación y regiones suaves sin reticular; ambas regiones producen un bajo rendimiento en uso en aplicaciones más demandantes de recipientes para alimentos. De forma alternativa, el agente de reticulación se puede agregar tras la etapa de dispersión, típicamente durante el proceso de realización del recubrimiento. El rendimiento de dichos recubrimientos es generalmente aceptable en aplicaciones en las que no
30 se requiere esterilización del contenido de la lata.

35 Los agentes de reticulación preferidos incluyen resinas de amino o aminoplásticas y resinas de fenolformaldehído o fenoplásticas. Las resinas aminoplásticas adecuadas incluyen los tipos de melamina-formaldehído, benzoguanamina-formaldehído y urea-formaldehído. Los tipos de melamina de hexametoxi metilo son convenientes ya que son solubles en agua y se pueden agregar a la dispersión de polímero preformado cuando así se desea. Las resinas fenoplásticas adecuadas incluyen Santolink EP560 de Monsanto.

La relación de agente de reticulación a polímero modificado total calculada según el peso no vol puede variar ampliamente. Normalmente, es de entre 1:99 y 50:50, preferiblemente entre 2:98 y 30:70, más preferiblemente entre 3:97 y 40:60, incluso más preferiblemente entre 3:97 y 30:70 y más preferiblemente entre 3:97 y 20:80.

40 La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos. Todas las cantidades son partes en peso (pbw, por su sigla en inglés).

Los siguientes ingredientes se utilizaron en los ejemplos

Diepoxi líquido DER 331, disponible en Dow Chemicals

Resina de butiral de polivinilo (PVB, por su sigla en inglés) Pioloform BM 18 con un peso molecular promedio de 70.000-90.000 Daltons, disponible en Wacker-Chemie München, Alemania.

45 PVB Pioloform BN 18 con un peso molecular promedio de 30.000-35.000 Daltons.

PVB Pioloform BS 18 con un peso molecular promedio de 250.000-350.000 Daltons.

Agente de reticulación fenol-formaldehído Santolink EB 560 (81 % en peso de sólidos), disponible en Cytec Surface Specialties.

Ejemplo 1

50 Se agregó polímero preformado de butiral de polivinilo antes de la polimerización. Se cree que la dispersión acuosa final comprende una composición polimérica de injerto de polímero de adición de acrílico-diepoxi, injerto de polímero de adición de acrílico-PVB, resina de diepoxi, PVB y polímero de adición de acrílico.

La relación de PVB:diepoxi-acrílico:enlazador-X es de 6,0:70,4:19,1:4,5.

Procedimiento:

1) Preparación in situ de resina de diepoxi con extensión de cadena.

Se equipó un matraz de fondo redondo con agitador, puertos de adición y se colocó con una instalación de destilación con vacío.

5 Cargar los ingredientes 1, 2 y 3 y calentar hasta 50 °C. Agregar el ingrediente 4 y aplicar vacío (mejor a 75 mb). Calentar hasta lograr la destilación y retirar la cantidad indicada de destilado (5). Romper el vacío con nitrógeno.

Fijar una configuración para reflujo directo y calentar hasta 140 °C. Permitir la exotermia y continuar a 175 - 180 °C. Tomar una muestra para determinar una menor viscosidad de 25 - 32,5 poise según la medición a 25 °C y 40 % de nv en oxitol de butilo. Cuando se logra la viscosidad, agregar agua desionizada (6) y mantener a reflujo durante 30 minutos. Enfriar y aligerar con oxitol de butilo (7) y luego butanol (8). Esta es la resina de diepoxi preformada.

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

3) Polimerización

Calentar hasta 115 - 118 °C y agregar una mezcla previa de los ingredientes 10-14 durante 2,25 horas. Enjuagar con butanol (15) y mantener durante otros 30 minutos, tras lo cual la polimerización se encuentra completa.

15 4) Adición de agente de reticulación

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

5) Dispersión

20 Agregar dimetiletanolamina (17) y mantener a 90 - 100 °C durante 30 minutos. Enfriar, agregar agua (18) durante 1 hora con agitación para formar la dispersión.

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

El material se puede ajustar para una viscosidad/sólidos deseados para la aplicación con adiciones posteriores de agua desionizada y etanolamina de dimetilo, según sea necesario.

Ejemplo comparativo A

25 Se utilizaron los siguientes ingredientes para realizar una dispersión acuosa de resina de diepóxido mediante polímero de adición injertado (en lo sucesivo indicado como un injerto de polímero de adición-epóxido). Se cree que la composición de polímero de la dispersión es una mezcla de polímero de adición de epóxido, resina de epóxido y resultado de polímero de adición.

	Ingredientes	pbw
30	1. DER 331	143,90
	2. Propano de difenol	79,41
	3. Oxitol de butilo	50,45
	4. Acetato de fosfonio	0,17
	5. Destilado	- 7,14
35	6. Agua desionizada	0,81
	7. Oxitol de butilo	23,90
	8. Butanol	100,65
	9. Pioloform BM18	19,03
	10. Ácido metacrílico	24,67
40	11. Estireno	31,81
	12. Acrilato de etilo	0,57
	13. Peróxido de benzoílo (75 %)	4,76

ES 2 588 007 T3

	14.	Oxitol de butilo	12,51
	15.	Butanol	5,65
	16.	Santolink EB 560	17,52
	17.	Etanolamina de dimetilo	14,07
5	18.	Agua desionizada	522,25
Total			1044,99

El procedimiento utilizado fue el siguiente:

El aparato se configuró como para el Ejemplo 1.

10 1) Preparación in situ de resina de diepoxi con extensión de cadena.

Cargar los ingredientes 1, 2 y 3 y calentar hasta 50 °C. Agregar el ingrediente 4 y aplicar vacío mayor a 75 milibar (mb). Calentar hasta lograr la destilación y retirar la cantidad indicada de destilado (5). Romper el vacío con nitrógeno.

15 15 Fijar una configuración para reflujo directo y calentar hasta 140 °C. Permitir la exotermia y mantener a 175 - 180 °C. Tomar una muestra para determinar una menor viscosidad de 25 - 32,5 poise, según la medición a 25 °C y 40 % de nv en oxitol de butilo. Cuando se logra la viscosidad, agregar agua desionizada (6) y mantener a reflujo durante 30 minutos. Enfriar y aligerar con oxitol de butilo (7) y luego butanol (8).

2) Polimerización

20 Enfriar hasta 115 - 118 °C y agregar una mezcla previa de los artículos 9-13 durante 2,25 horas. Enjuagar con butanol (14) y mantener durante otros 30 minutos.

3) Adición de agente de reticulación

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

4) Dispersión

25 Agregar dimetiletanolamina (16) y mantener a 90 - 100 °C durante 30 minutos. Retirar el calor, agregar agua (17) durante 1 hora. El contenido de nv en peso debería ser de 29 - 31 %.

La dispersión acuosa se puede ajustar para una viscosidad/sólidos deseados para la aplicación con adiciones posteriores de agua desionizada y etanolamina de dimetilo.

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

30 Ejemplo comparativo B

En una variación de lo anterior, se agregó butiral de polivinilo tras la etapa de polimerización y antes de la emulsificación. Esto produjo una dispersión acuosa en donde se cree que la composición de polímero está compuesta por injerto de polímero de adición-epóxido, polímero de adición, resina de epoxi y butiral de polivinilo.

	Ingredientes	pbw
35	1. DER 331	143,90
	2. Propano de difenol	79,41
	3. Oxitol de butilo	50,45
	4. Acetato de fosfonio	0,17
	5. Destilado	-7,14
40	6. Agua desionizada	0,81
	7. Oxitol de butilo	18,61

	8.	Butanol	93,75
	9.	Ácido metacrílico	24,67
	10.	Estireno	31,81
	11.	Acrilato de etilo	0,57
5	12.	Peróxido de benzoílo (75 %)	4,76
	13.	Oxitol de butilo	12,51
	14.	Butanol	5,65
	15.	Oxitol de butilo	5,29
	16.	Butanol	6,90
10	17.	Pioloform BM18	19,03
	18.	Santolink EB 560	17,52
	19.	Etanolamina de dimetilo	14,07
	20.	Agua desionizada	<u>522,25</u>
	Total		1044,99

15 Procedimiento:

El aparato se configuró como para el Ejemplo 1.

1) Preparación in situ de resina de diepoxi con extensión de cadena.

Cargar los ingredientes 1, 2 y 3 y calentar hasta 50 °C. Agregar el ingrediente 4 y aplicar vacío (mejor a 75 mb). Calentar hasta lograr la destilación y retirar la cantidad indicada de destilado (5). Romper el vacío con nitrógeno.

20 Fijar una configuración para reflujo directo y calentar hasta 140 °C. Permitir la exotermia y continuar a 175 - 180 °C. Tomar una muestra para determinar una menor viscosidad de 25 - 32,5 poise según la medición a 25 °C y 40 % de nv en oxitol de butilo. Cuando se logra la viscosidad, agregar agua desionizada (6) y mantener a reflujo durante 30 minutos. Enfriar y aligerar con oxitol de butilo (7) y luego butanol (8).

2) Polimerización

25 Enfriar hasta 115 - 118 °C y agregar una mezcla previa de los artículos 9-13 durante 2,25 horas. Enjuagar con butanol (14) y mantener durante otros 30 minutos. 3) Agregar los ingredientes 15 y 16, seguidos por el artículo 17. Esperar la solución.

4) Adición de agente de reticulación

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

30 5) Dispersión

Agregar dimetiletanolamina (19) y mantener a 90 - 100 °C durante 30 minutos. Retirar el calor, agregar agua (20) durante 1 hora; nv debería ser de 29 - 31 %.

La dispersión se puede ajustar para una viscosidad/sólidos deseados para la aplicación con adiciones posteriores de agua desionizada y etanolamina de dimetilo.

35 Intermedio C1

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

Preparación de dispersión de acrilato de PVB

			pbw
	1.	Oxitol de butilo	48,0
40	2.	Butanol	84,8

ES 2 588 007 T3

	3.	Pioloform BM18	168,0
	4.	Ácido metacrílico	23,9
	5.	Estireno	44,0
	6.	Acrilato de etilo	0,6
5	7.	Peróxido de benzoílo (75 %)	4,6
	8.	Oxitol de butilo	17,6
	9.	Butanol	9,0
	10	Etanolamina de dimetilo	24,7
	11	Agua desionizada	<u>574,8</u>
10		Total	1000,0

Procedimiento

15 En un matraz de 3 L (equipado con una entrada de nitrógeno, agitador mecánico, sonda de termómetro y condensador de reflujo) se cargaron los artículos 1-3. La mezcla se calentó hasta 110-115 °C y se mantuvo en este rango de temperatura hasta la disolución de todo el artículo 3. Luego, se cargaron los artículos 4-7 lentamente durante un período de dos horas y tras esta adición el reactor se mantuvo adicionalmente durante 1,5 horas a 110-115 °C. El contenido del reactor se enfrió hasta 90-95 °C y se cargaron los artículos 8-10. El artículo 11 se cargó con alto cizallamiento durante un período de 1 hora.

El producto resultante se enfrió hasta temperatura ambiente para proporcionar una dispersión acuosa estable con un contenido de sólidos de entre 22 - 24 % (medido a 200 °C/10 min).

20 Se cree que esto produce una dispersión en donde los componentes poliméricos son injerto de polímero de adición-PVB, PVB y polímero de adición.

Preparación de una mezcla de una dispersión acuosa con injerto de polímero de adición-PVB e injerto de polímero de adición-epóxido.

Ingredientes

25	1.	Dispersión acuosa del ejemplo comparativo A	741,6
	2.	Agua desionizada	169,1
	3.	Dispersión acuosa de injerto de polímero de adición-PVB del intermedio C1	88,5
	4.	Etanolamina de dimetilo	<u>0,8</u>
			1000,0

30 Procedimiento:

Cargar el ingrediente 1 y agitar.

Agregar el ingrediente 2, seguido por 3.

Ajustar la viscosidad con el ingrediente 4.

nv = 23 - 24 %

35 Ejemplo comparativo D

Intermedio D1

Preparación de un poliéster no saturado para uso como polímero preformado.

40 Fijar un matraz de fondo redondo para destilación en fracción y pasar nitrógeno a través del matraz. Cargar 1101,8 g de propano diol etílico de butilo, 446,7 g de ácido isoftálico, 304,2 g de 1,4 ciclohexano dicarboxílico y 1,65 g de ácido estanoico de butilo y elevar la temperatura hasta que comience la destilación. Retirar el destilado y calentar hasta 220 °C, manteniendo esa temperatura hasta que el destilado se vuelva transparente y el valor ácido de la resina sea menor a 10 mg de KOH/g. Enfriar hasta 180 °C y agregar 164,5 g de anhídrido maleico. Volver a calentar

hasta temperatura de destilación y mantener esta temperatura durante 1 hora con extracción de cualquier destilado producido. Cambiar a reflujo de Dean y Stark y agregar 16,4 g de xilol para mantener un buen reflujo. Tomar una muestra para determinar el valor ácido y, cuando el contenido alcance 5-10 mg de KOH/g, enfriar. Agregar 352,7 g de oxitol de butilo y 352,7 de butanol.

- 5 El poliéster tiene un valor ácido de 5 a 10 mg de KOH/g, contenido de sólidos de 70-71 % en peso y una viscosidad en tubo de burbujas de 20-25 poise, medida a 25 °C.

Ejemplo comparativo D

Se siguió el procedimiento según el ejemplo 1, salvo porque el PVB se reemplazó con el poliéster, D1 y la relación de poliéster:diepoxi:acrílico:enlazador-X fue de 9,1:68,1:18,5:4,3.

- 10 Se cree que la dispersión acuosa final comprende una composición polimérica de injerto de polímero de adición de acrílico-diepoxi, injerto de polímero de adición de acrílico-poliéster, resina de diepoxi, poliéster y polímero de adición de acrílico.

- 15 Los recubrimientos reticulables del ejemplo 1 y los ejemplos comparativos A, B, C y D se aplicaron a la hoja de metal (placa de estaño) mediante centrifugador de inundación en dos recubrimientos y se secaron en horno a 188 °C durante 190 segundos (para brindar una temperatura pico del metal de 188 °C durante 60 segundos). El peso total de la película seca fue de aproximadamente 8-10 micrones.

Luego se analizaron según las siguientes pruebas:

Prueba de Joy

- 20 Se sumergió un panel recubierto y secado en horno en una solución acuosa al 1 % de líquido de lavado a 85 °C durante 30 minutos. Tras el entramado, se evaluó la adhesión de la película secada en horno al panel mediante extracción con cinta según ISO 2409.

Aspecto de la película

Se sumergió un panel recubierto y secado en horno en una solución de líquido de lavado y se evaluó el aspecto. Hervor del agua.

- 25 Se sumergió un panel recubierto y secado en horno durante 30 minutos en agua hirviendo. Tras el entramado, se evaluó la adhesión de la película secada en horno al panel mediante extracción con cinta según ISO 2409.

Contenido de hierro

- 30 Cuerpos de latas recubiertas y secadas en horno se rellenaron con una solución acuosa con 1 parte de ácido cítrico y 0,6 partes de amortiguador de citrato a 100 partes de agua desionizada. Tras el cierre y la presurización hasta 30-35 psi, las latas se pasteurizaron durante 30 minutos a 85 °C. Tras el enfriamiento hasta 20-22 °C, se introdujo una muesca semiesférica en la pared lateral de la lata mediante un péndulo. Las latas luego se almacenaron a 50 °C durante 14 días. Se realizó una evaluación del grado de corrosión en la superficie del cuerpo de la lata utilizando la calificación descrita en ASTM D610. El contenido de hierro de la solución se calculó mediante espectroscopía de absorción atómica y el área de corrosión en el punto de impacto inverso y el daño en el recubrimiento en la región de cuello se evaluaron mediante inspección visual.

Flexibilidad

- 40 Se recubrió un panel de placa de estaño de 10x4 cm con el recubrimiento de prueba y se secó en horno según el procedimiento descrito anteriormente. El panel se torció en el sentido de la extensión, con el recubrimiento orientado hacia el exterior alrededor de un mandril cilíndrico de 5 mm de diámetro y se formó una forma de U. Esta se mantuvo en una placa base, con un extremo superior al otro y se dejó caer un peso de 2,4 en esta desde una altura de 65 cm. Esto produjo un panel con un radio variable de curvatura en su extensión. El panel luego se sumergió en solución de sulfato de cobre acidificada durante tres minutos, tras lo cual se retiró y se enjuagó con agua. El cobre se deposita donde el recubrimiento falla al metal. El rendimiento del recubrimiento se calculó midiendo la extensión de recubrimiento sin afectar, expresada como un porcentaje de la extensión total.

- 45 La tabla 1 es un resumen de los resultados de la prueba

- 50 Los ejemplos comparativos B y C ambos produjeron recubrimientos opacos y ásperos, lo que indica que los polímeros en estas dispersiones no son compatibles. Esto produce recubrimientos reticulados (o secados en horno) inutilizables. El ejemplo comparativo D, con poliéster en lugar de PVB, muestra una resistencia al agua inaceptablemente baja en la prueba de hervor de agua y también se evalúa de forma negativa en una prueba de sabor.

De manera sorprendente, el ejemplo 1 produce un recubrimiento claro y liso con excelente resistencia al agua,

según demuestran las pruebas de Joy y hervor de agua. El rendimiento de corrosión también es excelente, como demuestra el nivel considerablemente bajo de hierro detectado en la solución de electrolitos y la pequeña área de corrosión.

- 5 De manera sorprendente, se demostró que agregando un polímero preformado, como PVB, a los ingredientes antes de la polimerización de los monómeros etilénicamente no saturados (de forma que el polímero de adición se forme en presencia del polímero preformado) se mejora de forma considerable el resultado de las propiedades.

Tabla 1

Ejemplo	Descripción	Aspecto de la película	Prueba de Joy (calificación)	Hervor del agua (calificación)	Contenido de hierro ppm	Área de corrosión en mm cuadrados	Daño en el cuello en mm cuadrados
1	PVB agregado al diepoxi y acrilación de ambos in situ	Clara, lisa y brillante	0	1	1	0	0
Comparativo A	Injerto de polímero de adición-diepóxido	Clara	1	1	9	50	90
Comparativo B	PVB agregado al comparativo A	Opaca y áspera	N/T	N/T	12	50	95
Comparativo C	Injerto de polímero de adición-PVB agregado al comparativo A	Opaca y áspera	1	2	N/T	N/T	N/T
Comparativo D	Poliéster agregado al diepoxi y acrilación de ambos in situ	Clara	0	3 Enrojecimiento	N/T	N/T	N/T
N/T indica sin analizar, dado que el recubrimiento secado en horno era opaco y áspero y, por lo tanto, inutilizable para bebidas carbonatadas. Calificaciones 0 a 5 = de mejor a peor.							

Los ejemplos 2 a 6 se realizaron siguiendo el mismo procedimiento e ingredientes utilizados en el ejemplo 1, salvo por la relación de PVB:epoxi que varió como se indica en la tabla 2.

- 10 Los recubrimientos de los ejemplos 2 a 7 se aplicaron a la hoja de metal (placa de estaño) mediante centrifugador de inundación en dos recubrimientos y se secaron en horno a 188 °C durante 190 segundos. Se evaluó su calificación de flexibilidad y hervor del agua.

Las composiciones y el rendimiento se resumen en la tabla 2.

Tabla 2

	Peso molecular de PVB	Composición PVB:epoxi:acrílico: enlazador-X	Calificación de hervor del agua	Flexibilidad (% de paso)	Aspecto de la película
2	70.000-90.000	10:65:20:5	0	90	Clara, lisa y brillante
3	70.000-90.000	20:55:20:5	1	92	Levemente opaca
4	70.000-90.000	50:25:20:5	4	94	Opaca
5	70.000-90.000	75:0:20:5	5	N/T	No formó película
6	30.000-35.000	10:65:20:5	5	89	Clara, lisa y brillante
7	250.000-350.000	10:65:20:5	3	95	Clara, lisa y brillante

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

El efecto de variar el peso molecular promedio del PVB de 30.000-35.000 a 250.000-350.000 Daltons se evaluó en los ejemplos 2, 6 y 7. La calificación de hervor del agua del ejemplo 6 fue mala, lo que demuestra que el peso molecular del PVB utilizando debería ser mayor a alrededor de 35.000 Daltons.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa que comprende partículas poliméricas y, opcionalmente, agente de reticulación, en donde dichas partículas comprenden una resina de diepoxi preformada y polímero de acetal de polivinilo, en donde la resina de diepoxi y el poliacetal se modifican en parte con polímero de adición injertado con entre 5 y 75 % en peso de resto de dispersión copolimerizable calculado según el peso del polímero de adición injertado.
2. Una dispersión acuosa según la reivindicación 1, en donde las partículas comprenden una mezcla de polímeros modificados y opcionalmente agente de reticulación.
3. Una dispersión acuosa según la reivindicación 1 o 2, en donde la resina de diepoxi se deriva de un éter diglicídico de bisfenol A.
4. Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el poliacetal es butiral de polivinilo.
5. Una dispersión acuosa según la reivindicación 4, en donde el peso molecular promedio del butiral de polivinilo es mayor a 35000 Daltons.
6. Una dispersión acuosa según la reivindicación 4 o 5, en donde la relación de PVB:diepoxi en peso es de entre 6:94 y 30:70.
7. Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el resto de dispersión es iónico.
8. Una dispersión acuosa según la reivindicación 7, en donde el resto de dispersión es aniónico.
9. Una dispersión acuosa según la reivindicación 8, en donde el resto de dispersión aniónico es ácido acrílico y/o ácido metacrílico.
10. Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en donde al menos parte de los restos de dispersión se neutralizan con un agente neutralizante.
11. Una dispersión acuosa según la reivindicación 10, en donde el agente neutralizante comprende etanolamina de dimetilo.
12. Una composición de recubrimiento que comprende la dispersión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
13. Una composición de recubrimiento según la recubrimiento 12, siempre que la composición contenga agente de reticulación.
14. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 13, en donde el agente de reticulación se selecciona del grupo que consiste en resinas de fenol-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído.
15. Un sustrato metálico recubierto con una composición de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.
16. Un sustrato metálico recubierto con una composición de recubrimiento según la reivindicación 13 o 14, en donde la composición de recubrimiento se reticula mediante secado en horno como se describe en la descripción de la memoria descriptiva.
17. Un sustrato de metal recubierto según la reivindicación 15 o 16, caracterizada por que el sustrato metálico se forma en un recipiente.
18. Un proceso para producir una dispersión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas de:
 - i) proporcionar una solución en un líquido portador orgánico de un primer polímero preformado, que consiste en resina de diepoxi, y al menos otro polímero preformado que comprende polímero de acetal de polivinilo,
 - ii) combinar la solución con los polímeros con monómeros etilénicamente no saturados, en donde dichos monómeros comprenden entre 5 y 75 % en peso de resto de dispersión copolimerizable calculado según el peso de los monómeros etilénicamente no saturados,
 - iii) proporcionar entre 1 y 10 % en peso de un iniciador de polimerización de injerto calculado según el peso de los monómeros etilénicamente no saturados,
 - iv) permitir o hacer que los monómeros se polimericen y formen injertos al menos en parte de los polímeros

preformados para formar una solución de polímeros modificados,

v) opcionalmente agregar un agente de reticulación a la solución iv)

vi) dispersar la solución de polímeros modificados y opcionalmente agente de reticulación en medio acuoso para formar una dispersión estable de partículas.

5 19. Un proceso según la reivindicación 18, en donde el iniciador de polimerización de injerto es un peróxido.

20. Un proceso según la reivindicación 19, en donde el iniciador de polimerización de injerto es un peróxido de benzóilo.