

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 077**

51 Int. Cl.:

C08J 3/05	(2006.01)
C08J 3/24	(2006.01)
C09D 163/10	(2006.01)
C08G 81/00	(2006.01)
B65D 85/72	(2006.01)
C08L 1/00	(2006.01)
B65D 25/14	(2006.01)
C08G 81/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.04.2004 PCT/US2004/010264**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.10.2004 WO04090020**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2004 E 04749705 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 1615966**

54 Título: **Dispersiones y recubrimientos acuosos**

30 Prioridad:

02.04.2003 US 459728 P

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

04.01.2017

73 Titular/es:

**VALSPAR SOURCING, INC. (100.0%)
901 3rd Ave. South P.O. Box 1461
Minneapolis, MN 55440-1461, US**

72 Inventor/es:

**O'BRIEN, ROBERT M.;
SCHUTTE, GRANT;
NIEDERST, JEFFREY;
CONDIT, JOHN W.;
HERKO, DAWN S. y
RARDON, DANIEL E.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 596 077 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 y recubrimientos acuosos

Antecedentes de la invención

5 Se ha utilizado una amplia variedad de recubrimientos para revestir las superficies de artículos para envasados y embalaje (por ejemplo, latas para bebidas y alimentos). Por ejemplo, en ocasiones, las latas de metal se recubren utilizando operaciones de "recubrimiento de bobinas", es decir, una lámina plana de un sustrato adecuado (por ejemplo, de acero o de aluminio) se recubre con una composición adecuada y se cura. Después, al sustrato recubierto se le confiere la forma del extremo o del cuerpo de la lata. De manera alternativa, es posible aplicarle al sustrato composiciones líquidas de recubrimiento (por ejemplo, por pulverización, inmersión, laminado, etc.) y luego se lo cura.

10 Los recubrimientos para artículos de embalaje/envasados preferiblemente deben poder ser aplicados al sustrato a alta velocidad y proveer las propiedades necesarias cuando se curan, para que su desempeño sea el esperado en este exigente uso final. Por ejemplo, el recubrimiento debe ser seguro para que esté en contacto con los alimentos, tener una excelente adhesión al sustrato y resistir la degradación durante períodos prolongados, aun cuando se expongan a ambientes inclementes.

15 Muchos recubrimientos actuales para artículos de embalaje/envasados pueden contener bisfenol A ("BPA", *bisphenol A*) móvil o ligado o compuestos de éter de glicidilo aromáticos o compuestos de PVC. El documento de patente de los EE. UU. con el número US-B-4.302.373 revela una composición de recubrimiento transportada en agua que puede ser utilizada en la industria de fabricación de latas. La composición consiste esencialmente en un portador líquido y el producto de reacción en un medio acuoso de un poliepóxido modificado, preferiblemente una resina epoxi basada en PBA y un polímero con funcionalidad carboxilo, en presencia de una amina terciaria, donde al menos el 50 % aproximadamente de los grupos epóxido en el poliepóxido modificado se encuentra en forma de sales de amonio cuaternario. Aunque el balance de la evidencia científica disponible hasta la fecha indica que las pequeñas cantidades trazas de los compuestos antes citados que podrían liberarse desde los recubrimientos existentes no presentan riesgos sanitarios para los seres humanos, algunas personas perciben que estos compuestos de todas maneras son potencialmente nocivos para la salud humana. En consecuencia, existe un marcado deseo de eliminar estos compuestos de aquellos recubrimientos que entran en contacto con los alimentos.

20 A partir de lo que antecede, se apreciará que lo que se necesita en la técnica es un recipiente para envasados (por ejemplo, una lata de bebida o comida) recubierto con una composición que no contenga cantidades extraíbles de tales compuestos. Dichos envases, composiciones y métodos para su preparación se describen y reivindican en la presente memoria.

Compendio

La presente invención se refiere a nuevas dispersiones acuosas, que son adecuadas para usar como composiciones de recubrimiento, y a métodos para el recubrimiento de sustratos utilizando estas dispersiones.

35 Una dispersión de la presente invención preferiblemente incluye el producto de reacción de: (i) un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano; (ii) un polímero con funcionalidad de ácido (por ejemplo, un polímero de adición vinílico con funcionalidad de ácido o una resina de poliéster con funcionalidad de ácido); y (iii) una amina terciaria. El producto de reacción preferiblemente se dispersa en un portador (por ejemplo, agua), con entrecruzadores opcionales y otros adyuvantes opcionales. Las composiciones y dispersiones preferidas están sustancialmente libres de BPA móvil y compuestos de éter de glicidilo aromáticos (por ejemplo, BADGE [*bisphenol A diglycidyl ether*, diglicidil-éter de bisfenol A], BFDGE [*bisphenol F diglycidyl ether*, diglicidil-éter de bisfenol F] y epoxi Novolacs).

40 En una realización, el método incluye: proporcionar un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tenga una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5; proporcionar un polímero con funcionalidad de ácido, que tenga un número de ácido de 30 a 500; hacer reaccionar el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano y el polímero con funcionalidad de ácido juntos, en presencia de una amina terciaria para formar un polímero dispersable en agua; y dispersar el polímero dispersable en agua en un portador que incluye agua.

45 En una realización actualmente preferida: (i) el polímero vinílico con funcionalidad oxirano es el producto de reacción de 1 a 10 % en peso de monómero con funcionalidad oxirano, 0 a 60 % en peso de monómero con funcionalidad hidroxilo y el resto de otro monómero (por ejemplo, monómero no funcional); y el polímero tiene una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5 y un peso molecular promedio en número de 2500 a 20.000; (ii) el polímero con funcionalidad de ácido es un polímero vinílico formado como el producto de reacción de un monómero con funcionalidad de ácido (más preferiblemente, al menos 15 % en peso de monómero con funcionalidad de ácido) y el resto de otro monómero (por ejemplo, monómero no funcional); y el polímero tiene un número de ácido de 30 a 500 (más preferiblemente, de 100 a 500) y un peso molecular promedio en número de 2000 a 15.000; (iii) la amina terciaria es dimetil-etanolamina o similares; (iv) donde los polímeros antes citados se hacen reaccionar juntos, en presencia de la amina terciaria, para formar al menos cierta sal de amonio cuaternario, con una relación en peso de (i):(ii), de

90:10 a 50:50, y con una relación de amina:grupos oxirano de 0,8:1 a 5:1; y (v) los polímeros que han reaccionado están dispersos en agua.

En otra realización, la presente invención provee un método que incluye: proporcionar un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tenga una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5; proporcionar un polímero con funcionalidad de ácido, que tenga un número de ácido de 30 a 500; proporcionar una amina terciaria; combinar el polímero con funcionalidad de ácido con la amina terciaria para formar una mezcla y neutralizar, al menos parcialmente, el polímero con funcionalidad de ácido; y combinar el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano y la mezcla para formar un polímero dispersable en agua; y dispersar el polímero dispersable en agua en un portador que incluye agua. En ciertas realizaciones, la mezcla se adiciona durante un cierto período al polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano.

En otra realización, la presente invención provee un método que incluye: proporcionar un primer grupo de monómeros para preparar un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tenga una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5; proporcionar un segundo grupo de monómeros para preparar un polímero con funcionalidad de ácido que tenga un número de ácido de 30 a 500; proporcionar una amina terciaria; polimerizar al menos un grupo de los monómeros para formar un primer polímero; polimerizar el otro grupo de monómeros en presencia del primer polímero; añadir una amina terciaria para formar un polímero dispersable en agua; y dispersar el polímero dispersable en agua en un portador que incluye agua. En ciertas realizaciones, la polimerización de al menos uno de los grupos de monómeros tiene lugar en presencia del otro grupo de monómeros. De manera alternativa, en ciertas realizaciones, la polimerización de al menos uno de los grupos de monómeros se produce antes de la adición del otro grupo de monómeros.

La presente invención también provee una composición que incluye una dispersión acuosa de una sal de amonio cuaternario, donde la sal incluye el producto de reacción de un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tenga una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5; un polímero con funcionalidad de ácido que tenga un número de ácido de 30 a 500; y una amina terciaria.

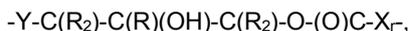
En otra realización, la presente invención incluye un composición de recubrimiento que incluye: una dispersión acuosa de una sal de amonio cuaternario, donde la sal incluye el producto de reacción de un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tenga una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5; un polímero con funcionalidad de ácido que tenga un número de ácido de 30 a 500; una amina terciaria; y un entrecruzador.

La presente invención provee métodos de recubrimiento de un artículo. Tales métodos incluyen aplicar una composición de la presente invención a la superficie de un sustrato y endurecer la composición.

La presente invención también provee artículos. En una realización, el artículo incluye un sustrato que tiene una película no curada sobre sí, donde la película incluye una dispersión acuosa de una sal de amonio cuaternario, donde la sal incluye el producto de reacción de un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tiene una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5; un polímero con funcionalidad de ácido que tiene un número de ácido de 30 a 500; y una amina terciaria. En ciertas realizaciones, la película no curada incluye, además, un entrecruzador.

En otra realización, el artículo incluye un sustrato que tiene una película curada sobre sí, donde la película curada puede prepararse a partir de una composición de recubrimiento que incluye una dispersión acuosa de una sal de amonio cuaternario, donde la sal incluye el producto de reacción de un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tiene una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5; un polímero con funcionalidad de ácido que tiene un número de ácido de 30 a 500; una amina terciaria; y un entrecruzador opcional.

En otra realización más todavía, el artículo incluye un sustrato que tiene una película curada sobre sí, donde la película curada incluye un polímero entrecruzado que tiene un segmento de entrecruzamiento de la fórmula general:



en la que: Y es un grupo orgánico divalente, más preferiblemente, un grupo orgánico divalente que incluye una parte C(O)O; X es un grupo orgánico divalente; R es H, o un grupo orgánico C1 a C6, preferiblemente H; y r es 0 o 1, preferiblemente 0.

Definiciones

La frase “sustancialmente libre” de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la presente invención contienen menos de 1000 partes por millón (ppm) del compuesto móvil mencionado. La frase “esencialmente libre” de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la presente invención contienen menos de 100 partes por millón (ppm) del compuesto móvil mencionado. La frase “esencialmente libre por completo” de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la presente invención contienen menos de 5 partes por millón (ppm) del compuesto móvil mencionado. La frase “libre por completo” de un compuesto móvil particular significa que las composiciones de la presente invención contienen menos de 20 partes por billón (ppb) del compuesto móvil mencionado.

El término “móvil” significa que el compuesto puede extraerse del recubrimiento curado cuando un recubrimiento (por lo general, con un espesor aproximado de 1 mg/cm²) se expone a un 10 % en peso de solución de etanol durante dos horas, a 121 °C, seguido por la exposición durante 10 días en la solución a 49 °C.

5 Si las frases citadas con anterioridad se emplean sin el término “móvil” (por ejemplo, “compuesto sustancialmente libre de XYZ”), entonces las composiciones de la presente invención contienen menos de la cantidad antes citada del compuesto, independientemente de que el compuesto sea móvil en el recubrimiento o que esté ligado a un constituyente del recubrimiento.

La frase “grupo orgánico” se refiere a un grupo de hidrocarburos (es decir, hidrocarbilo) con elementos opcionales que no sean carbono e hidrógeno en la cadena, tales como oxígeno, nitrógeno, azufre y silicio, que se clasifica como un grupo alifático, grupo cíclico o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos (por ejemplo, grupos alcarilo y aralquilo). La frase “grupo alifático” se refiere a un grupo de hidrocarburos saturado o insaturados, lineales o ramificados. Esta frase se emplea para abarcar grupos alquilo, alquenilo y alquinilo, por ejemplo. La expresión “grupo alquilo” significa un grupo de hidrocarburos saturados, lineales o ramificados, que incluye, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, t-butilo, heptilo, dodecilo, octadecilo, amilo, 2-etilhexilo y similares. La frase “grupo alquenilo” significa un grupo de hidrocarburos saturados, lineales o ramificados, con uno o más enlaces dobles carbono-carbono, tales como un grupo vinilo. La frase “grupo alquinilo” significa un grupo de hidrocarburos saturados, lineales o ramificados, con uno o más enlaces triples carbono-carbono. La frase “grupo cíclico” significa un grupo de hidrocarburos de anillo cerrado que se clasifica como un grupo alicíclico, un grupo aromático o un grupo heterocíclico. La frase “grupo alicíclico” significa un grupo de hidrocarburos cíclicos que tiene propiedades que se asemejan a las de los grupos alifáticos. La frase “grupo aromático” o “grupo arilo” significa un grupo de hidrocarburos aromáticos mono- o polinucleares. La frase “grupo heterocíclico” significa un hidrocarburo de anillo cerrado, en el que uno o más de los átomos presentes en el anillo es un elemento distinto del carbono (por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, azufre, etc.). Se prevé que haya sustitución en los grupos orgánicos de los polímeros empleados en las composiciones de recubrimiento de la presente invención. Para simplificar el debate y la enumeración de cierta terminología utilizada en toda esta solicitud, los términos “grupo” y “parte” se utilizan para diferenciar entre las especies químicas que permiten la sustitución o que pueden sustituirse y aquellas que no permiten o que no pueden someterse a tal sustitución. De esta manera, cuando el término “grupo” se utiliza para describir un sustituyente químico, el material químico descrito incluye el grupo no sustituido y el grupo con átomos de O, N, Si, o S, por ejemplo, en la cadena (como en el grupo alcoxi), así como también los grupos carbonilo u otra sustitución convencional. Cuando el término “parte” se utiliza para describir un compuesto químico o sustituyente, solo debe incluirse un material químico no sustituido. Por ejemplo, la frase “grupo alquilo” ha de incluir no solo los sustituyentes de alquilo con hidrocarburos saturados de cadena abierta puros —tales como metilo, etilo, propilo, t-butilo y similares— sino también los sustituyentes alquilo que llevan otros sustituyentes conocidos en la técnica, tales como hidroxilo, alcoxi, alquilsulfonilo, átomos de halógeno, ciano, nitro, amino, carboxilo, etc. Así, el “grupo alquilo” incluye grupos éter, haloalquilos, nitroalquilos, carboxialquilos, hidroxialquilos, sulfoalquilo, etc. Por otra parte, la frase “parte de alquilo” se limita a la inclusión solo de los sustituyentes de alquilo con hidrocarburos saturados de cadena abierta puros, tales como metilo, etilo, propilo, t-butilo y similares. La frase “parte de hidrocarbilo” se refiere a partes orgánicas no sustituidas que contienen solamente hidrógeno y carbono.

Según se utiliza en la presente, las frases “polímero de adición vinílico” o “copolímero de adición vinílico” han de incluir acrilato, metacrilato y polímeros y copolímeros vinílicos. Salvo que se indique de otra manera, una referencia a un “polímero” también incluye un copolímero. A menos que se indique de otro modo, una referencia a un compuesto de “(met)acrilato” (donde “met” está entre paréntesis) ha de incluir compuestos tanto de acrilato como de metacrilato.

La frase “dispersable” en el contexto de un polímero dispersable significa que el polímero se puede mezclar en un portador para formar una mezcla macroscópicamente uniforme, sin el uso de mezcla de alto esfuerzo cortante. La frase “dispersable” ha de incluir la frase “soluble.” Dicho en otros términos, un polímero soluble es también un polímero dispersable.

La frase “dispersable en agua” en el contexto de un polímero dispersable en agua significa que el polímero se puede mezclar en agua para formar una mezcla macroscópicamente uniforme sin el uso de mezcla de alto esfuerzo cortante. La frase “dispersable en agua” ha de incluir la frase “soluble en agua” En otras palabras, un polímero soluble en agua también se considera un polímero dispersable en agua.

El término “dispersión” en el contexto de un polímero dispersable se refiere a la mezcla de un polímero dispersable y un portador. El vocablo “dispersión” ha de incluir al término “solución.”

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

55 La presente invención provee dispersiones novedosas (por ejemplo, dispersiones basadas en agua) que son adecuadas para usar como composiciones de recubrimiento y métodos para el recubrimiento de sustratos utilizando estas dispersiones. Las dispersiones preferidas incluyen un polímero dispersable en agua que tiene oxirano que ha reaccionado y grupos ácidos y un portador que incluye agua.

En una realización específica, la dispersión incluye el producto de reacción de: (i) un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano; (ii) un polímero con funcionalidad de ácido; y (iii) una amina terciaria. El producto de reacción se dispersa en un portador (por ejemplo, agua) con entrecruzadores opcionales y otros adyuvantes opcionales.

5 De esta manera, en una realización, el polímero dispersable en agua se forma a partir de polímeros preformados (por ejemplo, polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano y polímero con funcionalidad de ácido) en presencia de una amina terciaria. En otra realización, el polímero dispersable en agua se forma a partir de al menos un polímero preformado (por ejemplo, ya sea un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano o un polímero con funcionalidad de ácido) que se hace reaccionar con monómeros para el otro polímero en presencia de una amina terciaria. En otra realización, el polímero dispersable en agua se forma a partir de una mezcla de reacción, donde al menos un polímero (por ejemplo, ya sea un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano o un polímero con funcionalidad de ácido) se forma *in situ* antes de la reacción con monómeros para el otro polímero en presencia de una amina terciaria. Si se desea, un polímero con funcionalidad de ácido puede combinarse con una amina terciaria para neutralizarla al menos parcialmente antes de la reacción con el polímero o los monómeros con funcionalidad oxirano para la formación de un polímero con funcionalidad oxirano.

15 Las composiciones y dispersiones preferidas están sustancialmente libres de BPA móvil y compuestos de éter de glicidilo aromáticos (por ejemplo, BADGE, BFDGE y epoxi novalacs), con mayor preferencia, esencialmente libres de estos compuestos, aun con mayor preferencia, esencialmente libres por completo de estos compuestos y, lo más preferiblemente, libres por completo de estos compuestos. También con preferencia, la composición de recubrimiento está sustancialmente libre de BPA ligado y compuestos de éter de glicidilo aromáticos, con mayor preferencia, esencialmente libre de estos compuestos, por excelencia, esencialmente libre por completo de estos compuestos y, óptimamente, libre por completo de estos compuestos.

Los polímeros de adición vinílicos con funcionalidad oxirano incluyen polímeros y copolímeros vinílicos de acrilato, metacrilato y/o que tienen grupos funcionales oxirano (lo cual incluye, por ejemplo, copolímeros de (met)acrilato que tienen grupos glicidilo colgantes).

25 En una realización, el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano se forma haciendo reaccionar uno o más monómeros con funcionalidad oxirano, monómeros con funcionalidad hidroxilo opcionales y uno o más monómeros diferentes de estos (por ejemplo, monómeros no funcionales). Esta reacción se lleva a cabo convenientemente en solución, aunque se pueden usar otros procesos puros si se desean.

30 Los monómeros con funcionalidad oxirano preferidos incluyen monómeros que tienen un enlace doble carbono-carbono reactivo y un grupo oxirano (es decir, un glicidilo). Típicamente, el monómero es un éster de glicidilo de un ácido alfa, beta-insaturado o un anhídrido del mismo. Los ácidos alfa, beta-insaturados adecuados incluyen los ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos. Los ejemplos de tales ácidos carboxílicos incluyen, aunque no taxativamente, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido alfa-cianoacrílico, ácido beta-metilacrílico (ácido crotónico), ácido alfa-fenilacrílico, ácido beta-acriloxipropiónico, ácido sórbico, ácido alfa-clorosórbico, ácido angélico, ácido cinámico, ácido p-clorocinámico, ácido beta-estearilacrílico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido fumárico, tricarboxietileno, anhídrido maleico y sus mezclas.

35 Los ejemplos específicos de los monómeros adecuados que contienen un grupo glicidilo son (met)acrilato de glicidilo (es decir, metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidilo), itaconato de mono- y di-glicidilo, maleato de mono- y di-glicidilo y formato de mono- y di-glicidilo. También se contempla que se pueda usar el alil-glicidilo-éter y vinil-glicidil-éter como monómero con funcionalidad oxirano. Un monómero preferido es el metacrilato de glicidilo ("*GMA*", *glycidyl methacrylate*).

40 Cabe destacar que el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano inicialmente puede ser un copolímero de un ácido alfa, beta-insaturado y un (met)acrilato de alquilo, que luego se hace reaccionar con un haluro o tosilato de glicidilo, por ejemplo, cloruro de glicidilo, para ubicar los grupos glicidilos colgantes en el copolímero de acrilato. El ácido carboxílico alfa, beta-insaturado puede ser uno de los que se enumeraron anteriormente, por ejemplo. En una realización alternativa, primero se forma un polímero de adición vinílico que tiene grupos hidroxilo colgantes. El polímero de adición vinílico que tiene grupos hidroxilo colgantes se puede preparar incorporando un monómero como 2-hidroxietil-metacrilato o 3-hidroxipropil-metacrilato en el polímero de adición vinílico. El polímero luego se hace reaccionar para ubicar los grupos glicidilos colgantes en el polímero.

45 La cantidad de monómero con funcionalidad oxirano usada para formar el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano dependerá de la funcionalidad oxirano deseada y del peso molecular deseado del polímero, así como también, del peso del monómero con funcionalidad oxirano empleado. Actualmente se cree que la funcionalidad oxirano de del polímero formado es convenientemente de al menos 0,5, preferiblemente, de al menos 0,9, más preferiblemente, de al menos 1,2 y, lo más preferiblemente, de al menos 1,4. Actualmente se cree que la funcionalidad oxirano del polímero formado es como máximo de 5, preferiblemente como máximo de 3, más preferiblemente como máximo de 2,5, y lo más preferiblemente, como máximo de 2. Lejos de aceptar las imposiciones de la teoría, una funcionalidad oxirano por encima de 5 tiende a causar la gelificación prematura de la composición, y una funcionalidad oxirano inferior a 0,5 tiende a ser insuficiente para promover las propiedades

físicas deseadas.

También se cree actualmente que para las aplicaciones de recubrimientos para artículos de embalaje/envasados, el peso molecular promedio en número (M_n) del polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano es convenientemente de al menos 2500, preferiblemente, de al menos 4000, más preferiblemente, de al menos 5000 y, lo más preferiblemente, de al menos 6000. También se cree actualmente que para aplicaciones de recubrimientos para artículos de embalaje/envasados, el peso molecular promedio en número (M_n) del polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano es convenientemente como máximo de 20.000, preferiblemente, como máximo de 16.000, más preferiblemente, como máximo de 12.000, y lo más preferiblemente, como máximo de 8000.

Utilizando como una guía las cifras de funcionalidad oxirano antes mencionadas y usando un monómero con funcionalidad oxirano con un peso molecular similar al del GMA, para un polímero con funcionalidad oxirano con un M_n de 7000, la cantidad de monómero con funcionalidad oxirano empleada es, convenientemente, de al menos 1, preferiblemente de al menos 2, más preferiblemente de al menos 2.5 y, lo más preferiblemente, de al menos 3 % en peso, sobre la base del peso de los otros monómeros empleados para formar el polímero. Al usar las cifras anteriores de funcionalidad oxirano a modo de guía, y empleando un monómero con funcionalidad oxirano con un peso molecular similar al GMA, para un polímero con funcionalidad oxirano con un M_n de 7000, la cantidad de monómero con funcionalidad oxirano empleada es convenientemente como máximo de 10, preferiblemente como máximo de 5, más preferiblemente como máximo de 4 y, lo más preferiblemente, como máximo de 3,5 % en peso, sobre la base del peso de los otros monómeros usados para formar el polímero. Si se usan los monómeros con funcionalidad oxirano distintos GMA o si el peso molecular deseado es diferente, las cantidades pueden tener que ser ajustadas para dar cuenta de los diferentes pesos.

El monómero con funcionalidad oxirano se hace reaccionar, preferiblemente, con otros monómeros adecuados (y monómeros con funcionalidad hidroxí opcionales). Otros monómeros adecuados incluyen (met)acrilatos de alquilo, monómeros de vinilo y similares.

Los (met)acrilatos de alquilo adecuados incluyen los que tienen la estructura: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{-CO-OR}^2$, en la que R^1 es hidrógeno o metilo, y R^2 es un grupo alquilo que, preferiblemente, contiene de uno a dieciséis átomos de carbono. El grupo R^2 se puede sustituir con una o más, y típicamente con una a tres, partes, tales como hidroxí, halo, fenilo, y alcoxi, por ejemplo. Los (met)acrilatos de alquilo adecuados, por tanto, abarcan los (met)acrilatos de hidroxí-alquilo. El (met)acrilato de alquilo típicamente es un éster de ácido acrílico o metacrílico. Preferiblemente, R^1 es hidrógeno o metilo y R^2 es un grupo alquilo que tiene de dos a ocho átomos de carbono. Lo más preferiblemente, R^1 es hidrógeno o metilo y R^2 es un grupo alquilo que tiene entre dos y cuatro átomos de carbono. Los ejemplos de (met)acrilatos de alquilo adecuados incluyen, aunque no taxativamente, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de octilo y (met)acrilato de nonilo.

Los monómeros vinílicos adecuados incluyen: estireno, metilestireno, haloestireno, isopreno, dialilftalato, divinilbenceno, butadieno conjugado, alfa-metilestireno, viniltolueno, vinilnaftaleno y sus mezclas. Los monómeros aromáticos de vinilo que se describen más adelante con relación al polímero con funcionalidad de ácido también son adecuados para usar en este polímero. El estireno es un monómero de vinilo actualmente preferido, en parte debido a su costo relativamente bajo. Los polímeros con funcionalidad oxirano preferidos se preparan a partir de hasta 99 % en peso, más preferiblemente, hasta 80 % en peso y lo más preferiblemente hasta 70 % en peso de monómero/s de vinilo, sobre la base del peso total de los monómeros. Los polímeros con funcionalidad oxirano preferidos se preparan a partir de al menos 30 % en peso, más preferiblemente, de al menos 40 % en peso y, lo más preferiblemente, de al menos 50 % en peso de monómero/s de vinilo, sobre la base del peso total de los monómeros.

Otros monómeros de vinilo polimerizables adecuados incluyen acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, estearato de vinilo, isobutoximetil-acrilamida y similares.

En las realizaciones preferidas, el polímero se forma usando uno o más monómeros opcionales con funcionalidad hidroxí (por ejemplo, hidroxietil-acrilato (HEA), hidroxietil-metacrilato (HEMA), hidroxipropil-(met)acrilato (HPMA), etc.). Típicamente, la cantidad de monómero con funcionalidad hidroxí se seleccionará de manera tal de lograr la funcionalidad hidroxí deseada. Los polímeros con funcionalidad oxirano preferidos se preparan a partir de al menos 10 % en peso, más preferiblemente, de al menos 15 % en peso y, lo más preferiblemente, de al menos 30 % en peso de monómero/s con funcionalidad hidroxí (si se usa), sobre la base del peso total de los monómeros empleados. Los polímeros con funcionalidad oxirano preferidos se preparan a partir como máximo del 60 % en peso, más preferiblemente como máximo del 50 % en peso y, lo más preferiblemente, como máximo del 45 % en peso de monómero/s con funcionalidad hidroxí (si se emplea), sobre la base del peso total de los monómeros usados.

Los monómeros antes citados se pueden polimerizar por técnicas de polimerización de radicales libres estándar, por ejemplo, usando iniciadores tales como azoalcanos, peróxidos o peroxiésteres, para proporcionar un polímero con funcionalidad oxirano que tenga un peso molecular promedio en número (M_n) convenientemente de al menos 2500,

preferiblemente, de al menos 4000, más preferiblemente, de al menos 5000 y, lo más preferiblemente, de al menos 6000. Los monómeros antes citados se pueden polimerizar por técnicas de polimerización de radicales libres estándar, por ejemplo, usando iniciadores tales como azoalcanos, peróxidos o peroxiésteres, para proporcionar un polímero con funcionalidad oxirano que tenga un peso molecular promedio en número (Mn) convenientemente, como máximo de 20.000, preferiblemente como máximo de 16.000, más preferiblemente como máximo, de 12.000, y lo más preferiblemente, como máximo de 8000.

Esta reacción puede llevarse a cabo usando disolventes adecuados, si se desea.

En una realización general preferida, el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano se puede preparar a partir de una mezcla de reacción que incluye (en peso) 30 a 70 partes de estireno; 3 a 10 partes de (met)acrilato de glicidilo; y 30 a 70 partes de (met)acrilato de hidroxialquilo. En una realización específica, el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano se puede preparar a partir de una mezcla de reacción que incluye (en peso) 50 partes de estireno; 5 partes de GMA y 45 partes de HEMA. En otra realización específica, el polímero se puede preparar a partir de una mezcla de reacción que incluye (en peso) 55 partes de estireno; 3 partes de GMA y 42 partes de HEMA. Estas realizaciones son ilustrativas de tales polímeros con funcionalidad oxirano adecuados.

Se ha descubierto que los polímeros con funcionalidad oxirano preferidos "imitan" o superan las propiedades de la tradicional resina epoxi "del tipo 1007" (es decir, una resina del mismo tipo que la resina epoxi RESOLUTION'S EPON 1007, que tiene un peso molecular promedio en número de 3600 a 4400 y un peso molecular promedio en peso de 12.000 a 16.000); resina epoxi "del tipo 1009" (es decir, una resina del mismo tipo que la resina epoxi RESOLUTION'S EPON 1009, que tiene un peso molecular promedio en número de 4200 a 5000 y un peso molecular promedio en peso de 14.000 a 18.000) y una resina epoxi "del tipo 9-A-9" (es decir, una resina que se obtiene haciendo reaccionar una resina epoxi del tipo 1009 con ácido adípico, que tiene un peso molecular promedio en número de 7000 a 8000 y un peso molecular promedio en peso de 24.000 a 29.000), sin contener o liberar BPA o compuestos de éter de glicidilo aromáticos (por ejemplo, BADGE, BFDGE y epoxi novalacs).

Los polímeros con funcionalidad de ácido adecuados incluyen polímeros de poliácidos o polianhídridos, por ejemplo, homopolímeros o copolímeros preparados a partir de monómeros de anhídrido o ácidos etilénicamente insaturados (por ejemplo, monómeros de ácido carboxílico o anhídrido carboxílico) y otros monómeros opcionales (por ejemplo, monómeros vinílicos). También se prevé que puedan usarse polímeros de poliéster con funcionalidad de ácido.

Los polímeros con funcionalidad de ácido preferidos utilizados en esta invención incluyen los preparados mediante técnicas de polimerización de radicales libres convencionales de al menos 15 % en peso, más preferiblemente al menos 20 % en peso, monómero insaturado con funcionalidad de ácido y el resto de otros monómeros insaturados. La elección del o los monómeros insaturados está indicada por el uso final pretendido de la composición de recubrimiento y es prácticamente ilimitada. Esta reacción se lleva a cabo, convenientemente, en solución, aunque pueden usarse otros procesos más puros, si se desea. Se prefieren los polímeros de bajo peso molecular para ciertas aplicaciones, según se debate en este documento.

Es posible usar una variedad de monómeros con funcionalidad de ácido y con funcionalidad de anhídrido; su selección dependerá de las propiedades deseadas del polímero final. Los monómeros con funcionalidad de ácido etilénicamente insaturados y los monómeros con funcionalidad de anhídrido adecuados para la presente invención incluyen monómeros que tienen un enlace doble carbono-carbono reactivo y un grupo ácido o de anhídrido. Los monómeros preferidos de esta naturaleza tienen de 3 a 20 carbonos, de 1 a 4 sitios de insaturación y de 1 a 5 grupos ácidos o anhídridos o sus sales.

Los monómeros con funcionalidad de ácido incluyen ácidos etilénicamente insaturados (mono-próticos o dipróticos), anhídridos o monoésteres de un ácido dibásico, que son copolimerizables con el o los otros monómeros opcionales usados para preparar el polímero. Los ácidos monobásicos ilustrativos son los representados por la estructura $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{-COOH}$, en la cual R^3 es hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono. Los ácidos dibásicos adecuados son los representados por las fórmulas $\text{R}^4(\text{COOH})\text{C}=\text{C}(\text{COOH})\text{R}^5$ y $\text{R}^4(\text{R}^5)\text{C}=\text{C}(\text{COOH})\text{R}^6\text{COOH}$, en las que R^4 y R^5 son hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, halógeno, cicloalquilo de 3 a 7 átomos de carbono o fenilo, y R^6 es un grupo alquilenos de 1 a 6 átomos de carbono. Los medios ésteres de estos ácidos con alcoholes de 1 a 8 átomos de carbono también son adecuados.

Los ejemplos no limitativos de monómeros con funcionalidad de ácido etilénicamente insaturados de utilidad incluyen los ácidos tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido alfa-cianoacrílico, ácido crotónico, ácido alfa-fenilacrílico, ácido beta-acriloxipropiónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido sórbico, ácido alfa-clorosórbico, ácido angélico, ácido cinámico, ácido p-clorocinámico, ácido beta-estearilacrílico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, tricarbocetileno, ácido 2-metilmaleico, ácido itacónico, ácido 2-metil-itacónico, ácido metilene-glutárico y similares o sus mezclas. Los monómeros con funcionalidad de ácido insaturados más preferidos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico, ácido itacónico, ácido 2-metil-itacónico y sus mezclas. Los monómeros con funcionalidad de ácido insaturados más preferidos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico y sus mezclas. Los monómeros con funcionalidad de ácido insaturados más preferidos de todos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico,

ácido crotonico y sus mezclas.

Los ejemplos no limitativos de los monómeros de anhídrido etilénicamente insaturados incluyen compuestos derivados de los ácidos anteriores (por ejemplo, como anhídrido puro o sus mezclas). Los anhídridos preferidos incluyen anhídrido acrílico, anhídrido metacrílico y anhídrido maleico. Si se desea, también se pueden emplear las sales de los ácidos anteriores.

Otros monómeros adecuados incluyen los (met)acrilatos de alquilo, monómeros vinílicos y similares antes citados. Por lo general, se prefiere evitar los monómeros con funcionalidad amina.

Los monómeros aromáticos de vinilo preferiblemente se copolimerizan con los monómeros con funcionalidad de ácido. Tales monómeros adecuados incluyen los representados por la estructura: $\text{Ar-C}(\text{R}^8)=\text{C}(\text{R}^9)(\text{R}^{10})$, en la que R^8 , R^9 , y R^{10} son hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, y Ar es un grupo aromático sustituido o sin sustituir. Los ejemplos ilustrativos de estos monómeros son estireno, metilestireno, viniltolueno y similares. Los monómeros aromáticos de vinilo pueden estar presentes en un porcentaje de 0 a 80 % del polímero con funcionalidad de ácido, preferiblemente del 5 al 50 % y lo más preferiblemente, del 5 al 40 %.

Otros monómeros comúnmente utilizados son los nitrilos insaturados representados por la estructura: $\text{R}^{11}(\text{R}^{12})\text{C}=\text{C}(\text{R}^{13})-\text{CN}$, en la que R^{11} y R^{12} son hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, toliilo, bencilo o fenilo, y R^{13} es hidrógeno o metilo. Los que se utilizan más comúnmente son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. El monómero de nitrilo puede estar presente entre 0 y 40 % sobre la base del polímero con funcionalidad de ácido.

Otros monómeros adecuados son ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico o sus mezclas con alcoholes C1-C16. Los ésteres preferidos son los ésteres de metilo, etilo, propilo, n-butil-isobutilo y 2-etilhexilo de ácido acrílico o ácido metacrílico o mezclas de dichos ésteres.

Uno también puede utilizar monómeros de (met)acrilato de hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo o sus mezclas.

Para ciertos usos puede ser conveniente incluir en el polímero, acrilamida, metacrilamida o una N-alcoximetil-(met)acrilamida, tales como N-isobutoximetil-(met)acrilamida. De manera alternativa, un polímero que contiene acrilamida o metacrilamida copolimerizada puede hacerse reaccionar posteriormente con formaldehído y un alcohol, para producir un polímero N-alcoximetilado.

Los polímeros con funcionalidad de ácido se pueden preparar por polimerización de los monómeros adecuados, en las cantidades apropiadas, en un portador adecuado (por ejemplo, un medio líquido orgánico). Preferiblemente, el medio líquido para la polimerización es una mezcla de alcohol. Normalmente se usa un catalizador o iniciador de polimerización en la polimerización de los polímeros con funcionalidad de ácido, en las cantidades habituales. Para ello puede emplearse cualquier iniciador de radicales libres. Los azoalcanos, peróxidos, perbenzoato de butilo terciario, peroxipivalato de butilo terciario y peroxiisobutirato de butilo terciario son adecuados.

Los polímeros con funcionalidad de ácido adecuados tienen un número de ácido ("AN", *acid number*) de al menos 30, preferiblemente, de al menos 100, más preferiblemente, de al menos 150 y, lo más preferiblemente, de al menos 200, mg de KOH/gramo de sólido. Los polímeros con funcionalidad de ácido adecuados tienen un número de ácido ("AN") como máximo de 500, preferiblemente como máximo de 400, más preferiblemente, como máximo de 350 y, lo más preferiblemente, como máximo de 320, mg KOH/gramo de sólido. Por ejemplo, 23 % en peso de MAA proporcionaría un polímero de aproximadamente 150 AN.

Los polímeros con funcionalidad de ácido adecuados tienen un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos 2000, preferiblemente, de al menos 3000, más preferiblemente, de al menos 4000 y, lo más preferiblemente, de al menos 5000. Los polímeros con funcionalidad de ácido adecuados tienen un peso molecular promedio en número (M_n) como máximo de 15.000, preferiblemente como máximo, de 12.000, más preferiblemente, como máximo de 9000 y, lo más preferiblemente, como máximo de 6000.

En una realización general preferida, el polímero con funcionalidad de ácido se puede preparar a partir de una mezcla de reacción que incluye (en peso) 5 a 20 partes de estireno, 30 a 70 partes de (met)acrilato de alquilo y 30 a 70 partes de monómero con funcionalidad de ácido. En una realización específica, el polímero con funcionalidad de ácido se puede preparar a partir de una mezcla de reacción que incluye (en peso) 10 partes de estireno, 45 de metacrilato de butilo y 45 partes de MAA. En otra realización específica, el polímero con funcionalidad de ácido se puede preparar a partir de una mezcla de reacción que incluye (en peso) 30 partes de estireno, 10 partes de acrilato de etilo y 60 partes MAA. Estas realizaciones son ilustrativas de dichos polímeros adecuados.

El polímero con funcionalidad oxirano (o los monómeros para preparar este polímero) y el polímero con funcionalidad de ácido (o los monómeros para preparar este polímero) preferiblemente se hacen reaccionar juntos en presencia de una amina terciaria y una pequeña cantidad de agua. En estas condiciones, un grupo de ácido, un grupo de oxirano y una amina forman una sal cuaternaria. Esta vinculación se ve favorecida, puesto que no solo vincula los polímeros sino que promueve la dispersabilidad del agua del polímero unido. Cabe destacar que un grupo de ácido y un grupo de oxirano también pueden formar un éster. Parte de esta reacción es posible, aunque

esta vinculación es menos conveniente cuando se busca la dispersabilidad del agua.

En una realización, un solución (o dispersión) acuosa de una amina terciaria, que se especifica más abajo, se pone en contacto con una solución (o dispersión) de un polímero con funcionalidad oxirano en un portador adecuado (por ejemplo, un líquido orgánico adecuado) o con una solución (o dispersión) de un polímero con funcionalidad oxirano y un polímero con funcionalidad de ácido. Se puede usar una amplia variedad de portadores para disolver o dispersar (preferiblemente disolver) los polímeros con funcionalidad oxirano y los polímeros con funcionalidad de ácido. Entre los portadores que se utilizan más comúnmente se encuentran los alcoholes, tales como isopropanol, los alcoholes de butilo, 2-hidroxi-4-metil-pentano, alcohol de 2-etilhexilo, ciclohexanol, glicoles, tales como etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-butilenglicol, alcoholes de éter, tales como mono-etiléter de etilenglicol, mono-butiléter de etilenglicol, mono-metiléter de dietilenglicol, sus mezclas y muchos hidrocarburos alifáticos y aromáticos, en particular si se usan en mezcla con al menos uno de los anteriores.

Si bien el modo de reacción exacto no se comprende completamente, se cree que existe una competencia entre dos reacciones. Una reacción implica que, en primer lugar, la amina terciaria reaccione con el polímero con funcionalidad de ácido formando un ion neutralizado con amina, que después puede reaccionar con el polímero con funcionalidad oxirano. Una segunda reacción puede implicar que la amina terciaria libre reaccione directamente con el polímero con funcionalidad oxirano. En cualquier caso, los respectivos productos formados son el hidroxíéster del polímero con funcionalidad oxirano con el polímero con funcionalidad de ácido y una sal combinada polimérica de amina de amonio cuaternario (de la amina terciaria, del polímero con funcionalidad oxirano y del polímero con funcionalidad de ácido). Las condiciones de reacción, que incluyen la presencia de agua como modificador de la reacción, pueden seleccionarse de manera tal de favorecer ya sea la reacción de cuaternización o la de esterificación. Un alto nivel de cuaternización mejora la dispersabilidad del agua en tanto que un alto nivel de esterificación confiere una mayor viscosidad y posiblemente, un material viscoso. Al variar la relación de los reactivos y las condiciones de reacción, el contenido de sólidos, la viscosidad, el tamaño de partícula y las propiedades de aplicación del producto pueden variar en gran medida.

La reacción de aminas terciarias con materiales que contienen grupos oxirano, al llevarse a cabo en presencia de agua, puede proporcionar un producto que contiene tanto un grupo hidroxilo como un hidróxido de amonio cuaternario.

La preparación de la composición de recubrimiento transportada en agua de esta invención se lleva a cabo, preferiblemente, utilizando al menos una amina terciaria (lo cual incluye, por ejemplo, las amines que tienen la fórmula: $R^{14}R^{15}R^{16}N$, en la que R^{14} , R^{15} y R^{16} son grupos alquilo monovalentes sustituidos o sin sustituir (que, preferiblemente, contienen de 1 a 8 átomos de carbono y, más preferiblemente, contienen de 1 a 4 átomos de carbono).

Algunos ejemplos de aminas terciarias adecuadas son trimetilamina, dimetil-etanolamina (también conocida como dimetilamino-etanol), metil-dietanolamina, etil-metil-etanolamina, dimetil-etilamina, dimetil-propilamina, 3-hidroxi-1-propilamina de dimetilo, dimetilbencilamina, 2-hidroxi-1-propilamina de dimetilo, dietil-metilamina, 1-hidroxi-2-propilo amina de dimetilo, trietilamina, tributilamina, N-metilo-morfolina y sus mezclas.

Otros ejemplos de aminas terciarias se describen, por ejemplo, en los documentos de patente de los EE. UU. con los siguientes números: 6.300.428; 6.087.417; 4.247.439; 5.830.952; 4.021.396; 5.296.525; 4.480.058; 4.442.246; 4.446.258 y 4.476.262.

Lo más preferible es que la trimetilamina o la dimetil-etanolamina se utilicen como amina terciaria.

La cantidad de amina terciaria necesaria en la preparación de la composición de recubrimiento transportada en agua de esta invención se determina por diversos factores. Como mínimo, se requieren al menos 0,8 equivalentes de amina terciaria por equivalente de grupos oxirano, preferiblemente al menos 2 equivalentes, más preferiblemente, al menos 3 equivalentes, de amina terciaria por equivalente de grupos oxirano para la formación de dispersiones estables. A medida que se incrementa la relación del número de grupos ácidos en el polímero con funcionalidad de ácido al número de grupos oxirano en el polímero con funcionalidad oxirano, también aumenta la cantidad de amina para mantener al polímero con funcionalidad de ácido dispersable en agua. Se cree que este excedente de amina forma una sal con muchos de estos grupos excedentes de ácidos del polímero o todos ellos. Se prefiere no usar excedente de amina, en el número total de equivalentes de grupos ácidos, en la composición de recubrimiento de esta invención.

Se ha descubierto que la relación estequiométrica de la amina al oxirano (A:Ox) puede influir en la viscosidad de la composición. En general, a medida que aumenta la relación A:Ox, se reduce la viscosidad. Cabe destacar que esta tendencia no siempre puede ser cierta, dado que se ha descubierto que las condiciones de dispersión también inciden en la viscosidad. Preferiblemente la relación A:Ox es de al menos 0,8:1, más preferiblemente, de al menos 2:1 y, lo más preferiblemente, de al menos 2,5:1. Preferiblemente, la relación A:Ox es como máximo de 5:1, más preferiblemente, como máximo de 4:1 y, lo más preferiblemente, como máximo de 3,5:1. Es posible incorporar amina adicional después de que el polímero se ha dispersado, para ajustar aún más la viscosidad.

La relación en peso de polímero con funcionalidad oxirano al polímero con funcionalidad de ácido típicamente es de

al menos 90:10, preferiblemente, de al menos 87:13 y, lo más preferiblemente, de al menos 84:16. La relación en peso del polímero con funcionalidad oxirano al polímero con funcionalidad de ácido es típicamente como máximo de 50:50, preferiblemente, como máximo de 70:30 y, lo más preferiblemente, como máximo de 80:20.

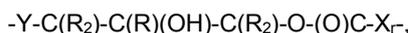
5 La composición de recubrimiento transportada en agua de esta invención se puede preparar independientemente de la secuencia de adición de los diversos componentes. Aunque se prefiere que el polímero dispersable en agua se prepare a partir de polímeros preformados (por ejemplo, polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano y polímero con funcionalidad de ácido), es posible que los monómeros para uno de los polímeros puedan hacerse reaccionar con el otro polímero que se preforma o bien, se forma *in-situ*. Si se desea, un polímero con funcionalidad de ácido puede combinarse con una amina terciaria para neutralizar al menos parcialmente al polímero con funcionalidad de ácido antes de la reacción con el polímero con funcionalidad oxirano o los monómeros para la formación de un polímero con funcionalidad oxirano.

10 Sin embargo, se prefiere disolver primero el polímero con funcionalidad oxirano en el polímero con funcionalidad de ácido, en presencia de portadores adecuados (por ejemplo, líquidos orgánicos). La adición de una amina terciaria adecuada, normalmente disuelta en agua, completa la preparación de la sal de amonio cuaternario polimérica de un ácido polimérico. Luego se puede incluir agua adicional para lograr una dispersión acuosa. La amina adicional también se puede incluir para garantizar la dispersabilidad o ajustar la viscosidad.

15 Preferiblemente, la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura que como mínimo sea la temperatura ambiente (por ejemplo, 25 °C), más preferiblemente, de al menos a 50 °C y, lo más preferiblemente, a una temperatura de al menos 90 °C. Preferiblemente, la reacción se puede realizar a una temperatura inferior al punto de ebullición del medio de reacción y, más preferiblemente, a una temperatura máxima de 100 °C. En este intervalo de temperaturas, se produce una alta velocidad de reacción.

20 En otro método de preparación preferido de la composición de recubrimiento, un polímero con funcionalidad oxirano se disuelve en un portador adecuado, tal como el monobutiléter de etilenglicol o dietilenglicol, a lo cual sigue la adición de una amina terciaria adecuada. Después de que la formación del hidróxido polimérico de amonio cuaternario está sustancialmente completa, un polímero con funcionalidad de ácido, disuelto o disperso en un portador adecuado, se mezcla con él mediante agitación. Esta última solución o dispersión también puede contener cualquier amina adecuada adicional, disuelta en agua, necesaria para la dispersabilidad de la composición de recubrimiento. La mezcla de los componentes completa la preparación de la composición de recubrimiento transportada en agua. Esta secuencia de pasos también se puede llevar a cabo entre la temperatura ambiente y las temperaturas inferiores al punto de ebullición de los medios de reacción.

30 El producto resultante es una película curada que incluye un polímero entrecruzado, que tiene un segmento de entrecruzamiento de la fórmula general:



35 en la que: Y es un grupo orgánico divalente (preferiblemente un grupo orgánico C1 a C6), más preferiblemente, un grupo orgánico divalente que incluye una parte C(O)O; X es un grupo orgánico divalente (preferiblemente un grupo orgánico C1 a C6); R es H, o un grupo orgánico C1 a C6, preferiblemente H; y r es 0 o 1, preferiblemente 0.

40 Se ha descubierto que las composiciones de recubrimiento que emplean las dispersiones anteriormente mencionadas se pueden formular usando uno o más agentes de curado opcionales (es decir, resinas entrecruzadoras, en ocasiones denominados "entrecruzadores"). La elección del entrecruzador particular típicamente depende del producto en particular que se está formulando. Por ejemplo, algunas composiciones de recubrimiento son altamente coloreadas (por ejemplo, recubrimientos de color dorado). Estos recubrimientos típicamente pueden formularse usando entrecruzadores que en sí mismos, tienden a presentar un color amarillento. En contraste, los recubrimientos blancos por lo general se formulan usando entrecruzadores que no tiendan a ponerse amarillos o solo se emplea una pequeña cantidad de entrecruzador que tienda a ponerse amarillo. Los agentes de curado preferidos están sustancialmente libres de BPA móvil y compuestos de éter de glicidilo aromáticos (por ejemplo, BADGE, BFDGE y epoxi novalacs).

45 Es posible usar cualquiera de las resinas de curado reactivos con hidroxilo. Por ejemplo, es posible usar los agentes de curado fenoplasto y aminoplasto.

50 Las resinas de fenoplasto incluyen los productos de condensación de aldehídos con fenoles. El formaldehído y acetaldehído son aldehídos preferidos. Se pueden emplear varios fenoles, tales como fenol, cresol, p-fenilfenol, p-terc-butilfenol, p-terc-amilfenol y ciclopentilfenol.

Las resinas de aminoplasto son los productos de condensación de aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído, y benzaldehído con sustancias que contienen grupos amino o amido, tales como urea, melamina y benzoguanamina.

55 Los ejemplos de resinas de entrecruzamiento adecuadas incluyen, sin limitación: resinas de benzoguanamina-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, melanina esterificada-formaldehído y resinas de urea-

formaldehído. Preferiblemente, el entrecruzador empleado, cuando se lleva a la práctica esta invención comprende una resina de melamina-formaldehído. Un ejemplo específico de un entrecruzador particularmente útil es la resina de melamina-formaldehído totalmente alquilada, comercializada por Cytec Industries, Inc. con la marca CYMEL 303.

5 Como ejemplos de otros agentes de curado generalmente adecuados se encuentran los isocianatos bloqueados o no bloqueados, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos di-, tri- o poli-valentes, tales como diisocianato de hexametileno, ciclohexil-1,4-diisocianato y similares.

10 El nivel de agente de curado (es decir, el entrecruzador) requerido dependerá del tipo de agente de curado, del tiempo y de la temperatura del horneado y del peso molecular del polímero. El entrecruzador típicamente está presente en una cantidad de al menos 5 % en peso (% en peso), preferiblemente, de al menos 10 % en peso y, más preferiblemente, de al menos 15 % en peso. El entrecruzador típicamente está presente en una cantidad como máximo del 50 % en peso, preferiblemente como máximo del 40 % en peso y, más preferiblemente, de al menos 30 % en peso. Estos porcentajes en peso se basan en el peso total de los sólidos de la resina en la composición de recubrimiento.

15 Una composición de recubrimiento de la presente invención también puede incluir otros polímeros opcionales que no afecten de manera adversa a la composición de recubrimiento o una composición de recubrimiento curada que resulta de ello. Estos polímeros opcionales típicamente se incluyen en una composición de recubrimiento como material de carga, aunque se pueden incluir como material de entrecruzamiento o para brindar propiedades deseables. Los polímeros opcionales preferidos están sustancialmente libres de BPA móvil y compuestos de éter de glicidilo aromáticos (por ejemplo, BADGE, BFDGE y epoxi novalacs)

20 Tales materiales poliméricos adicionales pueden ser no reactivos y, por ende, funcionar simplemente como cargas. De manera alternativa, estos materiales poliméricos o monómeros adicionales pueden ser reactivos con el polímero dispersable en agua, el polímero con funcionalidad oxirano, y/o el polímero con funcionalidad de ácido. Si se selecciona adecuadamente, tales polímeros y/o monómeros pueden participar en el entrecruzamiento.

25 Es posible añadirle a la composición uno o más polímeros o monómeros opcionales (tales como los usados para formar dichos polímeros opcionales), después de que el polímero dispersable en agua se dispersa en un portador. De manera alternativa, es posible añadir uno o más polímeros o monómeros opcionales (tales como los usados para formar estos polímeros), a una mezcla de reacción en diversas etapas de la reacción (es decir, antes de que el polímero dispersable en agua se disperse en un portador).

30 Por ejemplo, se puede añadir un polímero de carga no reactivo después de dispersar el polímero dispersable en agua en el portador. De manera alternativa, se puede añadir un polímero de carga no reactivo antes de dispersar el polímero dispersable en agua en el portador, que puede ser antes, durante el proceso o después de hacer reaccionar el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano y el polímero de adición vinílico con funcionalidad de ácido juntos, en presencia de una amina terciaria.

35 Estos polímeros de carga no reactivos opcionales incluyen, por ejemplo, poliésteres, acrílicos, poliamidas, poliéteres y novalacs.

Si se desea, se pueden incorporar polímeros reactivos en las composiciones de la presente invención, para proporcionar funcionalidad adicional con distintos fines, lo cual incluye entrecruzamiento.

Los ejemplos de estos polímeros reactivos incluyen, por ejemplo, poliésteres funcionalizados, acrílicos, poliamidas y poliéteres.

40 Es posible incluir uno o más polímeros opcionales (por ejemplo, polímeros de carga) en una cantidad suficiente para que cumplan un propósito determinado, aunque no en una cantidad tal como para afectar de manera adversa a una composición de recubrimiento o una composición de recubrimiento curada que resulte de ella.

45 Una composición de recubrimiento de la presente invención también puede incluir otros ingredientes opcionales que no afecten de manera adversa a la composición de recubrimiento o una composición de recubrimiento curada que resulta de ella. Estos ingredientes opcionales típicamente se incluyen en una composición de recubrimiento para mejorar la estética de la composición, para facilitar la fabricación, el procesamiento, el manejo y la aplicación de la composición, y para mejorar todavía más una propiedad funcional en particular de una composición de recubrimiento o una composición de recubrimiento curada que resulta de ella.

50 Dichos ingredientes opcionales incluyen, por ejemplo, catalizadores, colorantes, pigmentos, tonalizadores, extensores, cargas, lubricantes, agentes anticorrosivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, agentes dispersantes, antioxidantes, promotores de adhesión, estabilizadores de luz y sus mezclas. Cada ingrediente opcional se incluye en una cantidad suficiente como para que cumpla con su propósito previsto, pero no en una cantidad tal como par que afecte de un modo adverso a una composición de recubrimiento o una composición de recubrimiento curada que resulte de ella.

55 Un ingrediente opcional es un catalizador para aumentar el índice de curado. Si se emplea, un catalizador

preferiblemente está presente en una cantidad de al menos 0,05 % y, más preferiblemente, de al menos 0,1 %, en peso de material no volátil. Si se utiliza, el catalizador está presente, preferiblemente, en una cantidad como máximo del 1 % y, más preferiblemente, como máximo del 0,5 %, en peso de material no volátil.

5 Los ejemplos de catalizadores, incluyen, aunque no taxativamente, ácidos fuertes (por ejemplo, ácido dodecilbencen-sulfónico (ddbbsa, *dodecylbenzene sulphonic acid*, comercializado como CYCAT 600), ácido metan-sulfónico (msa, *methane sulfonic acid*), ácido p-toluensulfónico (ptsas, *p-toluene sulfonic acid*), ácido dinonilnaftalen-disulfónico (dnndsas, *dinonylnaphthalene disulfonic acid*) y ácido trifílico), compuestos de amonio cuaternario, compuestos de fósforo y compuestos de estaño y zinc, como un haluro de tetraalquil-amonio, un yoduro o acetato de de tetraalquil- o tetraaril-fosfonio, octoato de estaño, octoato de zinc, trifenilfosfina y catalizadores similares
10 conocidos para las personas expertas en la técnica.

Otro ingrediente opcional de utilidad es un lubricante, como una cera, que facilita la fabricación de cierres metálicos al impartir lubricidad a las láminas del sustrato metálico recubierto. Un lubricante está presente, preferiblemente, en composición de recubrimiento en una cantidad de 0 a 2 % y, preferiblemente, de 0,1 a 2 %, en peso de material no volátil. Los lubricantes preferidos incluyen, por ejemplo, cera de carnauba y lubricantes del tipo polietileno.

15 Otro ingrediente opcional de utilidad es un pigmento, como el dióxido de titanio. Un pigmento, como el dióxido de titanio, está presente, de manera opcional, en la composición de recubrimiento en una cantidad de 0 a 70 % en peso, más preferiblemente, de 0 a 50 % en peso y, lo más preferiblemente, de 0 a 40 % en peso, sobre la base del peso total de los sólidos presentes en la composición de recubrimiento.

20 La composición de recubrimiento antes citada está particularmente bien adaptada para usar como un recubrimiento destinado a artículos para envasados y embalaje (por ejemplo, latas de dos partes, latas de tres partes, etc.). Las latas de dos partes se fabrican uniendo el cuerpo de una lata (típicamente un cuerpo de metal estirado) con un extremo para latas (típicamente un extremo de metal estirado). Los recubrimientos de la presente invención son adecuados para usar en situaciones donde existe el contacto de estos materiales con los alimentos y se pueden emplear en el interior de dichas latas.

25 Como se describió en las secciones anteriores, se ha demostrado que la presente invención posee un alto grado de utilidad como un recubrimiento líquido aplicado por pulverización o *spray*, para el interior de latas para alimentos de dos partes, fabricadas en hojalata, embutidas y planchadas (en adelante denominadas "latas de hojalata D&I" [*drawn and ironed*, embutidas y planchadas]). La presente invención también es de utilidad en otras aplicaciones. Estas aplicaciones adicionales incluyen, aunque no taxativamente: recubrimiento por lavado, recubrimiento de bobinas, recubrimiento de láminas y recubrimientos de costuras laterales, por ejemplo, recubrimientos de costuras laterales de latas para alimentos.
30

Un recubrimiento por lavado se describe comercialmente como el recubrimiento del exterior de las latas de dos partes embutidas y planchadas ("D&I"), con una capa delgada de un recubrimiento protector. El exterior de estas latas D&I se 'recubre por lavado' haciendo pasar las latas D&I por debajo de una cortina del recubrimiento. Las latas están invertidas, es decir, el extremo abierto de la lata está en la posición 'hacia abajo' cuando pasa por la cortina. Esta cortina de recubrimiento adopta un aspecto de 'catarata'. Una vez que estas latas pasan por debajo de esta cortina de recubrimiento, el material de recubrimiento líquido reviste de manera eficiente el exterior de cada lata. El excedente del recubrimiento se retira con el uso de un 'cuchilla a chorro de aire'. Una vez que se aplica la cantidad deseada de recubrimiento al exterior de cada lata, se hace pasar a cada una de ellas a través de un horno de curado
35 térmico y/o ultravioleta y/o electromagnético para secar y curar el recubrimiento. El tiempo de residencia de la lata recubierta dentro de los confines del horno de curado es de 1 a 5 minutos. La temperatura de curado dentro de este horno varía entre 150 y 220 °C.
40

El recubrimiento de bobinas se describe como el recubrimiento de una bobina continua, compuesta por un metal (por ejemplo, acero o aluminio). Una vez recubierta, la bobina con el recubrimiento se somete a un ciclo corto de curado
45 térmico y/o ultravioleta y/o electromagnético, que conduce al secado y curado del recubrimiento. Los recubrimientos de las bobinas proveen sustratos recubiertos con un metal (por ejemplo, acero y/o aluminio) con los que se pueden fabricar artículos con una cierta forma, tales como latas embutidas de 2 partes para alimentos, latas de 3 partes para alimentos, extremos de latas para alimentos, latas embutidas y planchadas, extremos de latas para bebidas y similares.

50 El recubrimiento de láminas se describe como el recubrimiento de partes separadas de una variedad de materiales (por ejemplo, acero o aluminio), que han sido precortadas en 'láminas' cuadradas o rectangulares. Las dimensiones típicas de estas láminas son de aproximadamente un metro cuadrado. Una vez recubierta, cada lámina se cura. Una vez secas y curadas, las láminas del sustrato recubierto se recogen y preparan para su posterior fabricación. Los recubrimientos de bobinas proveen un sustrato de metal (por ejemplo, acero o aluminio) recubierto con el que
55 pueden fabricarse exitosamente artículos con cierta forma, tales como latas embutidas de 2 partes para alimentos, latas de 3 partes para alimentos, extremos de latas para alimentos, latas embutidas y planchadas, extremos de latas para bebidas y similares.

Un recubrimiento de costuras laterales se describe como la aplicación por pulverización o *spray* de un recubrimiento

- líquido sobre el área soldada de las latas de tres partes para alimentos formadas. Cuando las latas de tres partes para alimentos se están preparando, con una pieza rectangular del sustrato recubierto se forma un cilindro. La formación del cilindro queda permanente debido a la soldadura de cada lado del rectángulo, mediante soldadura térmica. Una vez soldada, cada lata típicamente requiere una capa del recubrimiento líquido, que protege la 'soldadura' expuesta de la posterior corrosión u otros efectos para el alimento contenido. Los recubrimientos líquidos que funcionan en este rol se denominan 'tiras de la costura lateral'. Las típicas tiras de la costura lateral se aplican por *spray* y se curan rápidamente mediante el calor residual proveniente de la operación de soldadura, además de un corto período en un horno térmico y/o ultravioleta y/o electromagnético.
- También se contemplan otros métodos comerciales de curado y de aplicación del recubrimiento, por ejemplo, electrorrevestimiento, recubrimiento por extrusión, laminado, recubrimiento de un polvo y similares. En una realización actualmente preferida, la composición de recubrimiento se adapta para situaciones de contacto con alimentos y tiene 24 % en peso a 30 % en peso de sólidos y menos de 0,36 kg/litro (3 libras/galón) de VOC.
- En cuanto se expone a continuación, se resumen las realizaciones preferidas:
1. Un método, que comprende:
 - 15 proporcionar un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tiene una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5;

proporcionar un polímero con funcionalidad de ácido que tiene un número de ácido de 30 a 500;

hacer reaccionar el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano y el polímero con funcionalidad de ácido juntos, en presencia de una amina terciaria para formar un polímero dispersable en agua y

 - 20 dispersar el polímero dispersable en agua en un portador que comprende agua.
 2. El método según el punto 1, en el que el polímero dispersable en agua está sustancialmente libre de BPA móvil y compuestos de éter de glicidilo aromáticos.
 3. El método según el punto 1, en el que el polímero dispersable en agua está esencialmente libre de BPA y de compuestos de éter de glicidilo aromáticos.
 - 25 4. El método según el punto 1, en el que el polímero dispersable en agua está completamente libre de BPA y de compuestos de éter de glicidilo aromáticos.
 5. El método según el punto 1, en el que el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano se forma haciendo reaccionar uno o más monómeros con funcionalidad oxirano con uno o más monómeros diferentes de estos.
 - 30 6. El método según el punto 1, en el que el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano se forma haciendo reaccionar uno o más monómeros con funcionalidad oxirano con uno o más monómeros diferentes de estos en un portador.
 7. El método según el punto 5, en el que el monómero con funcionalidad oxirano es un éster de glicidilo de un ácido alfa, beta-insaturado o un anhídrido suyo.
 - 35 8. El método según el punto 5, en el que el monómero con funcionalidad oxirano se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilato de glicidilo, itaconato de mono- y di-glicidilo, maleato de mono- y di-glicidilo y formato de mono- y di-glicidilo, y sus mezclas.
 9. El método según el punto 1, en el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano se forma haciendo reaccionar un copolímero de un ácido alfa, beta-insaturado y un (met)acrilato de alquilo con un tosilato o haluro de glicidilo para ubicar los grupos glicidilo colgantes en el copolímero de acrilato.
 - 40 10. El método según el punto 1, en el que el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano tiene una funcionalidad oxirano de 0,9 a 3.
 11. El método según el punto 1, en el que el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano tiene un peso molecular promedio en número de 2500 a 20.000.
 - 45 12. El método según el punto 5, en el que el o los otros monómeros se seleccionan del grupo que consiste en (met)acrilato de alquilo y monómeros de vinilo.
 13. El método según el punto 5, en el que el o los otros monómeros comprenden un monómero vinílico seleccionado del grupo que consiste en estireno, haloestireno, isopreno, dialilftalato, divinilbenceno, butadieno conjugado, alfa-metilestireno, vinil-tolueno, vinil-naftaleno y sus mezclas.
 - 50 14. El método según el punto 1, en el que el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano se forma haciendo reaccionar uno o más monómeros con funcionalidad oxirano con uno o más monómeros con funcionalidad hidroxil

con uno o más monómeros diferentes de estos.

- 5 15. El método según el punto 14, en el que el o los monómeros con funcionalidad oxirano se seleccionan del grupo que consiste en (met)acrilato de glicidilo, itaconato de mono- y di-glicidilo, maleato de mono- y di-glicidilo y formato de mono- y di-glicidilo, y sus mezclas; el o los monómeros con funcionalidad hidroxilo se seleccionan del grupo que consiste en (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y sus mezclas y el o los otros monómeros se seleccionan del grupo que consiste en estireno, haloestireno, isopreno, diallftalato, divinilbenceno, butadieno conjugado, alfa-metilestireno, vinil-tolueno, vinil-naftaleno y sus mezclas.
- 10 16. El método según el punto 1, en el que el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano comprende (en peso) de 30 a 70 partes de estireno; de 3 a 10 partes de (met)acrilato de glicidilo y de 30 a 70 partes de hidroxilo (met)acrilato de alquilo.
17. El método según el punto 1, en el que el polímero con funcionalidad de ácido es un polímero de adición vinílico con funcionalidad de ácido y comprende homopolímeros o copolímeros preparados a partir de monómeros de ácido o anhídrido etilénicamente insaturados y otros monómeros opcionales.
- 15 18. El método según el punto 17, en el que polímero de adición vinílico con funcionalidad de ácido tiene un peso molecular promedio en número de 2000 a 15.000.
19. El método según el punto 17, en el que polímero de adición vinílico con funcionalidad de ácido comprende de 5 a 20 partes (en peso) de estireno, de 30 a 70 partes de (met)acrilato de alquilo, y de 30 a 70 partes de monómero con funcionalidad ácida.
- 20 20. El método según el punto 1, en el que la amina terciaria se selecciona del grupo: $R^{14}R^{15}R^{16}N$, en el que R^{14} , R^{15} y R^{16} son grupos alquilo monovalentes sustituidos o insustituidos que contienen de uno a ocho átomos de carbono en la porción del alquilo.
- 25 21. El método según el punto 1, en el que la amina terciaria se selecciona del grupo que consiste en: trimetilamina, dimetil-etanolamina, metil-dietanolamina, etil-metil-etanolamina, dimetil-etilamina, dimetil-propilamina, dimetil-3-hidroxi-1-propilamina, dimetil-bencilamina, 2-hidroxi-1-propilamina de dimetilo, dietil-metilamina, 1-hidroxi-2-propilamina de dimetilo y sus mezclas.
22. El método según el punto 1, en el que el polímero dispersable en agua comprende al menos 0,8 equivalentes de amina terciaria por equivalente del grupo oxirano.
23. El método según el punto 1, en el que el polímero dispersable en agua se provee en una composición de recubrimiento que comprende una resina de entrecruzamiento.
- 30 24. El método según el punto 1, que comprende, asimismo, añadir un polímero de carga no reactivo antes o después de dispersar el polímero dispersable en agua en el portador.
25. El método según el punto 24, en el que el polímero de carga no reactivo se añade antes, durante el proceso o después de hacer reaccionar el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano y el polímero de adición vinílico con funcionalidad de ácido juntos, en presencia de una amina terciaria.
- 35 26. El método según el punto 1, que comprende, asimismo, añadir monómeros o un polímero reactivo antes o después de dispersar el polímero dispersable en agua en el portador.
27. El método según el punto 26, en el que los monómeros o el polímero se añaden antes, durante el proceso o después de hacer reaccionar el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano y el polímero de adición vinílico con funcionalidad de ácido juntos, en presencia de una amina terciaria.
- 40 28. Una composición, que comprende: una dispersión acuosa de una sal de amonio cuaternario, en la que la sal comprende el producto de reacción de un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano, que tiene una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5; un polímero con funcionalidad de ácido que tiene un número de ácido de 30 a 500 y una amina terciaria.
29. Una composición de recubrimiento, que comprende:
- 45 una dispersión acuosa de un sal de amonio cuaternario, en el que la sal comprende el producto de reacción de un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tiene una funcionalidad de oxirano de 0,5 a 5; un polímero con funcionalidad de ácido que tiene un número de ácido de 30 a 500; y una amina terciaria; y un entrecruzador.
- 50 30. Un método para recubrir un artículo, donde el método comprende aplicar la composición según el punto 28 a la superficie de un sustrato y endurecer la composición.

31. Un método para recubrir un artículo, donde el método comprende aplicar la composición según el punto 29 a la superficie de un sustrato y endurecer la composición.

5 32. Un artículo, que comprende un sustrato que tiene una película sin curar sobre sí, en el que la película comprende una dispersión acuosa de una sal de amonio cuaternario, donde la sal comprende el producto de reacción de un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tiene una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5; un polímero con funcionalidad de ácido que tiene un número de ácido de 30 a 500 y una amina terciaria.

33. El artículo según el punto 32, en el que la película comprende, asimismo, un entrecruzador.

10 34. Un artículo que comprende un sustrato que tiene una película curada sobre sí, en el que la película curada se puede preparar a partir de una composición de recubrimiento que comprende una dispersión acuosa de una sal de amonio cuaternario, en el que la sal comprende el producto de reacción de un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tiene una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5; un polímero con funcionalidad de ácido que tiene un número de ácido de 30 a 500; una amina terciaria y un entrecruzador opcional.

35. Un artículo que comprende un sustrato que tiene una película curada sobre sí, en el que la película curada comprende un polímero entrecruzado que tiene un segmento entrecruzado de la fórmula general:

15
$$-Y-C(R_2)-C(R)(OH)-C(R_2)-O-(O)C-X_r-$$

en la que: Y es un grupo orgánico divalente; X es un grupo orgánico divalente; R es H, o un grupo orgánico C1 a C6 y r es 0 o 1.

36. Un método, que comprende:

20 proporcionar un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tiene una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5;

proporcionar un polímero con funcionalidad de ácido que tiene un número de ácido de 30 a 500;

proporcionar una amina terciaria;

combinar el polímero con funcionalidad de ácido con la amina terciaria para formar una mezcla y neutralizar, al menos parcialmente, el polímero con funcionalidad de ácido

25 combinar el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano y la mezcla para formar un polímero dispersable en agua y

dispersar el polímero dispersable en agua en un portador que comprende agua.

37. El método según el punto 36, en el que la mezcla se añade durante un cierto período al polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano.

30 38. Un método que comprende:

proporcionar un primer grupo de monómeros para hacer un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tenga una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5;

proporcionar un segundo grupo de monómeros para hacer un polímero con funcionalidad de ácido que tenga un número de ácido de 30 a 500;

35 proporcionar una amina terciaria;

polimerizar al menos un grupo de los monómeros para formar un primer polímero;

polimerizar el otro grupo de monómeros en presencia del primer polímero;

añadir la amina terciaria para formar un polímero dispersable en agua y

dispersar el polímero dispersable en agua en un portador que comprende agua.

40 39. El método según el punto 38, en el que la polimerización para formar un primer polímero se produce en presencia del otro grupo de monómeros.

40. Un método, que comprende:

proporcionar un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tiene una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5 y un peso molecular promedio en número de 2500 a 20.000;

45 en el que el polímero vinílico con funcionalidad oxirano es el producto de reacción de 1 a 10 % en peso de un

monómero con funcionalidad oxirano, 0 a 60 % en peso de un monómero con funcionalidad hidroxilo y el resto es otro monómero;

5 proporcionar un polímero con funcionalidad de ácido que tenga un número de ácido de 30 a 500 y un peso molecular promedio en número de 2000 a 15.000, en el que el polímero con funcionalidad de ácido es un polímero vinílico formado como el producto de reacción de al menos 15 % en peso del monómero con funcionalidad de ácido y el resto es otro monómero;

hacer reaccionar el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano y el polímero con funcionalidad de ácido juntos, en presencia de una amina terciaria, para formar un polímero dispersable en agua y

dispersar el polímero dispersable en agua en un portador que comprende agua;

10 en el que la relación en peso del polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano al polímero con funcionalidad de ácido es de 90:10 a 50:50 y la relación entre los grupos amina:oxirano es de 0,8: a 5:1.

Ejemplos

15 Los siguientes ejemplos se ofrecen para comprender mejor la presente invención y no se deben interpretar como limitativos de su alcance. A menos que se indique de otro modo, todas las partes y porcentajes están en peso. Las construcciones citadas fueron evaluadas mediante pruebas, de la siguiente manera:

Uniformidad del recubrimiento/exposición del metal:

20 Este método de prueba determina la cantidad de superficie interna de la lata que no se ha recubierto de manera eficiente mediante el recubrimiento por pulverización. Esta determinación se hace usando una solución eléctricamente conductora (1 % de NaCl en agua desionizada). La lata recubierta se llena con esta solución conductora. Se conecta una sonda eléctrica, la cual está en contacto con el exterior de la lata (sin recubrir, eléctricamente conductora) y una segunda sonda se sumerge en la solución de sal, en la parte central del interior de la lata. Si hubiera un metal no recubierto en el interior de la lata, pasaría una corriente entre estas dos sondas y se registraría como un valor en el visor de LED. El LED presenta las corrientes transmitidas en miliamperios o, como se 25 los denomina más comúnmente, como 'mAs'. La corriente que se hace pasar es directamente proporcional a la cantidad de metal que no se ha revestido de manera eficiente con el recubrimiento. El objetivo es lograr una cobertura del recubrimiento del 100 % en el interior de la lata, lo cual daría como resultado una lectura del LED de 0,0 mAs. Los valores comerciales aceptables de exposición del metal típicamente son inferiores a 3,0 mAs, en promedio.

Capacidad de diseminación/humectación del recubrimiento:

30 Esta prueba es esencialmente una evaluación visual de la capacidad que tiene un recubrimiento de "mojar" de manera eficiente o de diseminarse en forma pareja por la superficie interior de la lata rociada. Es conveniente que el recubrimiento pulverizado se disemine de forma uniforme, sin causar defectos visuales, tales como mirillas, arrastre, cantidades en exceso u otras fallas, que puedan conducir a valores mayores de exposición del metal o a otros fenómenos visualmente objetables. Se cree que una calificación de excelente indica que una lata tiene una calidad 35 comercialmente aceptable. La escala de calificación es verbal y se define de la siguiente manera: Excelente: sin defectos visuales; Bueno: muy pocos o mínimos defectos; Regular: algunos defectos significativos; Malo: ocurrencia frecuente de defectos significativos.

Formación de ampollas:

40 Esta prueba es esencialmente una inspección visual de una tendencia que tienen los recubrimientos de 'ampollarse' o formar burbujas de aire indeseables en el interior de la lata que se ha pulverizado. Desde el punto de vista comercial, no es conveniente que el recubrimiento del interior de una lata presente ampollas visibles. En tal sentido, una calificación en cuanto a la formación de ampollas de 'Excelente' indica que se cree que las latas tienen buena calidad comercial. La escala de calificación es verbal y se define de la siguiente manera: Excelente: sin formación de ampollas visibles; Bueno: muy pocas ampollas pequeñas; Regular: aparición frecuente de ampollas pequeñas; Malo: 45 aparición frecuente de ampollas grandes.

Rendimiento de la película curada:

50 Hay una amplia variedad de productos alimenticios que se 'envasan' comercialmente dentro de latas de hojalata D&I recubiertas. Con fines de investigación y desarrollo del recubrimiento, se han desarrollado varias 'pruebas de selección' del recubrimiento para facilitar la predicción de si el recubrimiento poseía o no el rendimiento requerido en cuanto a la formación de manchas, a la adhesión y a la corrosión, para que funcionase de manera aceptable como una laca interior para las latas de hojalata D&I preparadas y envasadas comercialmente. De particular interés es el rendimiento del recubrimiento durante los ciclos de esterilización de los alimentos, lo cual se denomina más comúnmente 'retortas de alimentos'. Esta retorta es una esterilización térmica de la lata envasada que se lleva a cabo en vapor supercalentado y presurizado y/o agua.

Las típicas retortas de esterilización comerciales pasan las latas envasadas con alimentos a través de agua o vapor supercalentado durante un lapso que varía de 10 minutos a varias horas (1-3), dependiendo de factores tales como el tamaño de la lata y el producto alimenticio de interés. La temperatura del vapor o del agua es de aproximadamente 121 °C. Es en estas condiciones de la retorta que el recubrimiento del interior de la lata puede comenzar a fallar en cuanto al rendimiento del recubrimiento, por ejemplo, en cuanto a la resistencia a las manchas, a la adhesión o a la resistencia a la corrosión. La función del recubrimiento interior es la de proteger a la lata del producto envasado (corrosión, resistencia a las manchas), así como también, la de proteger al producto envasado de la lata (exposición al metal, adhesión). Resulta indeseable desde el punto de vista comercial que el recubrimiento interno de las latas D&I muestren fallas drásticas en estas áreas en las condiciones de envasado, esterilización o almacenamiento. En tal sentido, se ha desarrollado un protocolo de prueba de manera eficiente, para predecir el rendimiento comercial de cualquier interior nuevo prospectivo para las latas D&I.

De particular interés resulta el área del 'espacio de cabeza' de la lata, donde los requisitos de rendimiento tienden a dificultarse sobremanera. El espacio de cabeza es el área pequeña que está en la parte superior de la lata (típicamente de 0,5-1,0 cm), donde no hay producto alimenticio. Se deja un espacio de cabeza en cada lata para dar lugar a la posible expansión del producto durante la retorta, sin que la lata explote por la presión de sus contenidos. A veces se hicieron evaluaciones adicionales en las secciones del domo y de los rebordes de las latas.

Para llevar a cabo esta evaluación, se prepara una cantidad suficiente de latas de prueba usando las variables de recubrimiento que deben someterse a prueba. Una vez que las latas están revestidas por completo con los recubrimientos de interés, se seleccionan varios medios de prueba para los productos alimenticios a fin de llevar a cabo las pruebas de resistencia de los productos alimenticios citados. Para las variables doradas, los productos seleccionados son representativos de una larga lista de productos que por lo general se envasan en latas D&I doradas con fines comerciales. Una vez que se seleccionan los productos alimenticios reales, se los coloca dentro del cuerpo de la lata a las temperaturas que se emplean comercialmente. Se debe consultar una guía de enlatados comerciales para obtener más detalles o una referencia. Típicamente, cada lata se llena hasta dejar 1,25 cm (espacio de cabeza), lo cual da lugar para la expansión del producto durante la retorta. Una vez llena, cada lata se cierra debidamente con una doble costura de un extremo de lata para alimentos con el diámetro correspondiente. Una vez realizada la costura, las latas pasan por el ciclo de esterilización de la retorta (tiempo, temperatura), de acuerdo con las prácticas comerciales. Después de la esterilización de la retorta, las latas se enfrían adecuadamente y se abren con un abrelatas manual convencional. Una vez abierta, se vacían los contenidos, se enjuaga el interior de la lata con agua limpia, la lata se corta en cuatro lugares lateralmente hacia abajo por la pared lateral y la lata 'aplanada' se seca de manera adecuada. En esta etapa, las latas están listas para realizar las siguientes evaluaciones de la película:

Adhesión:

La región del espacio de cabeza de la lata se marca en 'forma de cuadrícula', en un patrón del tipo 'ta-te-ti o tres en raya', con un objeto filoso. Una vez que se crea este patrón cuadrículado, se investiga esta región con una cinta Scotch® n.º 610 para evaluar la capacidad que tiene el recubrimiento para mantener la adhesión en esta área. La escala de calificación de adhesión va del 0 al 10, donde '10' significa que el 100 % del recubrimiento en esta área ha mantenido la adhesión. Se asigna la calificación de '0' cuando el 100 % del recubrimiento en esta región puede quitarse con la cinta. La calificación de la adhesión reportada es una calificación promedio de las tres latas.

Corrosión:

El espacio de cabeza de la lata se analiza visualmente para determinar la presencia de corrosión evidente. La escala de calificación para la corrosión también va de 0 a 10, donde '10' indica que no hay corrosión visible y un '0' indica que el 100 % de la zona del espacio de cabeza muestra corrosión. La calificación de la corrosión reportada es una calificación promedio de las tres latas.

A continuación se enumeran las condiciones de llenado y retorta usadas:

1. Choclo cremoso precalentado a 71 °C, antes del llenado y cierre de la lata. Condiciones de la retorta: 1,5 horas a 121 °C.
2. Zanahorias en salmuera: solución de salmuera precalentada a 88 °C, antes del llenado y cierre de la lata. Condiciones de la retorta 1,5 horas a 121 °C.
3. Arvejas, con llenado a temperatura ambiente. Condiciones de la retorta 1,5 horas a 121 °C.
4. Espinaca precalentada a 88 °C, antes del llenado y cierre de la lata. Condiciones de la retorta 1,5 horas a 121 °C.
5. Caldo de pollo precalentado a 82 °C, antes del llenado y cierre de la lata. Condiciones de la retorta 1,5 horas a 121 °C.
6. Tomates precalentados a 88 °C, antes del llenado y cierre de la lata. Condiciones de la retorta 1,5 horas a 121 °C.

7. Guisantes precalentados a 71 °C, antes del llenado y cierre de la lata. Condiciones de la retorta 1,5 horas a 121 °C.

Ejemplo 1

Preparación de polímeros con funcionalidad oxirano

5 Ejemplo 1, serie 1

Un matraz de 5 litros se equipó con un agitador, un condensador de reflujo, una termocupla, un manto de calentamiento y un manto de nitrógeno. En un recipiente, separado se preparó una premezcla de monómeros que contenía 1162 partes de estireno, 888 partes de hidroxietil-metacrilato, 64,1 partes de metacrilato de glicidilo y 90,4 partes de t-butil-peroctoato. Al matraz de 5 litros se le añadieron 245 partes de butanol y 804 partes de Butyl-Cellosolve™ [2-butoxietanol]. El matraz se calentó a 98 °C, y se añadieron 14,2 partes de t-butil-peroctoato. Después de 5 minutos, la premezcla se añadió al matraz en el lapso de dos horas y media, mientras se mantenía a una temperatura variable de 97 °C a 101 °C. Se preparó una premezcla iniciadora que comprendía 105 partes de Butyl-Cellosolve™ y 45,1 partes de t-butil-peroctoato. Cuando estuvo completa la adición de la premezcla de monómeros, el recipiente de la premezcla se enjuagó con 43 partes de Butyl-Cellosolve™. La premezcla iniciadora se añadió de inmediato durante un período de una hora. Cuando estuvo completa la adición de la premezcla iniciadora, el recipiente se enjuagó con 27 partes de Butyl-Cellosolve™. El lote se mantuvo a una temperatura de 98 °C a 99 °C, durante una hora. Al finalizar la hora, se añadieron 4,34 partes de t-butil-peroctoato y el lote se mantuvo durante una hora. Al finalizar la hora, se incorporó una segunda adición de 4,34 partes de t-butil-peroctoato y el lote se mantuvo durante una hora más. Al finalizar la hora, se incorporó una tercera adición de 4,34 partes de t-butil-peroctoato, y el lote se mantuvo durante una hora. El lote luego se enfrió y proporcionó un polímero con 62,5 % de NV, un valor de oxirano de 0,018 eq./100 gramos de resina sólida, un número de ácido de 2,6, y una viscosidad de 210.000 centipoise a 26,7 °C.

Un lote adicional preparado siguiendo el procedimiento anterior proporcionó un polímero que tenía 62,6 % de NV, un valor de oxirano de 0,019, un número de ácido de 2,5 y una viscosidad de 222.000 centipoise. Un segundo lote adicional proporcionó un polímero que tenía 64,8 % de NV, un valor de oxirano de 0,019, un número de ácido de 1,8 y una viscosidad de 268.000 centipoise.

Ejemplo 1, serie 2

Un matraz de 5 litros se equipó con un agitador, un condensador de reflujo, una termocupla, un manto de calentamiento y un manto de nitrógeno. En un recipiente, separado se preparó una premezcla de monómeros que contenía 1162 partes de estireno, 888 partes de hidroxietil-metacrilato, 64,1 partes de metacrilato de glicidilo y 90,4 partes de t-butil-peroctoato. Al matraz de 5 litros se le añadieron 524,5 partes de butanol y 524,5 partes de Butyl-Cellosolve™. El matraz se calentó a 98 °C, y se añadieron 14,2 partes de t-butil-peroctoato. Después de 5 minutos, la premezcla se añadió al matraz en el lapso de dos horas y media, mientras se mantenía a una temperatura variable de 97 °C a 101 °C. Se preparó una premezcla iniciadora que comprendía 105 partes de Butyl-Cellosolve™ y 45,1 partes de t-butil-peroctoato. Cuando estuvo completa la adición de la premezcla de monómeros, el recipiente de la premezcla se enjuagó con 43 partes de Butyl-Cellosolve™. La premezcla iniciadora se añadió de inmediato durante un período de una hora. Cuando estuvo completa la adición de la premezcla iniciadora, el recipiente se enjuagó con 27 partes de Butyl-Cellosolve™. El lote se mantuvo a una temperatura de 98 °C a 99 °C, durante una hora. Al finalizar la hora, se añadieron 4,34 partes de t-butil-peroctoato y el lote se mantuvo durante una hora. Al finalizar la hora, se incorporó una segunda adición de 4,34 partes de t-butil-peroctoato y el lote se mantuvo durante una hora más. Al finalizar la hora, se incorporó una tercera adición de 4,34 partes de t-butil-peroctoato y el lote se mantuvo durante una hora. El lote luego se enfrió y proporcionó un polímero con 62,3 % de NV, un valor de oxirano de 0,020 eq./100 gramos de resina sólida, y una viscosidad de 183,000 centipoise a 26,7 °C.

Se produjeron lotes adicionales utilizando el proceso anterior, con lo que se obtuvieron polímeros que tenían 62,4 % de NV, 0,018 a 0,019 de valor de oxirano y 166.000 a 175.200 centipoise.

Ejemplo 1, serie 3

Se equipó un matraz de 12 litros con un agitador, un condensador de reflujo, una termocupla, un manto de calentamiento y un manto de nitrógeno. En un recipiente separado, se preparó una premezcla de monómeros que contenía 1726,1 partes de estireno, 1319,2 partes de hidroxietil-metacrilato, 95,2 partes de metacrilato de glicidilo y 134,3 partes de t-butil-peroctoato. Al matraz de 12 litros se agregaron 363,9 partes de butanol y 1194,3 partes de Butyl-Cellosolve™. El matraz se calentó a 98 °C, y se añadieron 21,0 partes de t-butil-peroctoato. Después de 5 minutos, la premezcla se añadió al matraz durante un período de tres horas y media, mientras se mantenía a una temperatura variable de 97 °C a 101 °C. Se preparó una premezcla iniciadora de 156 partes de Butyl-Cellosolve™ y 67 partes de t-butil-peroctoato. Cuando estuvo completa la adición de la premezcla de monómeros, el recipiente de la premezcla se enjuagó con 63,9 partes de Butyl-Cellosolve™. La premezcla iniciadora se añadió de inmediato durante un período de una hora. Cuando estuvo completa la adición de la premezcla iniciadora, el recipiente se enjuagó con 39,6 partes de Butyl-Cellosolve™. El lote se mantuvo a una temperatura de 98 °C a 99 °C, durante una hora. Al finalizar la hora, se añadieron 6,5 partes de t-butil-peroctoato, y el lote se mantuvo durante una hora. Al

finalizar la hora, se incorporó una segunda adición de 6,5 partes de t-butil-peroctoato, y el lote se mantuvo durante una hora más. Al finalizar la hora, se incorporó una tercera adición de 6,5 partes de t-butil-peroctoato, y el lote se mantuvo durante una hora. El lote luego se enfrió y proporcionó un polímero con 64,5 % de NV, un valor de oxirano de 0,018 eq./100 gramos de resina sólida, y un número de ácido de 3,3,

- 5 Un lote de repetición proporcionó un polímero que tenía 64,2 % de NV, un valor de oxirano de 0,017 eq./100 gramos de resina sólida, un número de ácido de 2,2, y una viscosidad de Brookfield de 216.400 centipoise.

Ejemplo 1, serie 4

Se equipó un matraz de 12 litros con un agitador, un condensador de reflujo, una termocupla, un manto de calentamiento y un manto de nitrógeno. En un recipiente separado, se preparó una premezcla de monómeros que
10 contenía 1412,4 partes de estireno, 1079,4 partes de hidroxipropilmetacrilato, 77,9 partes de metacrilato de glicidilo, y 109,9 partes de t-butil-peroctoato. Al matraz de 12 litros se agregaron 297,8 partes de butanol y 967,3 partes de Butyl-Cellosolve™. El matraz se calentó a 94 °C, y se añadieron 17,3 partes de t-butil-peroctoato. Después de 5 minutos, la premezcla se añadió al matraz durante un período de tres horas y media, mientras se mantenía a una temperatura de 97 °C a 100 °C. Se preparó una premezcla iniciadora de 127,7 partes de Butyl-Cellosolve™ y
15 54,8 partes de t-butil-peroctoato. Cuando estuvo completa la adición de la premezcla de monómeros, el recipiente de la premezcla se enjuagó con 52,3 partes de Butyl-Cellosolve™. La premezcla iniciadora se añadió de inmediato, durante un período de una hora. Cuando estuvo completa la adición de la premezcla iniciadora, el recipiente se enjuagó con 32,4 partes de Butyl-Cellosolve™. El lote se mantuvo a una temperatura de 98 °C a 99 °C, durante una hora. Al finalizar la hora, se añadieron 5,3 partes de t-butil-peroctoato, y el lote se mantuvo durante una hora. Al
20 finalizar la hora, se incluyó una segunda adición de 5,3 partes de t-butil-peroctoato, y el lote se mantuvo durante una hora más. Al finalizar la hora, se incorporó una tercera adición de 5,3 partes de t-butil-peroctoato, y el lote se mantuvo durante una hora. El lote luego se enfrió y proporcionó un prepolímero de acrílico con 63,6 % de NV, un valor de oxirano de 0,021 eq./100 gramos de resina sólida, un número de ácido de 2,0, y una viscosidad de Brookfield de 89,900 centipoise.

25 Ejemplo 2

Preparación de polímeros con funcionalidad de ácido

Ejemplo 2, serie 1

Se preparó una premezcla de 163,6 partes de ácido metacrílico glacial, 163,6 partes de metacrilato de butilo, 36,4 partes de estireno y 23,4 partes de peróxido benzoilo (mojado con agua al 70 %) en un recipiente separado. Se
30 equipó un matraz de un litro con un agitador, un condensador de reflujo, una termocupla, un manto de calentamiento y un manto de nitrógeno. Se añadió diez por ciento de la premezcla al matraz, junto con 129,6 partes de butanol y 9,8 partes de agua desionizada. A la premezcla remanente se añadieron 183,0 partes de butanol y 12,2 partes de agua desionizada. Con un manto de nitrógeno fluyendo en el matraz, los contenidos se calentaron a 93 °C. Cuando los contenidos alcanzaron los 93 °C, se detuvo el calentamiento externo y se permitió que el material aumentase su
35 temperatura durante quince minutos. Una vez transcurridos los quince minutos, el lote estaba a 97 °C, y la premezcla remanente se agregó de manera uniforme durante dos horas, manteniendo 97 °C a 100 °C. La formación de espuma se controló bajando la agitación. Después de tres horas se suspendió el calentamiento y se agregaron 75 partes de Butyl-Cellosolve™. El prepolímero de acrílico resultante fue 44,9 % de NV, con un número de ácido de 300 y una viscosidad de 24.000 centipoise.

- 40 Se produjeron dos lotes adicionales utilizando el mismo proceso. El primer lote adicional proveyó un polímero que tenía 44,7 % de NV, 304 de número de ácido y una viscosidad de 30.100 centipoise. El segundo lote adicional proveyó un polímero que tenía 44,7 % de NV, 306 de número de ácido y una viscosidad de 27.500 centipoise.

Ejemplo 2, serie 2

Se preparó una premezcla de 512,6 partes de ácido metacrílico glacial, 512,6 partes de acrilato de butilo, 114,0 partes de estireno y 73,2 partes de peróxido de benzoilo (mojado con agua al 70 %) en un recipiente separado. Se
45 equipó un matraz de 3 litros con un agitador, un condensador de reflujo, una termocupla, un manto de calentamiento y un manto de nitrógeno. Se añadió diez por ciento de la premezcla al matraz junto con 405,9 partes de butanol y 30,6 partes de agua desionizada. A la premezcla remanente se le añadieron 496,1 partes de butanol y 38,3 partes de agua desionizada. Con el manto de nitrógeno fluyendo en el matraz, los contenidos se calentaron a 93 °C. Cuando los contenidos alcanzaron 93 °C, se detuvo el calentamiento externo y se permitió que el material aumentase su temperatura durante quince minutos. Una vez transcurridos los quince minutos, el lote estaba a 97 °C, y la premezcla remanente se agregó de manera uniforme durante dos horas, manteniendo a una temperatura de 97
50 °C a 100 °C. Cuando estuvo completa la adición de la premezcla, el recipiente de la premezcla se enjuagó con 5 partes de butanol. El lote se mantuvo a temperatura durante dos horas y media. Se suspendió el calentamiento, y se añadieron 317,7 partes de Butyl-Cellosolve™. El prepolímero de acrílico resultante fue 44,4 % de NV, con un
55 número de ácido de 314 y una viscosidad de 5080 centipoise.

Ejemplo 3

Preparación de la dispersión

Ejemplo 3, serie 1

5 Se equipó un matraz de 3 litros según se describió anteriormente. En el matraz se incorporaron 894,6 partes del prepolímero de acrílico citado en el ejemplo 1, serie 2, 277,3 partes del prepolímero citado en el ejemplo 2, serie 1, y 13,7 partes de agua desionizada. Los contenidos del matraz se calentaron a 99 °C. Una vez que alcanzaron esa temperatura, se añadieron 30,3 partes de dimetil-etanolamina durante cinco minutos. El lote se mantuvo durante cuatro horas a 96 °C a 99 °C. Al finalizar las cuatro horas, se detuvo el calentamiento, se añadieron 1036 partes de agua desionizada con un alto grado de agitación durante una hora y quince minutos mientras se permitía que la temperatura disminuyese. La dispersión resultante fue 30,4 % de NV, tamaño de partícula de 0,25 micrones, pH de 6,75, número de ácido de 49,3, y tenía una viscosidad de Brookfield de 307 centipoise.

Ejemplo 3, serie 2

15 Utilizando el proceso que se describe en ejemplo 3, serie 1, se usaron 881 partes del prepolímero de acrílico citado en el ejemplo 1, serie 2, 273,1 partes del prepolímero citado en el ejemplo 2, serie 2, 13,5 partes de agua desionizada, 29,8 partes de dimetil-etanolamina y 1020 partes de agua desionizada para preparar una dispersión. La dispersión tenía 30,3 % de NV, un tamaño de partícula de 0,21 micrones, un pH de 6,96 y una viscosidad de Brookfield de 3700 centipoise.

El lote de la repetición tenía 30,4 % de NV, un tamaño de partícula de 0,22 micrones y una viscosidad de 7500 centipoise.

20 Ejemplo 3, serie 3

Utilizando el proceso que se describe en ejemplo 3, serie 1, se usaron 1417 partes del prepolímero de acrílico citado en el ejemplo 1, serie 2, 434,8 partes del prepolímero citado en el ejemplo 2, serie 1, 21,5 partes de agua desionizada, 47,5 partes de dimetil-etanolamina y 945 partes de agua desionizada para preparar una dispersión. La dispersión tenía 37,8 % de NV, un tamaño de partícula de 0,25 micrones, un pH de 6,71, un número de ácido de 47,1, y una viscosidad de Brookfield de 14,300 centipoise.

El lote de la repetición tenía 37,7 % de NV, un tamaño de partícula de 0,29 micrones, un número de ácido de 50,0 y una viscosidad de 16,600 centipoise. Un tercer lote tenía 37,8 % de NV, un tamaño de partícula de 0,29 micrones, un número de ácido de 50,2 y una viscosidad de 16.600 centipoise.

Ejemplo 3, serie 4

30 Utilizando el proceso que se describe en ejemplo 3, serie 1, se usaron 1672 partes del prepolímero de acrílico citado en el ejemplo 1, serie 1, 513 partes del prepolímero citado en el ejemplo 2, serie 1, 25,4 partes de agua desionizada, 56,0 partes de dimetil-etanolamina y 1115,1 partes de agua desionizada para preparar una dispersión. La dispersión tenía 37,9 % de NV, un tamaño de partícula de 0,30 micrones, un número de ácido de 50,2 y una viscosidad de Brookfield de 8270 centipoise.

35 Un primer lote de repetición tenía 37,3 % de NV, un tamaño de partícula de 0,25 micrones, un número de ácido de 50,2 y una viscosidad de Brookfield de 8,150 centipoise. Un segundo lote de repetición tenía 37,9 % de NV, un tamaño de partícula de 0,29 micrones, un número de ácido de 49,2 y una viscosidad de Brookfield de 15.580 centipoise.

Ejemplo 3, serie 5

40 Utilizando el proceso que se describe en ejemplo 3, serie 1, se usaron 4920,6 partes del prepolímero de acrílico citado en el ejemplo 1, serie 3, 1509,3 partes del prepolímero citado en el ejemplo 2, serie 1, 74,8 partes de agua desionizada, 164,6 partes de dimetil-etanolamina y 3280,7 partes de agua desionizada para preparar una dispersión. La dispersión tenía 38,2 % de NV, un tamaño de partícula de 0,31 micrones, un pH de 6,84, y una viscosidad de Brookfield de 27.500 centipoise.

45 El lote de la repetición tenía 38,0 % de NV, un tamaño de partícula de 0,34 micrones, un pH de 6,91 y una viscosidad de Brookfield de 32.000 centipoise.

Ejemplo 3, serie 6

50 Se equipó un matraz de 12 litros según se describió anteriormente. En el matraz se incorporaron 4740,4 partes del prepolímero de acrílico citado en el ejemplo 1, serie 3 y 1454 partes del prepolímero citado en el ejemplo 2, serie 1. Los contenidos del matraz se calentaron a 98 °C. Una vez que alcanzaron esa temperatura, se añadieron 72 partes de agua desionizada y 158,6 partes de dimetil-etanolamina durante cinco minutos. El lote se mantuvo durante tres horas y media a una temperatura de 99 a 100 °C. Al final de las tres horas y media, se añadieron 791,1 partes de

ES 2 596 077 T3

5 Rutafen 9989 LB (solución fenólica con 60 % de sólidos de Bakelite AG), 401,1 partes de Santolink EP 560 (solución fenólica con 80 % de sólidos de Solutia) y 326 partes de Varcum 2227-B-55 (solución fenólica con 55 % de sólidos de Reichhold) con la temperatura ajustada a 90 °C a 95 °C. El lote se mantuvo durante 30 minutos. Se detuvo el calentamiento, y se añadieron 3160,6 partes de agua desionizada con un alto grado de agitación durante tres horas, mientras se permitía que la temperatura disminuyese. Al día siguiente, se añadieron 2963 partes más de agua desionizada. La dispersión resultante tenía 37,5 % de NV y un pH de 7,21.

Ejemplo 3, serie 7

10 Se equipó un matraz de 12 litros según se describió anteriormente. En el matraz se incorporaron 4072,2 partes del prepolímero de acrílico citado en el ejemplo 1, serie 4 y 1249,3 partes del prepolímero citado en el ejemplo 2, serie 1. Los contenidos del matraz se calentaron a 97 °C. Una vez que alcanzaron esa temperatura, se añadieron 61,8 partes de agua desionizada y 136,3 partes de dimetil-etanolamina durante cinco minutos. El lote se mantuvo durante cuatro horas a una temperatura de 99 °C a 100 °C. Al finalizar las cuatro horas, se detuvo el calentamiento y se añadieron 2715,2 partes de agua con un alto grado de agitación, durante dos horas, mientras se permitía que la temperatura disminuyese. Inmediatamente después de la adición, se añadieron 400 partes de agua durante quince minutos. La dispersión resultante fue 36,9 % de NV, tamaño de partícula de 0,29 micrones, pH de 6,84, número de ácido de 56,6, y una viscosidad de Brookfield de 6320 centipoise.

Ejemplo 4

Preparación de composiciones en pasta

Ejemplo 4, serie 1

20 En un recipiente, se mezclaron 481,1 partes del ejemplo 3, serie 3, 518,9 partes de pigmento de óxido de zinc, 130 partes de agua desionizada, 33 partes de Butyl-Cellosolve™ y 85,3 partes de carbitol de butilo. Una vez que estuvieron uniformes, los contenidos se colocaron en un molino de arena y se molieron hasta alcanzar una finura de la molienda >7.

Ejemplo 4, serie 2

25 En un recipiente adecuado se mezclaron 383,8 partes del ejemplo 3, serie 4, 416,2 partes de pigmento de óxido de zinc, y 170,0 partes de carbitol de butilo. Una vez que estuvieron uniformes, los contenidos se colocaron en un molino de arena y se molieron hasta alcanzar una finura de la molienda >7,5.

Ejemplo 4, serie 3

30 Se preparó una pasta blanca que contenía el pigmento TiO₂ mezclando 125 partes del ejemplo 3, serie 3, con 46,6 partes de agua desionizada, 0,5 partes de dimetil-etanolamina, 5 partes de Butyl-Cellosolve™ y 250 partes de pigmento TiO₂. La mezcla se agitó luego con una cuchilla Hockmeyer para lograr la molienda. Una vez que se la logró, el material se redujo con 40 partes del ejemplo 3, serie 3, 28 partes de agua desionizada y 0,8 partes de dimetil-etanolamina.

Ejemplo 4, serie 4

35 En un recipiente adecuado, se mezclaron 378,15 partes del ejemplo 3, serie 5, con 98,4 partes de agua desionizada, 1,5 partes de dimetil-etanolamina, 756,15 partes de pigmento TiO₂, 15,15 partes de Butyl-Cellosolve™ y 42,6 partes de agua desionizada con una cuchilla Hockmeyer. Una vez lograda la molienda, el material se redujo con 121,05 partes del ejemplo 3, serie 5, 84,6 partes de agua desionizada y 1,0 partes de dimetil-etanolamina.

Ejemplo 4, serie 5

40 En un recipiente adecuado, se mezclaron 60 partes de recubrimiento 3610HVL (comercializado por The Valspar Corporation) y 40 partes de pigmento de óxido de zinc. Una vez que estuvieron uniformes, los contenidos se colocaron en un molino de arena y se molieron hasta alcanzar una finura de la molienda >7,5.

Ejemplo 4, serie 6

45 En un recipiente adecuado, se mezclaron 1238,4 partes del ejemplo 3, serie 4, 1288,4 partes de pigmento de óxido de zinc y 522,2 partes de carbitol de butilo. Una vez que estuvieron uniformes, los contenidos se colocaron en un molino de arena y se molieron hasta alcanzar una finura de la molienda >7.

Ejemplo 4, serie 7

50 En un recipiente adecuado, se mezclaron 1471,5 partes del ejemplo 3, serie 6, con 277,9 partes de agua desionizada, 5,5 partes de dimetil-etanolamina, 2776,1 partes de pigmento TiO₂, 55,7 partes de Butyl-Cellosolve™ y 156,4 partes de agua desionizada con una cuchilla Hockmeyer. Una vez que se logró la molienda, el material se redujo con 470,9 partes del ejemplo 3, serie 6, 284,1 partes de agua desionizada y 1,8 partes de dimetil-

etanolamina.

Ejemplo 5

Preparación de composiciones de recubrimiento dorado

Ejemplo 5, serie 1

- 5 En un tarro de vidrio de 0,946353 litros (un cuarto de galón), con un propulsor de agitación plástico, se mezclaron lentamente 715 partes del ejemplo 3, serie 1, bajo agitación, 44,2 partes de Rutafen 9989 LB, 22,5 partes de Santolink EP 560, 18,2 partes de Varcum 2227-13-55 y 5,4 partes de la pasta de óxido de zinc del ejemplo 4, serie 5. Se agregó agua desionizada progresivamente, hasta lograr una viscosidad de 20,4 segundos en una copa Ford n.º 4. Este material luego se ajustó con agua desionizada y dimetil-etanolamina hasta 30 % de NV y viscosidad de 21,2 segundos medida en una copa Ford número 4.

Utilizando el proceso que se explica en el Ejemplo 5, serie 1, se prepararon recubrimientos dorados adicionales:

Ejemplo 5, serie:	2	3	4	5	6	7	8	9
Ingrediente (partes en peso)								
Ejemplo 3, serie 2	800	878	715	774,6	—	—	—	—
Ejemplo 3, serie 1	—	—	—	—	715	—	—	—
Ejemplo 3, serie 4	—	—	—	—	—	723,1	1674	604
Ejemplo 4, serie 5	—	4,3	5,4	—	5,4	7,1	—	—
Ejemplo 4, serie 1	—	—	—	—	—	—	—	6,3
Rutafen 9989	—	—	44,2	47,9	44,2	58,6	135,7	49
Santolink EP560	—	—	22,5	24,4	22,5	29,8	69,1	24,9
Varcum 227- B-55	—	—	18,2	19,7	18,2	24,0	55,6	20,1
Agua	20,2	22,5	118,6	108,4	80,9	107,3	248	89,4

Ejemplo 6

Preparación de una composición de recubrimiento BLANCA

- 15 Ejemplo 6, serie 1

- En una lata de 0,946353 litros (cuarto de galón) equipada con un propulsor agitador metálico, se añadieron 115,9 partes del ejemplo 3, serie 1. Bajo agitación, se añadieron 115,9 partes de pigmento TiO₂ PW0099B, 17,2 partes de Butyl-Cellosolve™ y 2,2 partes de dimetil-etanolamina. Este material se molió hasta alcanzar una molienda de 7 a 7,5 medido con un calibre de molienda Hegman. Luego se añadieron 439,6 partes del ejemplo 3, serie 1 adicional.
- 20 Después de mezclar, se añadieron 2,6 partes de la pasta de óxido de zinc del ejemplo 4, serie 5, 18,0 partes de Cymel 303, 9,7 partes de solución fenólica basada en bisfenol-A y 227,0 partes de agua desionizada y se agitó hasta lograr la uniformidad. La mezcla se ajustó después hasta alcanzar 25,6 segundos de viscosidad, medida en una copa de Ford número 4, con dimetil-etanolamina.

Ejemplo 7

Preparación de composiciones de recubrimiento DORADAS y BLANCAS

Ejemplo 7, series 1 y 2

5 La tabla 7 describe los componentes de la formulación del recubrimiento dorado y blanco. Cada recubrimiento se preparó en un recipiente plástico de polietileno, de 4 litros de capacidad. Se usó una paleta de mezcla de acero inoxidable, del tipo "Hochmeyer" para agitar y mezclar posteriormente en el recipiente. Se aplicó una velocidad de agitación de 1000 RPM para preparar cada recubrimiento. Cada materia prima se añadió al recipiente de manera secuencial, mientras la velocidad de agitación se mantenía a 1000 RPM. Una vez que se añadía un ingrediente, se dejaba pasar un período de 5 a 10 minutos para que el ingrediente se incorporase de manera adecuada y que la mezcla del recubrimiento se homogenizara por completo. Una vez añadidos todos los ingredientes, se dejó que la mezcla del recubrimiento continuara durante 20-30 minutos más, para garantizar que todos los ingredientes se hubieran incorporado adecuadamente. Después de este 'tiempo de retención' de 20-30 minutos, cada recubrimiento se hizo pasar a través de un filtro de fibras, en el que el tamaño de poro interno era de 10 micrones. Esto se hizo para garantizar que el recubrimiento estuviera libre de cualquier material en partículas no deseado, de material insoluble que pudiera incidir negativamente en la pulverización o en el rendimiento de la película curada de la variable del recubrimiento.

Tabla 7		
Ejemplo 7, serie:	1	2
Ingredientes	% en peso	% en peso
Dispersión del ejemplo 3, serie 5	47,63 %	36,36 %
Pasta de dióxido de titanio del ejemplo 4, serie 4	0,00 %	22,54 %
Pasta de óxido de zinc del ejemplo 4, serie 2	0,69 %	0,25 %
Agua desionizada	16,60 %	0,00 %
Resina fenólica Rutafen 9989	3,90 %	0,73 %
Resina fenólica Santolink EP 560	1,90 %	0,00 %
Resina fenólica Varcum 2227	1,60 %	0,00 %
Cymel 303	0,00 %	1,76 %
Monobutiléter de etilenglicol	0,00 %	0,90 %
Agua desionizada	22,91 %	35,26 %
N-Butanol	4,50 %	1,80 %
Dimetil-etanolamina	<u>0,27 %</u>	<u>0,40 %</u>
Totales:	100,00 %	100,00 %
Viscosidad del recubrimiento (N.º de copa de Ford, 25 °C)	16,0 segundos	24,0 segundos

Ejemplo 8

Preparación de composiciones de recubrimiento DORADAS y BLANCAS adicionales

20 Ejemplo 8, series 1 y 2

Se desarrollaron y testaron recubrimientos adicionales para determinar las propiedades de aplicación por pulverización. Según se describirá a continuación, se descubrió que estos recubrimientos ofrecían propiedades de aplicación por pulverización significativamente mejores. Los recubrimientos se prepararon de la manera que se describió generalmente en el ejemplo 7, con variaciones en los sistemas disolventes. Las formulaciones para estos dos recubrimientos se presentan en las siguientes tablas 8A y 8B.

25

ES 2 596 077 T3

Tabla 8A		
Ejemplo 8, serie:	1	2
Ingrediente	% en peso	% en peso
Base de resina del ejemplo 3, serie 5	0,00 %	36,33 %
Base de resina del ejemplo 3, serie 6	65,24 %	0,00 %
Agua desionizada	23,20 %	0,00 %
Pasta de dióxido de titanio del ejemplo 4, serie 4	0,00 %	22,52 %
Pasta de óxido de zinc del ejemplo 4, serie 2	0,22 %	0,25 %
Monobutiléter de etilenglicol	3,98 %	0,00 %
Agua desionizada	5,61%	0,00%
Monoexiléter de dietilenglicol	1,14 %	0,00 %
Resina fenólica Rutafen 9989	0,00 %	0,73 %
Cymel 303	0,00 %	1,76 %
Monobutiléter de etilenglicol	0,00 %	0,90 %
Agua desionizada	0,61 %	35,32 %
N-Butanol	0,00 %	1,79 %
Dimetil-etanolamina	<u>0,00 %</u>	<u>0,4 %</u>
Totales:	100,00 %	100,00 %
Viscosidad del recubrimiento (N.º de copa de Ford, 25 °C)	20,0 segundos	24,6 segundos

ES 2 596 077 T3

Tabla 8B		
Ejemplo 8, serie:	3	4
Ingrediente	% en peso	% en peso
Base de resina del ejemplo 3, serie 7	54,21 %	38,40 %
Agua desionizada	8,53 %	33,44 %
Rutafen 9989 LB	4,31 %	0,73 %
Santolink EP 560	2,19 %	0,00 %
Varcum 2227-B-55	1,77 %	0,00 %
Cymel 303	0,00 %	1,75 %
Agua desionizada	6,26 %	0,00 %
Monobutiléter de etilenglicol	3,74 %	0,90 %
Agua desionizada	7,58 %	0,00 %
Monoexiléter de etilenglicol	1,10 %	0,00 %
Pasta de óxido de zinc del ejemplo 4, serie 6	0,83 %	0,26 %
Agua desionizada	3,94 %	0,00 %
Agua desionizada	5,17 %	0,00 %
Pasta de TiO ₂ del ejemplo 4, serie 7	0,00 %	22,42 %
Butanol	0,00 %	1,79 %
Dimetil-etanolamina	0,37 %	0,28 %
Cycat 600	<u>0,00 %</u>	<u>0,03 %</u>
Totales:	100,00 %	100,00 %
Viscosidad del recubrimiento (N.º de copa de Ford, 25 °C)	20,0 segundos	20,0 segundos

ES 2 596 077 T3

Ejemplo 9

Rendimiento del recubrimiento blanco en comparación con el control

Tabla 9		
	Control de 10Q51EE **	Ejemplo 6, serie 1
	Domo/rebordes/ Espacio de cabeza	Domo/ rebordes / Espacio de cabeza
Arvejas y 2,5 % de salmuera		
Corrosión	10/10/6-10	10/10/7-10
Adhesión	10/10/7-10	10/10/10
Zanahorias y 2,5 % de salmuera		
Corrosión	10/10/9-10	10/10/10
Adhesión	10/10/9-10	10/10/10
Prueba de los guisantes		
Corrosión	10/10/6-10	10/10/4-9
Adhesión	10/10/5-9	10/10/4-9
Mancha de la superficie *	8-9	7-9
Pasta		
Corrosión	10/10/7-8	10/10/8-9
Adhesión	10/10/8-9	10/9-10/10
Mancha de la superficie	8-9	8
Caldo de pollo		
Corrosión	10/10/8-9	10/10/9-9
Adhesión	10/10/9-10	10/10/9-10
Mancha de la superficie	9	8
Salmuera		
Corrosión	10/10/10	10/10/10
Adhesión	10/10/10	10/9-10/9-10
Sopa de tomate y albahaca		
Corrosión	10/10/10	10/10/10
Adhesión	10/10/9-10	10/10/10
Mancha de la superficie	8	8

* Se tomó una sola lectura general para la prueba de la mancha de la superficie test.

** El control para el recubrimiento blanco era 10Q51EB, un recubrimiento comercialmente aceptable de The Valspar Corporation.

Ejemplo 10

Rendimiento de los recubrimientos dorados

Tabla 10								
	Control* (10Q25)	Ejemplo 5, serie 2	Ejemplo 5, serie 3	Ejemplo 5, serie 4	Ejemplo 5, serie 5	Ejemplo, 5, serie 7	Ejemplo 5, serie 8	Ejemplo 5, serie 9
2,5% de salmuera								
Corrosión	9/9/7	9,5/7/7	10/7,5/7	10/7,5/7	9,5/6/7	10/10/9,5	10/10/5,5	10/10/9
Adhesión	10/10/10	10/5,5/6,5	10/10/6,5	9/6,5/8,5	10/4,5/6	10/9,5/9,5	8,5/6,5/6,5	10/9,5/9
NE Clam [crema de almejas]								
Corrosión	10/10/8	10/10/4,5	10/10/7	10/10/8	10/10/8	10/10/9	10/10/10	10/10/9
Adhesión	10/10/9,5	10/10/5	10/10/6	10/10/8	10/10/8	10/10/9,5	10/10/9,5	10/10/9,5
Mancha	9	6,5	7,5	7	7,5			
Tomate y albahaca								
Corrosión	10/10/9,5	10/10/7	10/10/6,5	10/10/9	10/10/8			
Adhesión	10/10/8	10/10/7,5	10/10/7,5	10/10/8,5	10/10/8,5			
Caldo de pollo								
Corrosión						10/10/10	10/10/10	10/10/10
Adhesión						10/10/10	10/10/10	10/10/10
Mancha						10/4/7,5	4/3,5/7,5	10/7,5/8
Prueba de los guisantes								
Adhesión						10/10/9,5	10/8,5/7	7/10/8
Mancha						0/3/6	0/4/7	0/4/7

*El control para la variable del recubrimiento dorado era 10Q25AB, un recubrimiento comercialmente aceptable de The Valspar Corporation.

Ejemplo 11

5 Pruebas de la aplicación por pulverización

Uno de los potenciales usos de la presente invención reside en un recubrimiento pulverizable transportado en el agua para el interior de latas de dos partes, de hojalata, embutidas y planchadas (D&I) para alimentos. Estos tipos de latas se están tomando cada vez más prevalecientes dentro de la industria de latas para alimentos.

10 Para facilitar la 'aplicación por pulverización' del prototipo de recubrimiento para el interior de latas D&I de hojalata, preformadas, disponibles en plaza, la viscosidad de cada recubrimiento se redujo de manera tal que la velocidad de flujo de cada recubrimiento utilizando una copa de Ford (orificio n.º 4) para medir la viscosidad estuviera en el intervalo de 16-30 segundos. Esta medición de la viscosidad se llevó a cabo con el recubrimiento limpio y filtrado, a una temperatura de 25 °C.

15 La aplicación de cada recubrimiento se realizó empleando una unidad pulverizadora para D&I a escala de laboratorio disponible en plaza de H.L Fisher Co. Esta unidad de laboratorio se considera una réplica eficaz de las unidades pulverizadoras D&I comerciales.

20 La aplicación y pruebas de cada recubrimiento se llevaron a cabo en latas de hojalata D&I disponibles en plaza con las dimensiones comerciales identificadas como '300 × 407'. Esto indica un tamaño comercial de la lata cuya altura es 0,113 m y cuyo diámetro es de 0,076 m. Esto produce una lata cuya superficie interna es 0,032 m². Todas las latas que se usaron para las pruebas también tenían el familiar 'reborde en las paredes laterales', que imparte una mejor resistencia al aplastamiento de la lata. Además, cada lata tenía una 'pestaña', lo cual permitía una costura/un cierre eficaz de la lata con un extremo de la lata para alimentos con 'diámetro 300" disponible en plaza adecuado.

Para los recubrimientos dorados se suministró una cantidad suficiente de un recubrimiento mojado al interior de la lata D&I, para obtener un peso total de la película curada de 250,0 mg por lata. Los recubrimientos blancos se

aplicaron de manera tal de obtener un peso total de la película curada de 350,0 mg por lata. Estos pesos del recubrimiento fueron congruentes con los actualmente empleados en la producción de latas de hojalata D&I recubiertas comercialmente en escala completa.

- 5 Las latas se curaron térmicamente usando horno para latas D&I de escala de laboratorio disponible en plaza de Ross Co. Los controles en este horno se programaron para obtener una dosificación térmica que fuera congruente con las dosificaciones térmicas empleadas en la preparación de latas de hojalata D&I recubiertas comercialmente. El tiempo de residencia de cada lata dentro del horno fue de aproximadamente 5,5 minutos. Cada lata logró una temperatura mínima de aproximadamente 221 °C. Cada lata estaba a una temperatura mínima de 213 °C durante aproximadamente 2,0 minutos. Después de este proceso de secado térmico, se realizó una evaluación del aspecto, de la uniformidad (continuidad de la película seca) y de otras propiedades relacionadas con la aplicación del recubrimiento. Los detalles de estos análisis se proporcionan en la siguiente tabla 11.

Código de recubrimiento	10Q25AB*	Ejemplo 7, serie 1	10Q51EA*	Ejemplo 7, serie 2
Sustrato	Latas de hojalata D&I '300 × 407' comerciales			
Peso de la película	240-260 mg		340-360 mg por lata	
Uniformidad del recubrimiento/ satisfecha en el intervalo de exposición: Promedio:	0,0-1,8 mAs 0,7 mAs	0,0-7,0 mAs 2,0 mAs	0,0-7,0 mAs 0,6 mAs	0,0-2,0 mAs 0,4 mAs
Capacidad de disseminación del recubrimiento/ Humectación	Excelente	Buena	Buena	Buena
Formación de ampollas	Excelente	Regular	Excelente	Regular

* Productos de The Valspar Corporation disponibles en plaza.

Ejemplo 12

Rendimiento de la película curada

- 15 Se evaluaron tanto los prototipos dorados como los blancos para determinar las propiedades de la película curada con relación a los recubrimientos de control dorados y blancos apropiados, aplicados por pulverización, comercialmente aceptables, para latas D&I. Los resultados de estas pruebas se observan en las tablas 12A y 12B.

Tabla 12A		
	10Q25AB	Ejemplo 7, serie 1
<u>Sopa de guisantes partidos, jamón y tocino</u>		
Adhesión	10	9
Corrosión	10	9
<u>Zanahorias frescas en 2,5 % de salmuera</u>		
Adhesión	10	8
Corrosión	10	8
<u>Ensalada de tres guisantes</u>		
Adhesión	10	10
Corrosión	8	8
<u>Sopa de tomate y albahaca</u>		
Adhesión	9	9
Corrosión	8	6
<u>Caldo de pollo</u>		
Adhesión	10	10
Corrosión	10	10
<u>Crema de almejas New England</u>		
Adhesión	9	8
Corrosión	7	4
<u>Salsa de tomate en pasta</u>		
Adhesión	8	8
Corrosión	5	7
<u>Sopa de queso Cheddar</u>		
Adhesión	8	9
Corrosión	8	8

Tabla 12B		
	10Q25AB	Ejemplo 7, serie 1
<u>Choclo cremoso</u>		
Adhesión	10	10
Corrosión	10	7
<u>Zanahorias frescas en 2,5 % de salmuera</u>		
Adhesión	9	10
Corrosión	9	10
<u>Arvejas frescas en 2,5 % de salmuera</u>		
Adhesión	10	9
Corrosión	10	7
<u>Espinaca fresca</u>		
Adhesión	9	10
Corrosión	9	6
<u>Caldo de pollo</u>		
Adhesión	10	10
Corrosión	10	10
<u>Tomates en cubos</u>		
Adhesión	9	10
Corrosión	2	3
<u>Guisantes frescos en 2,5 % de salmuera</u>		
Adhesión	10	10
Corrosión	10	10

Ejemplo 13

Propiedades de pulverización de los recubrimientos dorados y blancos

- 5 Las propiedades del rendimiento de la pulverización de los recubrimientos dorados y blancos fueron evaluadas y detalladas en la siguiente tabla 13.

Tabla 13				
	10Q25AB*	Ejemplo 8, serie 1	10Q51EA*	Ejemplo 8, serie 2
Sustrato	Latas de hojalata D&I '300 x 407' comerciales			
Peso de la película	240-260 mg por lata		340-360 mg por lata	
Uniformidad del recubrimiento/ satisfecha en el intervalo de exposición:	0,0-2,0 mAs	0,0 mAs	0,0-2,5 mAs	0,0-3,0 mAs
Promedio:	0,5 mAs	0,0 mAs	0,8 mAs	0,8 mAs
Capacidad de diseminación del recubrimiento/ Humectación	Excelente	Excelente	Buena	Buena
Formación de ampollas	Excelente	Buena	Excelente	Buena

* Productos de The Valspar Corporation disponibles en plaza

Ejemplo 14

- 5 Se equipó un matraz de 12 litros con un agitador, un condensador de reflujo, una termocupla, un manto de calentamiento y un manto de nitrógeno. En un recipiente separado, se preparó una premezcla de monómeros que contenía 1030,8 partes de estireno, 787,8 partes de hidroxipropilmetacrilato, 56,9 partes de metacrilato de glicidilo y 80,3 partes de t-butilperoxoato. Al matraz de 12 litros se le añadieron 217,3 partes de butanol y 706,0 partes de Butyl-Cellosolve™. El matraz se calentó a 98 °C, y se añadieron 12,6 partes de t-butilperoxoato. Después de 5 minutos, la premezcla se añadió al matraz durante un período de tres horas y media, mientras se mantenía a una temperatura de 96 °C a 100 °C. Se preparó una segunda premezcla iniciadora de 93,2 partes de Butyl-Cellosolve™ y 40,0 partes de t-butilperoxoato. Cuando estuvo completa la adición de la premezcla de monómeros, el recipiente de la premezcla se enjuagó con 38,0 partes de Butyl-Cellosolve™. La segunda premezcla iniciadora se añadió de inmediato durante un lapso de una hora. Cuando estuvo completa la adición de la premezcla iniciadora, el recipiente se enjuagó con 23,7 partes de Butyl-Cellosolve™. El lote se mantuvo a una temperatura de 98 °C a 99 °C, durante una hora. Al finalizar la hora, se añadieron 3,8 partes de t-butilperoxoato, y el lote se mantuvo durante una hora. Al finalizar la hora, se añadió una segunda adición de 3,8 partes de t-butilperoxoato, y el lote se mantuvo durante una hora más. Al finalizar la hora, se añadió una tercera adición de 3,8 partes de t-butilperoxoato, y el lote se mantuvo durante una hora. El lote luego se enfrió. Al día siguiente, el lote se calentó a 50 °C, y se añadieron 950,5 partes del ejemplo 2, serie 1 y 47,1 partes de agua desionizada. Después, el lote se calentó a una temperatura de 96 a 100 °C. Se añadieron 103,6 partes de dimetil-etanolamina durante cinco minutos. El lote se mantuvo durante cuatro horas a 99 °C a 100 °C. Al finalizar las cuatro horas, se añadieron 17,5 partes de dimetil-etanolamina, 511,9 partes de Rutafen 9989 LB (solución fenólica con un porcentaje de sólidos del 60%, de Bakelite AG), 264,4 partes de Santolink EP 560 (solución fenólica con un porcentaje de sólidos del 80%, de Solutia) y 215,3 partes de Varcum 2227-B-55 (solución fenólica con un porcentaje de sólidos del 55%, de Reichhold) y se agitaron durante 15 minutos; luego se calentaron. Después de 15 minutos, se suspendió el calentamiento y se añadieron 2370,0 partes de agua desionizada durante una hora y cuarenta y cinco minutos. Después se añadieron 2411,7 partes de agua desionizada durante 8 minutos. Después, el lote se enfrió. Al día siguiente, el lote se calentó a reflujo y se retiraron 1300 partes del destilado. La dispersión resultante fue 34,1 % de NV, con un pH de 6,88, y un tamaño de partícula de 0,37 micrones, con una viscosidad de 17 segundos, medida en una copa de Ford n.º 4.

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende:
proporcionar un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tenga una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5;
- 5 proporcionar un polímero con funcionalidad de ácido que tenga un número de ácido de 30 a 500;
hacer reaccionar el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano y el polímero con funcionalidad de ácido en presencia de una amina terciaria para formar un polímero dispersable en agua y
dispersar el polímero dispersable en agua en un portador que comprende agua.
- 10 2. El método según la reivindicación 1, en el que polímero dispersable en agua contiene menos de 1000 ppm de BPA y compuestos de éter de glicidilo aromáticos.
3. El método según la reivindicación 1, en el que polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano se forma haciendo reaccionar uno o más monómeros con funcionalidad oxirano, con uno o más monómeros diferentes de estos o
15 en el que polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano se forma haciendo reaccionar uno o más monómeros con funcionalidad oxirano, con uno o más monómeros diferentes de estos en un portador.
4. El método según la reivindicación 1, en el que polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano tiene una funcionalidad oxirano de 0,9 a 3.
5. El método según la reivindicación 1, en el que polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano tiene un peso molecular promedio en número de 2500 a 20.000.
- 20 6. El método según la reivindicación 1, en el que polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano se forma haciendo reaccionar uno o más monómeros con funcionalidad oxirano, con uno o más monómeros con funcionalidad hidroxilo y con uno o más monómeros diferentes de estos.
7. The método según la reivindicación 1, en el que el polímero de adición vinílico con funcionalidad de ácido comprende (en peso), 30 a 70 partes de estireno, 3 a 10 partes de (met)acrilato de glicidilo y 30 a 70 partes de (met)acrilato de de hidroxialquilo.
- 25 8. El método según la reivindicación 1, en el que el polímero con funcionalidad de ácido es un polímero de adición vinílico con funcionalidad de ácido y comprende homopolímeros o copolímeros preparados a partir de monómeros de ácido o anhídrido etilénicamente insaturados y otros monómeros opcionales.
- 30 9. El método según la reivindicación 1, en el que la amina terciaria se selecciona del grupo: $R^{14}R^{15}R^{16}N$, en el que R^{14} , R^{15} y R^{16} son grupos alquilo monovalentes sustituidos o insustituidos que contienen de uno a ocho átomos de carbono en la porción del alquilo.
10. El método según la reivindicación 1, en el que el polímero dispersable en agua comprende al menos 0,8 equivalentes de amina terciaria por equivalente del grupo oxirano.
- 35 11. El método según la reivindicación 1, en el que el polímero dispersable en agua se provee en una composición de recubrimiento que comprende una resina de entrecruzamiento.
12. El método según la reivindicación 1, que comprende, asimismo, añadir un polímero de carga no reactivo antes o después de dispersar el polímero dispersable en agua en el portador.
13. El método según la reivindicación 1, que comprende, asimismo, añadir un polímero reactivo o monómeros antes o después de dispersar el polímero dispersable en agua en el portador.
- 40 14. Una composición, que comprende: una dispersión acuosa de una sal de amonio cuaternario, en la que la sal comprende el producto de reacción de un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano, que tiene una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5; un polímero con funcionalidad de ácido que tiene un número de ácido de 30 a 500 y una amina terciaria.
15. La composición de recubrimiento según la reivindicación 14, comprende, asimismo, un entrecruzador.
- 45 16. Un método para recubrir un artículo, donde el método comprende aplicar la composición según la reivindicación 14 o 15 a la superficie de un sustrato y endurecer la composición.
17. Un artículo que comprende un sustrato que tiene una película no curada sobre sí, en el que la película comprende una dispersión acuosa según la reivindicación 14 o 15.

18. El artículo según la reivindicación 17, en el que la película está curada.
19. El artículo según la reivindicación 18, en el que el artículo comprende un artículo para embalajes/envasados.
20. Un método, que comprende:
- 5 proporcionar un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tiene una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5;
- proporcionar un polímero con funcionalidad de ácido que tiene un número de ácido de 30 a 500;
- proporcionar una amina terciaria;
- combinar el polímero con funcionalidad de ácido con la amina terciaria para formar una mezcla y neutralizar, al menos parcialmente, el polímero con funcionalidad de ácido;
- 10 combinar el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano y la mezcla y hacerlos reaccionar, para formar un polímero dispersable en agua y
- dispersar el polímero dispersable en agua en un portador que comprende agua.
21. El método según la reivindicación 20, en el que la mezcla se añade durante un cierto período al polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano.
- 15 22. Un método que comprende:
- proporcionar un primer grupo de monómeros para hacer un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tenga una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5;
- proporcionar un segundo grupo de monómeros para hacer un polímero con funcionalidad de ácido que tenga un número de ácido de 30 a 500;
- 20 proporcionar una amina terciaria;
- polimerizar al menos un grupo de los monómeros para formar un primer polímero;
- polimerizar el otro grupo de monómeros en presencia del primer polímero;
- añadir la amina terciaria para formar un polímero dispersable en agua y
- 25 dispersar el polímero dispersable en agua en un portador que comprende agua, para formar una dispersión acuosa de una sal de amonio cuaternario.
23. El método según la reivindicación 22, en el que la polimerización para formar un primer polímero se produce en presencia del otro grupo de monómeros.
24. Un método, que comprende:
- 30 proporcionar un polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano que tiene una funcionalidad oxirano de 0,5 a 5 y un peso molecular promedio en número de 2500 a 20.000;
- en el que el polímero vinílico con funcionalidad oxirano es el producto de reacción de 1 a 10 % en peso de un monómero con funcionalidad oxirano, 0 a 60 % en peso de un monómero con funcionalidad hidroxil y el resto de otro monómero;
- 35 proporcionar un polímero con funcionalidad de ácido que tenga un número de ácido de 30 a 500 y un peso molecular promedio en número de 2000 a 15.000; en el que el polímero con funcionalidad de ácido es un polímero vinílico formado como el producto de reacción de al menos 15 % en peso del monómero con funcionalidad de ácido y el resto de otro monómero;
- hacer reaccionar el polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano y el polímero con funcionalidad de ácido juntos, en presencia de una amina terciaria, para formar un polímero dispersable en agua y
- 40 dispersar el polímero dispersable en agua en un portador que comprende agua;
- en el que la relación en peso del polímero de adición vinílico con funcionalidad oxirano al polímero con funcionalidad de ácido es de 90:10 a 50:50 y la relación entre los grupos amina:oxirano es de 0,8: a 5:1.