

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 253**

51 Int. Cl.:

C08F 289/00 (2006.01)

C09D 151/08 (2006.01)

C09D 191/00 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C08L 91/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2012 PCT/EP2012/075875**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13092541**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2012 E 12805519 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2794703**

54 Título: **Composiciones de revestimiento basadas en disolvente**

30 Prioridad:

21.12.2011 US 201161578526 P
05.01.2012 EP 12150245

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.01.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LI, CATHY;
MEMMER, TIMOTHY I.;
BODE, DANIEL y
POSAKIWSKY, STEFAN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 599 253 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

Composiciones de revestimiento basadas en disolvente

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento, métodos de revestimiento de sustratos con las composiciones de revestimiento y a sustratos revestidos con las composiciones de revestimiento.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 La técnica actual está basada fundamentalmente en tecnología de resina epoxi curada con resinas amino y fenólicas. Las composiciones de revestimiento formadas a partir de resinas epoxi basadas en bisfenol A y cloruro de polivinilo se han usado para revestir envases y recipientes para alimentos y bebidas. Sin embargo, existe un deseo entre algunos consumidores y propietarios de marca de composiciones de revestimiento libres, o sustancialmente libres, de bisfenol A y cloruro de polivinilo para envases y recipientes para alimentos y bebidas.

15 La publicación de patente de cesión común WO 2010/100122 describe una composición de revestimiento que comprende un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo preparado por un método que comprende hacer reaccionar un aceite vegetal epoxidado con un material con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido. La publicación de patente de cesión común WO 2010/100121 describe una composición de revestimiento que comprende un copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo preparado por un método que comprende hacer reaccionar un aceite vegetal epoxidado con un material con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido para formar un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo, hacer reaccionar el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar un copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo, y reticular el copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un reticulante para formar la composición de revestimiento. Sin embargo, alguna tecnología de poliol de aceite no tiene una flexibilidad intrínsecamente buena y puede aprovecharse de la modificación adicional cuando el material se va a usar como una composición de revestimiento de envases.

20 La solicitud de patente de británica GB 2218704 describe una lata de aluminio o acero estañado para bebidas carbonatadas protegida por una formulación acuosa de revestimiento de un copolímero de polietileno-ácido maleico. La disolución acuosa según se aplica preferiblemente contiene un 5-20% en peso de sólidos, que es demasiado bajo para aplicaciones finales para latas de bebida. Asimismo, el revestimiento aplicado al sustrato se curó por calentamiento a 200°C durante 10 minutos, que es un tiempo demasiado largo y no aplicable para aplicaciones finales para latas.

25 Existe un deseo de producir composiciones de revestimiento para envases que no contienen bisfenol A o cloruro de polivinilo o que estén sustancialmente libres de los mismos. Las composiciones de revestimiento de la invención pueden usarse, entre otros, como revestimientos de envasado para envases y recipientes para alimentos y bebidas. Pueden formularse para proporcionar más sólidos para aplicación y tenacidad mejorada, resistencia a la corrosión, flexibilidad, resistencia a la corrosión y resistencia a retorta en comparación con algunas composiciones de revestimiento comerciales.

Sumario de la invención

30 La tecnología de la presente invención tiene la capacidad de proporcionar revestimientos con más sólidos y mejor tenacidad, resistencia a la corrosión, flexibilidad, resistencia a la corrosión y resistencia a retorta que algunas de las composiciones de revestimiento de la técnica actual. Una mayor cantidad de sólidos permite un mayor margen de revestimiento en una operación de un solo paso. Las composiciones de revestimiento pueden tener 25% o más de un poliol de aceite renovable que contribuye a la sostenibilidad y satisface las necesidades de los consumidores globales. Los copolímeros de poliolefina funcional de la invención ayudan a proporcionar flexibilidad de película y buena adhesión a los sustratos metálicos.

35 Los extremos de fácil apertura para latas de cerveza y bebidas típicamente se fabrican revistiendo en primer lugar una hoja plana de un sustrato metálico, calentando el sustrato revestido, y después estampando o conformando el sustrato revestido en la forma deseada. Las líneas de revestimiento en bobina a alta velocidad a menudo requieren una composición de revestimiento que se seque y se cure en unos pocos segundos, puesto que el sustrato se calienta muy rápidamente a una temperatura pico del metal que puede variar de 200 a 300°C. Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden aplicarse en extremos de latas de cerveza y bebida y pueden aplicarse a pesos de película de 0,15 mg/cm² (1 miligramo por pulgada cuadrada) a 1,5 mg/cm² (10 miligramos por pulgada cuadrada) en una línea de revestimiento en bobina a alta velocidad.

40 La presente invención proporciona una alternativa a las composiciones de revestimiento basadas en resina epoxi que aún permite el curado libre de formaldehído, resistencia a la corrosión, capacidad de retorta y puede soportar

bebidas difíciles de controlar. La presente invención incluye procesos para producir composiciones de revestimiento, tales como composiciones de revestimiento basadas en disolvente, y composiciones de revestimiento formadas por tales procesos. Tales procesos pueden realizarse en un único reactor o en múltiples reactores. De acuerdo con la invención, se prepara una composición de revestimiento curable por un método que comprende las etapas de hacer reaccionar un aceite vegetal epoxidado con un material con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido (tal como un catalizador de ácido de Lewis) y un disolvente para formar un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo, mezclar el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un copolímero de poliolefina funcional (con o sin polibutadieno epoxidado) para formar una mezcla, hacer reaccionar la mezcla con un componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar un copolímero de injerto, y mezclar el copolímero de injerto para formar la composición de revestimiento curable.

En algunas realizaciones de la invención, se prepara una composición de revestimiento por un método que comprende mezclar un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo (con o sin polibutadieno epoxidado) y un copolímero de polietileno y ácido (met)acrílico en presencia de un catalizador ácido (tal como un catalizador de ácido de Lewis) para formar una mezcla, y después injertar un componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar un copolímero de injerto.

En algunas realizaciones de la invención, se prepara una composición de revestimiento mezclando un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo y un copolímero de polietileno y ácido (met)acrílico (con o sin polibutadieno epoxidado) para formar una mezcla, después injertar un componente de monómero etilénicamente insaturado para formar un copolímero de injerto y hacer reaccionar el copolímero de injerto con un BPA libre de reticulante de epóxido para formar una composición de revestimiento acuosa de microgel polimérico útil en aplicaciones de revestimiento de lata.

El poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo en un disolvente puede disolver el copolímero de poliolefina funcional a una elevada temperatura (tal como 140°C). El componente de monómero etilénicamente insaturado, tal como estireno o butil acrilato, puede polimerizarse en presencia de un iniciador. Los monómeros acrílicos pueden injertarse en la estructura básica del poliol de aceite o en los copolímeros acrílicos formados. Se descubrió que el polietileno ácido como un copolímero de poliolefina funcional era más compatible con un polímero de acrilato en presencia de un poliol de aceite, y que el polietileno ácido proporcionaba buena adhesión y flexibilidad para rendimiento de película. El copolímero de poliolefina funcional en ocasiones tenía una fase diferente con el polímero de acrilato y producía una película opacificada sin la presencia del poliol de aceite.

En algunas realizaciones de la invención, los polímeros de revestimiento formados a partir de polibutadieno epoxidado, tal como polybd600 en un disolvente, puede disolver un copolímero de polietileno ácido a una elevada temperatura (tal como 140°C). Un componente de monómero etilénicamente insaturado, tal como estireno o butil acrilato, puede polimerizarse en presencia de un iniciador. Los monómeros acrílicos pueden injertarse en la estructura básica de polibutadieno epoxidado o sobre los copolímeros acrílicos formados. El polibutadieno epoxidado tiene un grupo epoxi y un grupo insaturado. El grupo epoxi puede reaccionar con un grupo ácido del polietileno ácido y el grupo insaturado puede reaccionar con el componente de monómero etilénicamente insaturado y reticularse para formar una composición de revestimiento usando reticulantes tales como reticulantes fenólicos y reticulantes basados en epoxi libres de BPA.

Los polímeros de revestimiento formados a partir del poliol de aceite, el copolímero de poliolefina funcional y el componente de monómero etilénicamente insaturado pueden reticularse para formar una composición de revestimiento usando reticulantes tales como reticulantes fenólicos y reticulantes basados en epoxi libres de BPA. Las composiciones de revestimiento de la presente invención presentan muy buen rendimiento de película cuando se revisten sobre sustratos, tales como extremos de fácil apertura para cerveza y bebidas.

En algunas realizaciones, la presente invención incluye métodos de revestimiento de un sustrato aplicando la composición de revestimiento al sustrato. Se describen también sustratos revestidos con las composiciones de revestimiento. En algunas realizaciones, el sustrato es una lata o envase.

Descripción detallada de la invención

Como se ha usado en las realizaciones analizadas anteriormente y en otras realizaciones de la descripción y las reivindicaciones descritas en la presente memoria, los siguientes términos generalmente tienen el significado que se indica, pero estos significados no pretenden limitar el alcance de la invención si se consigue el beneficio de la invención deduciendo un significado más amplio para los siguientes términos.

La presente invención incluye sustratos revestidos, al menos en parte, con una composición de revestimiento de la invención y métodos para revestimiento de sustratos. El término "sustrato", como se usa en la presente memoria, incluye latas, latas de metal, extremos de fácil apertura, envases, recipientes, receptáculos, o cualquier parte de los mismos usadas para contener, tocar o entrar en contacto con cualquier tipo de alimento o bebida. También, los términos "sustrato", "lata(s) de comida", "recipientes para comida" incluyen, por ejemplo, "extremos de lata", que pueden estamparse a partir de un surtido de extremos de lata y usarse en el envasado de alimentos y bebidas.

La presente invención incluye métodos para preparar composiciones de revestimiento haciendo reaccionar un aceite

vegetal epoxidado con un material con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido para formar un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo, mezclando el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo (con o sin polibutadieno epoxidado) con un copolímero de poliolefina funcional para formar una mezcla, haciendo reaccionar la mezcla con un componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de y un iniciador para formar un copolímero de injerto, y mezclando el copolímero de injerto con un reticulante para formar la composición de revestimiento curable. Las composiciones de revestimiento pueden usarse, entre otros, en la preparación de revestimientos de envasado para envases y recipientes para alimentos y bebidas.

En algunas realizaciones de la invención, se prepara una composición de revestimiento por un método que comprende hacer reaccionar un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo (con o sin polibutadieno epoxidado, tal como polybd600 o polybd605 disponible en Cray Valley), un copolímero de polietileno y ácido (met)acrílico y un componente de monómero etilénicamente insaturado, en presencia de un catalizador ácido (tal como un catalizador de ácido de Lewis) y un iniciador para formar un copolímero de injerto, y mezclar el copolímero de injerto con un reticulante para formar la composición de revestimiento curable.

En algunas realizaciones de la invención, la composición de revestimiento es una composición de revestimiento basada en disolvente. Las composiciones de revestimiento basadas en disolvente pueden contener monómero no funcional y/o hidroxilo funcional, opcionalmente con mayores niveles de un monómero ácido funcional para poner la composición en disolución. Por ejemplo, la composición de revestimiento basada en disolvente puede incluir un componente de monómero etilénicamente insaturado que tiene monómeros etilénicamente insaturados no funcionales tales como, por ejemplo, butil acrilato, metil metacrilato, estireno, bencil metacrilato y mezclas de los mismos, y opcionalmente con menores cantidades de monómeros funcionales tales como, por ejemplo, hidroxipropil metacrilato, hidroxietil acrilato, glicidil metacrilato, ácido acrílico, ácido metacrílico, acetoacetoxi etil metacrilato, monometacrilato de ésteres de fosfato y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones de la invención, el monómero hidroxilo funcional se añade a un nivel de hasta 30% en peso de la mezcla del componente de monómero etilénicamente insaturado, el monómero ácido funcional se añade a un nivel de hasta 30% en peso de la mezcla del componente de monómero etilénicamente insaturado. En algunas realizaciones, se añade acetoacetoxi etil metacrilato a un nivel de hasta 30% en peso de la mezcla del componente de monómero etilénicamente insaturado. Pueden añadirse ésteres de fosfato de monometacrilato (tales como Pam-100, Pam-200 y Pam-400 de Sipomer) a un nivel de hasta 20% en peso de la mezcla del componente de monómero etilénicamente insaturado. En algunas realizaciones, de 10 a 50% en peso de la mezcla del componente de monómero etilénicamente insaturado es un monómero ácido funcional. En algunas realizaciones, el monómero ácido funcional es ácido metacrílico.

El aceite vegetal epoxidado puede usarse en solitario o junto con otros aceites vegetales epoxidados. Los aceites vegetales epoxidados pueden prepararse a partir de aceites vegetales, por ejemplo, añadiendo peróxido de hidrógeno y ácido fórmico o acético al aceite vegetal, y manteniendo después la mezcla a una temperatura elevada hasta que parte o todos los dobles enlaces carbono-carbono se convierten en grupos epóxido.

Los aceites vegetales contienen principalmente glicéridos que son triésteres de glicerol y ácidos grasos con grados variables de insaturación. Por ejemplo, pueden prepararse aceites vegetales epoxidados para su uso en la invención a partir de aceites vegetales (triglicéridos de ácido graso) tales como, ésteres de glicerol y ácidos grasos que tienen una cadena de alquilo de 12 a 24 átomos de carbono. Los glicéridos de ácido graso que son triglicéridos en aceites de glicérido insaturado generalmente se denominan aceites secantes o aceites semisecantes. Los aceites secantes incluyen, por ejemplo, aceite de linaza, aceite de perilla y combinaciones de los mismos, mientras que los aceites semisecantes incluyen talloil, aceite de semilla de soja, aceite de cártamo y combinaciones de los mismos. Los aceites de triglicérido, en algunas realizaciones, tienen cadenas de ácido graso idénticas o alternativamente tienen cadenas de ácido graso diferentes fijadas a la misma molécula de glicerol. En algunas realizaciones, los aceites tienen cadenas de ácido graso que contienen dobles enlaces no conjugados. En algunas realizaciones, se usan cadenas de ácido graso de un único doble enlace o con doble enlace conjugado en cantidades minoritarias. La insaturación de los dobles enlaces en glicéridos puede medirse por el valor (número) de yodo, que indica el grado de insaturación de los dobles enlaces en las cadenas de ácido graso. Los aceites de glicérido de ácido graso insaturados empleados en algunas realizaciones de la invención tienen un valor de yodo mayor que 25 y alternativamente entre 100 y 210.

Los aceites vegetales de origen natural para su uso en la invención pueden ser, por ejemplo, mezclas de cadenas de ácido graso presentes como glicéridos, e incluyen una distribución de ésteres de glicérido de ácido graso, donde la distribución de ácido graso puede ser aleatoria, pero dentro de un intervalo establecido, que puede variar moderadamente dependiendo de las condiciones de crecimiento de la fuente vegetal. Se emplea aceite de semilla de soja en algunas realizaciones que comprende ácidos grasos, aproximadamente 11% palmítico, aproximadamente 4% esteárico, aproximadamente 25% oleico, aproximadamente 51% linolénico y aproximadamente 9% linoleico, donde oleico, linoleico y linolénico son ácidos grasos insaturados. Los aceites vegetales insaturados empleados en algunas realizaciones de la invención, incluyen aceites de glicérido que contienen ésteres de glicérido de ácido graso insaturado no conjugado tales como ácidos grasos linoleico y linolénico.

Los aceites de glicérido insaturados incluyen aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de semilla de colza, aceite de semilla de cáñamo, aceite de linaza, aceite de mostaza silvestre, aceite de cacahuete, aceite de

perilla, aceite de semilla de amapola, aceite de semilla de colza, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de semilla de soja, aceite de girasol, aceite de canola, talloil y mezclas de los mismos. Los glicéridos de ácido graso para su uso en la invención incluyen, por ejemplo, aquellos que contienen cadenas de ácido graso linoleico y linolénico, aceites tales como aceite de semilla de cáñamo, aceite de linaza, aceite de perilla, aceite de semilla de amapola, aceite de cártamo, aceite de semilla de soja, aceite de girasol, aceite de canola, talloil, aceite de semilla de colza, aceite de semilla de algodón, aceite de maíz, y aceites similares que contienen altos niveles de glicérido de ácido graso linoleico y linolénico. Los glicéridos pueden contener menores cantidades de ácidos grasos saturados en algunas realizaciones. Por ejemplo, puede emplearse aceite de semilla de soja que contiene predominantemente glicéridos de ácido graso linoleico y linolénico. Se emplean combinaciones de tales aceites en algunas realizaciones de la invención. Los aceites vegetales pueden epoxidarse total o parcialmente por procesos conocidos, tal como, por ejemplo, usando ácidos tales como peroxiácido para la epoxidación de dobles enlaces insaturados del aceite vegetal insaturado. Los aceites de glicérido insaturados empleados en algunas realizaciones incluyen mono-, diglicéridos y mezclas de los mismos con tri-glicéridos o ésteres de ácido graso de ácidos grasos saturados e insaturados.

En algunas realizaciones, el aceite vegetal epoxidado comprende aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de semilla de colza, aceite de semilla de cáñamo, aceite de linaza, aceite de mostaza silvestre, aceite de cacahuete, aceite de perilla, aceite de semilla de amapola, aceite de semilla de colza, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de semilla de soja, aceite de girasol, aceite de canola, talloil, un éster de ácido graso, monoglicérido o diglicérido de tales aceites, o una mezcla de los mismos.

Las fuentes disponibles en el mercado de aceites vegetales epoxidados se usan en algunas realizaciones de la invención tales como, por ejemplo, aceite de soja epoxidado comercializado con las denominaciones comerciales "VIKOLOX" y "VIKOFLEX 7170" disponible en Arkema, Inc, "DRAPEX 6,8" disponible en Chemtura Corporation, y "PLAS-CHECK 775" disponible en Ferro Corp. Otros aceites vegetales epoxidados para su uso en la invención incluyen, por ejemplo, aceite de linaza epoxidado comercializado con las denominaciones comerciales "VIKOFLEX 7190" disponible en Arkema, Inc. y "DRAPEX 10,4" disponible en Chemtura Corporation, aceite de semilla de algodón epoxidado, aceite de cártamo epoxidado y mezclas de los mismos. Se emplea aceite de semilla de soja epoxidado en algunas realizaciones.

En algunas realizaciones de la invención, el material con funcionalidad hidroxilo incluye propilenglicol, etilenglicol, 1,3-propano diol, neopentil glicol, trimetilol propano, dietilenglicol, un poliéter glicol, un poliéster, un policarbonato, una poliolefina, una poliolefina con funcionalidad hidroxilo, y combinaciones de los mismos. El material con funcionalidad hidroxilo incluye un alcohol en algunas realizaciones tal como n-butanol, 2-etil hexanol, alcohol bencílico, en solitario o junto con dioles o polioles.

En algunas realizaciones, el material con funcionalidad hidroxilo está presente en una cantidad de aproximadamente 1:99 a 95:5 en una razón en peso de material con funcionalidad hidroxilo a aceite vegetal epoxidado, y alternativamente de 5:95 a 40:60. En algunas realizaciones, la razón equivalente de funcionalidad hidroxilo del material con funcionalidad hidroxilo a funcionalidad oxirano en el aceite vegetal epoxidado es de 0,1:1 a 3:1. En algunas realizaciones, la razón equivalente de funcionalidad hidroxilo a funcionalidad oxirano en el aceite vegetal epoxidado es de 0,2:1 a 3:1. En algunas realizaciones, la razón equivalente de funcionalidad hidroxilo a funcionalidad oxirano en el aceite vegetal epoxidado es de aproximadamente 0,2:1.

El catalizador ácido puede ser un catalizador de ácido de Lewis, un catalizador ácido fuerte tal como, por ejemplo, uno o más ácidos sulfónicos u otro ácido fuerte (un ácido con un pKa de 3 o menor), un ácido tríflico, una sal triflato de un metal del Grupo IIA, IIB, IIIA, IIIB o VIIIA de la Tabla Periódica de los Elementos (de acuerdo con la convención de la IUPAC de 1970), una mezcla de dichas sales triflato, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, la cantidad de catalizador ácido puede variar de 1 ppm a 10.000 ppm, y alternativamente de 10 ppm a 1,000 ppm, basado en el peso total de la mezcla de reacción. Los catalizadores incluyen, por ejemplo, los catalizadores de triflato de metales del Grupo IIA tales como triflato de magnesio, los catalizadores de triflato de metales del Grupo IIB tales como triflato de zinc y cadmio, los catalizadores de triflato de metales del Grupo IIIA tales como triflato de lantano, los catalizadores de triflato de metales del Grupo IIIB tales como triflato de aluminio, y los catalizadores de triflato de metales del Grupo VIIIA tales como triflato de cobalto, y combinaciones de los mismos. La cantidad de cada catalizador de triflato de metal puede variar, por ejemplo, de 10 a 1.000 ppm, alternativamente de 10 a 200 ppm, basado en el peso total de la mezcla de reacción. Algunas realizaciones de la invención emplean un catalizador de triflato de metal en forma de una disolución en un disolvente orgánico. Ejemplos de disolventes incluyen agua, alcoholes tales como n-butanol, etanol, propanol, así como disolventes de hidrocarburo aromático, disolventes polares cicloalifáticos tales como, por ejemplo, cetonas cicloalifáticas (por ejemplo, ciclohexanona), disolventes alifáticos polares, tales como, por ejemplo, alcoxicanoles, 2-metoxietanol, disolventes con funcionalidad distinta de hidroxilo, y mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones, el aceite vegetal epoxidado y el material con funcionalidad hidroxilo se calentaron en presencia de un catalizador ácido y un disolvente (tal como propilenglicol) a una temperatura de 50 a 160°C. Opcionalmente, puede incluirse otro disolvente (tal como monobutil éter de etilenglicol o monoetil éter de dietilenglicol) en la síntesis del aceite vegetal epoxidado y el material con funcionalidad hidroxilo para ayudar en el control de la viscosidad. En algunas realizaciones, un disolvente está presente durante la reacción del poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con el copolímero de poliolefina funcional y el componente de monómero

etilénicamente insaturado, tal como por ejemplo, una cetona tal como metil amil cetona, un disolvente aromático tal como xileno o Aromatic 100, un disolvente de éster u otro disolvente con funcionalidad distinta de hidroxilo, y mezclas de los mismos. Se emplea hasta 90% de un disolvente basado en el peso total mezcla de reacción en diversas realizaciones de la invención, y alternativamente se emplea de 5 a 30%. Después de 2 a 3 horas, en algunas realizaciones, se consume > 90% de los grupos epóxido. Pueden añadirse disolventes seleccionados de los descritos anteriormente así como otros disolventes que incluyen disolventes funcionales hidroxilo, después del enfriamiento. En algunas realizaciones, es deseable tener un NV final (contenido en peso de no volátiles) de 30 a 50.

En algunas realizaciones, se mezclan un copolímero de poliolefina funcional y un componente de monómero etilénicamente insaturado con el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo para formar una mezcla (opcionalmente en presencia de un catalizador ácido, tal como los catalizadores ácidos descritos anteriormente). En algunas realizaciones, el copolímero de poliolefina funcional puede incluir ácido polietilen metacrílico, ácido polietilen acrílico, copolímeros de etileno y anhídrido maleico, copolímeros de propileno y anhídrido maleico, y combinaciones de los mismos. Tales copolímeros pueden ser Primacor 5980i disponible en Dow Chemical o Nucrel 925 disponible en DuPont. En algunas realizaciones, el polibutadieno epoxidado puede incluir polybd600, polybd605, polybd600E, polybd700 y combinaciones de los mismos, disponibles en Cray Valley. La dispersión acuosa puede tener un mayor contenido de sólidos y mejor estabilidad en presencia de polibutadieno epoxidado.

La mezcla puede hacerse reaccionar con un componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar un copolímero de injerto. El componente de monómero etilénicamente insaturado y el iniciador pueden añadirse después de que la mezcla se enfríe. En algunas realizaciones, el componente de monómero etilénicamente insaturado y el iniciador se añaden durante aproximadamente 2 horas. En algunas realizaciones, el producto de reacción del poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo, el componente de monómero etilénicamente insaturado y el iniciador se enfrían después de aproximadamente 1 hora para formar el copolímero de injerto. El término "acrílico" puede usarse para describir el copolímero de injerto como un copolímero de injerto acrílico, pero el término acrílico se usa en su sentido más amplio, de modo que incluye todos los componentes del monómero etilénicamente insaturado.

El componente de monómero etilénicamente insaturado puede estar compuesto de un único monómero o una mezcla de monómeros. El componente de monómero etilénicamente insaturado incluye uno o más o una mezcla de monómeros de vinilo, monómeros acrílicos, monómeros alílicos, monómeros de acrilamida, ésteres de vinilo incluyendo vinil acetato, vinil propionato, vinil butiratos, vinil benzoatos, vinil isopropil acetatos, y ésteres de vinilo similares, haluros de vinilo incluyendo cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo y cloruro de vinilideno, hidrocarburos vinil aromáticos incluyendo estireno, metil estirenos y alquil estirenos inferiores similares, cloroestireno, vinil tolueno, vinil naftaleno, monómeros de hidrocarburo vinil alifático incluyendo alfa olefinas tales como, por ejemplo, etileno, propileno, isobutileno y ciclohexeno, así como dienos conjugados tales como, por ejemplo, 1,3-butadieno, metil-2-butadieno, 1,3-piperileno, 2,3-dimetil butadieno, isopreno, ciclohexano, ciclopentadieno, y dicitlopentadieno. Vinil alquil éteres incluyendo metil vinil éter, isopropil vinil éter, n-butil vinil éter e isobutil vinil éter. Monómeros acrílicos incluyendo monómeros tales como, por ejemplo, ésteres de alquilo inferior de ácido acrílico o metacrílico que tienen una parte de éster de alquilo que contiene entre 1 y 10 átomos de carbono, así como derivados aromáticos de ácido acrílico y metacrílico. Los monómeros acrílicos incluyen, por ejemplo, metil acrilato y metacrilato, etil acrilato y metacrilato, butil acrilato y metacrilato, propil acrilato y metacrilato, 2-etil hexil acrilato y metacrilato, ciclohexil acrilato y metacrilato, decil acrilato y metacrilato, isodecilacrilato y metacrilato, bencil acrilato y metacrilato, diversos glicidil éteres reaccionados con ácido acrílico y metacrílicos, hidroxil alquil acrilatos y metacrilatos tales como hidroxietil e hidroxipropil acrilatos y metacrilatos, glicidil acrilato y metacrilato, y amino acrilatos y metacrilatos.

En algunas realizaciones, la razón en peso del poliol de aceite al copolímero de poliolefina funcional puede ser de 80:20 a 20:80, alternativamente de 40:60 a 60:40, basada cada una en los sólidos totales. En algunas realizaciones, la razón en peso del componente de monómero etilénicamente insaturado al poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo al copolímero de poliolefina funcional puede ser de 80:10:10 a 10:60:30, alternativamente de 70:15:15 a 30:40:30, y alternativamente de 40:40:20 a 50:30:20.

En algunas realizaciones, la razón en peso del poliol de aceite al copolímero de poliolefina funcional al polibutadieno epoxidado puede ser de 50:40:10 a 89:10:1, alternativamente de 40:50:10 a 75:20:5, basada cada una en los sólidos totales. En algunas realizaciones, la razón en peso del componente de monómero etilénicamente insaturado al poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo al copolímero de poliolefina funcional al polibutadieno epoxidado puede ser de 70:19:10:1 a 20:40:30:10, alternativamente de 60:23:15:2 a 63:35:20:8, y alternativamente de 40:35:20:5 a 50:33:10:7.

En algunas realizaciones, la razón en peso del copolímero de poliolefina funcional al polibutadieno epoxidado puede ser de 80:20 a 50:50, alternativamente de 60:40 a 60:40, basada cada una en los sólidos totales. En algunas realizaciones, la razón en peso del componente de monómero etilénicamente insaturado al polibutadieno epoxidado al copolímero de poliolefina funcional puede ser de 90:1:9 a 20:20:60, alternativamente de 80:3:17 a 55:15:32, y alternativamente de 75:4: 21 a 70:10:20.

Se emplean diversos iniciadores en solitario o en combinación en algunas realizaciones de la invención. En algunas realizaciones, se emplean iniciadores con altas eficiencias de injerto. El iniciador incluye compuestos azo tales

como, por ejemplo, 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 1-t-butil-azocianociclohexano), hidroperóxidos tales como, por ejemplo, t-butil hidroperóxido e hidroperóxido de cumeno, peróxidos tales como, por ejemplo, benzoil peróxido, caprilil peróxido, di-t-butil peróxido, etil 3,3'-di(t-butilperoxi) butirato, etil 3,3'-di(t-amilperoxi) butirato, t-amilperoxi-2-etil hexanoato, 1,1,3,3-tetrametilbutil-peroxi-2-etilhexanoato y t-butilperoxi pivalato, perésteres tales como, por ejemplo, t-butil peracetato, t-butil perftalato, y t-butil perbenzoato, así como percarbonatos, tales como, por ejemplo, di(1-ciano-1-metiletil)peroxi dicarbonato, perfosfatos, t-butil peroctoato, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el iniciador está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 15%, y alternativamente de 1 a 5%, basado en el peso de la mezcla de monómeros.

La temperatura elegida para inyectar el componente de monómero etilénicamente insaturado puede variar con la semi-vida del iniciador seleccionado en algunas realizaciones de la invención. Por ejemplo, a 130°C, el t-butil peroxi benzoato tiene una semi-vida de aproximadamente 30 minutos y puede emplearse para inyectar. El dibenzoil peróxido tiene una semi-vida de 30 minuto a 100°C, y 100°C podría ser una temperatura para inyectar el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con dibenzoil peróxido en algunas realizaciones de la invención. En líneas generales, dependiendo de la semi-vida de el iniciador usado, la reacción puede realizarse de 50 a 200°C.

En algunas realizaciones, se añaden una o más mezclas de un iniciador con o sin un disolvente después de la formación del copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo para reducir el contenido de monómero libre. Las composiciones del iniciador y el disolvente en estas una o más mezclas pueden ser iguales o diferentes de las composiciones de estos componentes usados para formar el copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo.

En la presente invención, el copolímero de injerto se mezcla con un reticulante para formar una composición de revestimiento curable. La composición de revestimiento reticulada puede proporcionar un excelente rendimiento de película a una cocción muy corta para aplicaciones en bobina. Una lista de reticulantes para su uso en la invención incluye epóxidos libres de bisfenol-A, un copolímero de glicidil metacrilato, sorbitol epoxidado, benzoguanamina, benzoguanamina formaldehído, glicolurilo, melamina formaldehído, un reticulante fenólico, fenol formaldehído, urea formaldehído, un isocianato, un isocianato bloqueado, MC-16 de Sakuranomiya Chemical Company, EP-560, PH2028, PH2013/65B, PR899/60MPC de Cytec, PF6535LB de Hexion, SFC112/65 de SI Group, 7700 LB de Rutgers, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se usa un copolímero de glicidil metacrilato como el reticulante para ayudar a mejorar la resistencia a retorta y química. La composición del copolímero reticulante puede incluir estireno, acrilato, metacrilato, (met)acrilatos funcionales, monómeros acrílicos incluyendo, ésteres de alquilo reaccionados con ácidos acrílico y metacrílico, hidroxil alquil acrilatos y metacrilatos tales como, hidroxietil e hidroxil propil acrilatos y metacrilatos, glicidil acrilato y metacrilato, y amino acrilatos y metacrilatos. La temperatura elegida para reticular el copolímero del componente de monómero etilénicamente insaturado puede variar con la semi-vida del iniciador seleccionado en algunas realizaciones de la invención. Por ejemplo, a 130°C, el t-butil peroxi benzoato tiene una semi-vida de aproximadamente 30 minutos y puede emplearse para inyectar. El dibenzoil peróxido tiene una semi-vida de 30 minutos a 100°C, y 100°C podría ser una temperatura para inyectar el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con dibenzoil peróxido en algunas realizaciones de la invención. En líneas generales, dependiendo de la semi-vida del iniciador usado, la reacción puede realizarse de 50 a 130°C.

En diversas realizaciones, la relación de reticulante a copolímero de injerto es de 1:99 a 90:10, y alternativamente de 10:90 a 70:30. Opcionalmente, la mezcla de polímeros y reticulantes puede ocurrir en presencia de un catalizador de curado. Los catalizadores de curado incluyen, por ejemplo, ácido dodecil benceno sulfónico, ácido p-tolueno sulfónico, ácido fosfórico y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, pueden combinarse otros polímeros en la composición de revestimiento, tales como poliéteres, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos así como mezclas de los mismos. Las condiciones de curado para revestimientos para envases en algunas realizaciones son de 10 a 60 segundos a de 260°C (500°F) a 315°C (600°F), y alternativamente de 1 minuto a 20 minutos a de 121°C (250°F) a 260°C (500°F).

Los copolímeros y las composiciones de revestimiento de la invención pueden incluir aditivos convencionales conocidos por los expertos en la materia, tales como, agentes de flujo, agentes tensioactivos, desespumantes, aditivos anti-abrasión, lubricantes, aditivos de liberación de carne y catalizadores de curado.

En algunas realizaciones de la invención, se aplican una o más composiciones de revestimiento a un sustrato, tal como, por ejemplo, latas, latas de metal, extremos de fácil apertura, envases, recipientes, receptáculos, extremos de lata, o cualquier parte de los mismos, usados para contener o entrar en contacto con cualquier tipo de alimento o bebida. En algunas realizaciones, se aplican uno o más revestimientos además de las composiciones de revestimiento de la presente invención tales como, por ejemplo, un revestimiento de imprimación, que puede aplicarse entre el sustrato y la composición de revestimiento.

Las composiciones de revestimiento pueden aplicarse a sustratos de cualquier manera conocida por los expertos en la materia. En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento se revisten por pulverización o laminado

sobre un sustrato.

5 Cuando se aplican, las composiciones de revestimiento contienen, por ejemplo, entre 20% y 40% en peso de sólidos poliméricos respecto a 60% a 80% de disolvente. Para algunas aplicaciones, típicamente aquellas otras distintas de pulverización, las disoluciones poliméricas basadas en disolvente pueden contener, por ejemplo, entre 20% y 60% en peso de sólidos poliméricos. Se utilizan disolventes orgánicos en algunas realizaciones para facilitar el revestimiento por laminado u otros métodos de aplicación y tales disolventes pueden incluir n-butanol, 2-butoxi-etanol-1, xileno, propilenglicol, N-butil cellosolve, monoetil éter de dietilenglicol y otros disolventes aromáticos y disolventes de éster, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se usa N-butil cellosolve junto con propilenglicol. Las composiciones de revestimiento resultantes se aplican en algunas realizaciones por métodos
10 convencional conocidos en la industria de los revestimientos. Por lo tanto, pueden usarse, por ejemplo, métodos de revestimiento por pulverización, laminado, inmersión, o en bobina, y métodos de aplicación de revestimiento por flujo. En algunas realizaciones, después de la aplicación sobre un sustrato, la composición de revestimiento se cura térmicamente a temperaturas en el intervalo de 200°C a 250°C, y alternativamente mayores para un tiempo suficiente para efectuar un curado complete, así como volatilización de cualquier componente fugitivo.

15 Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden pigmentarse y/u opacificarse con pigmentos y opacificantes conocidos en algunas realizaciones. Para muchos usos, incluyendo uso alimentario por ejemplo, el pigmento puede ser óxido de zinc, negro de carbono o dióxido de titanio. Las composiciones de revestimiento resultantes se aplican en algunas realizaciones por métodos convencionales conocidos en la industria de los revestimientos. Por lo tanto, pueden usarse, por ejemplo, métodos de aplicación de revestimiento por pulverización,
20 laminado, inmersión y flujo para películas, tanto transparentes como pigmentadas. En algunas realizaciones, después de la aplicación sobre un sustrato, la composición de revestimiento se cura térmicamente a temperaturas en el intervalo de 130°C a 250°C, y alternativamente mayores para un tiempo suficiente para efectuar el curado complete, así como volatilizar cualquier componente fugitivo.

25 Para sustratos concebidos como recipientes para bebida, el revestimiento se aplica en algunas realizaciones a una tasa en el intervalo de 0,08 mg/cm (0,5 msi) a 2,32 mg/cm (15 miligramos por pulgada cuadrada) de revestimiento de polímero por cm (pulgada) cuadrado de superficie de sustrato expuesta. En algunas realizaciones, el revestimiento dispersable en agua se aplica a un espesor entre 0,015 mg/cm² (0,1 msi) y 0,178 mg/cm² (1,15 msi).

30 Para sustratos concebidos como extremos de fácil apertura para bebida, el revestimiento se aplica en algunas realizaciones a una tasa en el intervalo de 0,23 mg/cm² (1,5 msi) a 2,32 mg/cm² (15 miligramos por pulgada cuadrada) de revestimiento de polímero por cm (pulgada) cuadrado de superficie de sustrato expuesta. Las composiciones de revestimiento convencionales para envases se aplican al metal de 232 a 247°C. Algunas de las composiciones de revestimiento de la presente invención consiguen buenos resultados a 230°C o menos, tal como a 210°C o menos. Esta disminución en la temperatura proporciona un ahorro de energía al revestidor, y puede permitir el uso de diferentes aleaciones, tales como acero depositado con estaño, usadas para extremos de fácil apertura.
35 Esto permite también reciclar los extremos junto con el cuerpo de la lata. Cuando se usan como revestimiento para el extremo de fácil apertura de un recipiente metálico, los revestimientos de la invención presentan resistencia a bebidas, cafés acidificados, bebidas isotónicas esterilizados en retorta. En algunas realizaciones, el contenido de sólidos de la composición de revestimiento es mayor que 30% y la composición de revestimiento tiene una viscosidad de 35 a 200 mPs (centipoise) a 30% de sólidos o mayor para producir un peso de película de 0,9 a 1,4 mg/cm² (de 6 a 8 msi (miligramos por pulgada cuadrada)) se manera que se minimiza el exceso de ampollas y de manera que la película puede tener una buena resistencia química, tal como resistencia al picado del aluminio. Algunas de las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden usarse para aplicaciones de extremo de fácil apertura tanto para interior como para exterior.

Ejemplos

45 La invención se describirá adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Preparación de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo

50 Se agitaron 60,3 gramos de propilenglicol, 335 gramos de aceite de semilla de soja epoxidado, 0,5 gramos de butanol y 0,1 gramos de Nacure Super A-218 (disponible en King Industries) en atmósfera de nitrógeno y se calentó a 140°C. Se controló la exotermia inicial y la mezcla se mantuvo a 150°C durante aproximadamente 2 horas. El peso equivalente de epoxi era 34,720. La mezcla se enfrió a 100°C y se añadieron 94 gramos de butil cellosolve.

Ejemplo 2

Preparación de reticulante de copolímero de glicidil metacrilato

55 Se calentaron 80 gramos de butil cellosolve y 0,83 gramos de terc-butil peroctoato a 100°C en un reactor. Se bombearon 30 gramos de glicidil metacrilato, 37 gramos de butil acrilato, 35 gramos de metil metacrilato y 4,2 gramos de terc-butil peroctoato en el reactor durante 3 horas. Después, se añadieron 1,0 gramos de terc-butil

peroctoato y 5 gramos de butil cellosolve al reactor y se mantuvieron durante 1 hora. Después, se añadieron 1,0 gramos de terc-butil peroctoato y 5 gramos de butil cellosolve al reactor y se mantuvieron durante 1 hora. Finalmente, se añadieron 9 gramos de butil cellosolve al reactor y el reactor se enfrió a 50°C. El contenido de sólidos final era del 50%.

5 Ejemplo 3

Preparación de reticulante de copolímero de glicidil metacrilato

Se calentaron 80 gramos de butil cellosolve y 0,83 gramos de terc-butil peroctoato a 100°C en un reactor. Se bombearon 25 gramos de glicidil metacrilato, 25 gramos de butil acrilato, 50 gramos de estireno y 4,2 gramos de terc-butil peroctoato en el reactor durante 3 horas. Después, se añadieron 1,0 gramos de terc-butil peroctoato y 2 gramos de butil cellosolve al reactor y se mantuvieron durante 1 hora. Después, se añadieron 1,0 gramos de terc-butil peroctoato y 2 gramos de butil cellosolve al reactor y se mantuvieron durante 1 hora. Finalmente, se añadieron 15 gramos de butil cellosolve al reactor y el reactor se enfrió a 50°C. El contenido de sólidos final era del 48,5%.

Ejemplo 4

Preparación de copolímero de injerto

Se mezclaron 345,2 gramos del poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo preparado anteriormente con 45 gramos de monobutil éter de etilenglicol y 26,6 gramos de Primacor 5980i. La mezcla se calentó a 140°C y se mantuvo durante 1 hora. La mezcla se enfrió a 105°C. Se alimentaron 43,4 gramos de estireno, 12 gramos de butil acrilato, 6,3 gramos de hidroxipropil metacrilato, 6,0 gramos de ácido metacrílico y 2,33 gramos de benzoil peróxido Aztec (75% en agua) a la mezcla a 105°C durante 2,5 horas. Después, se añadieron 0,7 gramos de t-butil peroctoato y se mantuvieron durante 1,5 horas a 105°C. Después, se añadieron 0,7 gramos de t-butil peroctoato y se mantuvieron durante 40 minutos. Después, se añadieron 165 gramos de monobutil éter de etilenglicol y el reactor se enfrió a 40°C. El contenido de sólidos final era del 39%.

Ejemplo 5

Preparación de copolímero de injerto

Se mezclaron 45 gramos del poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo preparado anteriormente con 55 gramos de monobutil éter de etilenglicol y 26,6 gramos de Primacor 5980i. La mezcla se calentó a 140°C y se mantuvo durante 1 hora. La mezcla se enfrió a 105°C. Se alimentaron 45 gramos de bencil metacrilato, 10 gramos de Sipomer Pam-200 (ésteres de fosfato de monometacrilato PPG), 7,0 gramos de hidroxipropil metacrilato, 7 gramos de ácido metacrílico y 2,5 gramos de benzoil peróxido Aztec (75% en agua) a la mezcla a 105°C durante 2,5 horas. Después, se añadieron 0,7 gramos de t-butil peroctoato y se mantuvo durante 1,5 horas a 105°C. Después, se añadieron 0,7 gramos de t-butil peroctoato y se mantuvo durante 40 minutos. Después, se añadieron 250 gramos de monobutil éter de etilenglicol y el reactor se enfrió a 40°C. El contenido de sólidos final era del 30%.

Ejemplo 6

Preparación de copolímero de injerto

Se mezclaron 45,5 gramos del poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo preparado anteriormente con 45 gramos de monobutil éter de etilenglicol y 26,6 gramos de Primacor 5980i. La mezcla se calentó a 140°C y se mantuvo durante 1 hora. La mezcla se enfrió a 105°C. Se alimentaron 40 gramos de estireno, 5 gramos de butil acrilato, 6,0 gramos de hidroxipropil metacrilato, 6,6 gramos de ácido metacrílico, 13 gramos de AAEM (acetoacetoxietil metacrilato) y 2,5 gramos de benzoil peróxido Aztec (75% en agua) a la mezcla a 105°C durante 2,5 horas. Después, se añadieron 0,7 gramos de t-butil peroctoato y se mantuvo durante 1,5 horas a 105°C. Después, se añadieron 0,7 gramos de t-butil peroctoato y se mantuvo durante 40 minutos. Después, se añadieron 250 gramos de monobutil éter de etilenglicol y el reactor se enfrió a 40°C. El contenido de sólidos final era del 29%.

Ejemplo 7

Preparación de copolímero de injerto

Se mezclaron 45,5 gramos del poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo preparado anteriormente con 45 gramos de monobutil éter de etilenglicol y 26,6 gramos de Primacor 5980i. La mezcla se calentó a 140°C y se mantuvo durante 1 hora. La mezcla se enfrió a 105°C. Se alimentaron 43 gramos de metil metacrilato, 12 gramos de butil acrilato, 6,6 gramos de hidroxipropil metacrilato, 6,6 gramos de ácido metacrílico, y 2,5 gramos de benzoil peróxido Aztec (75% en agua) a la mezcla a 105°C durante 2,5 horas. Después, se añadieron 0,7 gramos de t-butil peroctoato y se mantuvo durante 1,5 horas a 105°C. Después, se añadieron 0,7 gramos de t-butil peroctoato y se mantuvo durante 40 minutos. Después, se añadieron 255 gramos de monobutil éter de etilenglicol y el reactor se enfrió a 40°C. El contenido de sólidos final era del 30%.

Ejemplo 8

Preparación de copolímero de injerto

Se mezclaron 45,5 gramos del poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo preparado anteriormente con 55 gramos de monobutil éter de etilenglicol y 26,6 gramos de Nucrel 2806 (de Dupont). La mezcla se calentó a 140°C y se mantuvo durante 1 hora. La mezcla se enfrió a 105°C. Se alimentaron 43,4 gramos de estireno, 12 gramos de butil acrilato, 6,6 gramos de hidroxipropil metacrilato, 6,6 gramos de ácido metacrílico, y 2,5 gramos de benzoil peróxido Aztec (75% en agua) a la mezcla a 105°C durante 2,5 horas. Después, se añadieron 0,7 gramos de t-butil peroxoato y se mantuvo durante 1,5 horas a 105°C. Después, se añadieron 0,7 gramos de t-butil peroxoato y se mantuvo durante 40 minutos. Después, se añadieron 188 gramos de monobutil éter de etilenglicol y el reactor se enfrió a 40°C. El contenido de sólidos final era del 35%.

Ejemplo 9

Preparación de composiciones de revestimiento

Las seis composiciones de revestimiento mostradas en la Tabla 1 a continuación se formularon con diversos disolventes, reticulantes y ceras. Las películas resultantes se revistieron sobre sustratos de 211 TFS usando una varilla del número 28 que producía espesores de película de 1,0 mg/cm² (6,5 msi).

Tabla 1 (Composiciones de revestimiento)

	Ejemplo 7	Ejemplo 7	Ejemplo 4	Ejemplo 7	Ejemplo 6	Ejemplo 5
Polímero	58,8 gramos	58,73 gramos	46,1 gramos	60 gramos	45,6 gramos	44,2 gramos
Reticulante	1,6 gramos de sorbitol epoxidado Erisys GE- 60	1,67 gramos de Dynasilan Glymo	5,6 gramos del Ejemplo 2	5,6 gramos del Ejemplo 2	5, 6 gramos del Ejemplo 2	5,6 gramos del Ejemplo 2
Butil cellosolve	1,2 gramos	NA	12,6 gramos	NA	13,1 gramos	NA
EP-560 Fenólico de Cytec	2,8 gramos	2,8 gramos	2,8 gramos	2,8 gramos	2,8 gramos	2,8 gramos
Cera de carnauba	0,67 gramos	0,67 gramos	0,67 gramos	0,67 gramos	0,67 gramos	0,67 gramos

Ensayo de las películas de las composiciones de revestimiento

La resistencia a la corrosión mide la capacidad de un revestimiento de resistir el ataque por diversas disoluciones. Típicamente, la corrosión se mide por la cantidad de agua absorbida en una película revestida. Cuando la película absorbe agua, generalmente esta se enturbia o parece blanca. Las composiciones de revestimiento se evaluaron con retorta de agua desionizada (90 minutos sumergidas en agua a 121°C (250°F)). La corrosión en retorta se midió visualmente en una escala de 0-5. Una corrosión de 0 significa que no hay corrosión. Una corrosión de 5 significa que la película es completamente blanca.

La resistencia a disolvente se mide como una resistencia a disolventes, tales como metil etil cetona (MEK) o acetona. Este ensayo se realizó como se describe en la norma ASTM D 5402-93. Se presentan los números de dobles-frotados (es decir un movimiento hacia atrás y hacia adelante). Se usó MEK en los actuales ensayos.

La fabricación de copa Ericksen embutidas mide la capacidad de un sustrato revestido de retener su integridad cuando este simula el proceso de formación para producir un extremo de latas de bebida. Es una medida de la presencia de grietas o fracturas en las piezas embutidas. Se fabricaron copas embutidas de 25,4X25,4 mm (1X1 pulgadas) mediante un formador de copas Ericksen.

Se realizó el ensayo de adhesión sobre copas Ericksen embutidas para evaluar si el revestimiento se adhería a las copas. El ensayo de adhesión se realizó de acuerdo con la norma ASTM D 3359-Método de Ensayo B, usando una cinta SCOTCH 610, disponible en 3M Company de Saint Paul, Minnesota. La adhesión generalmente se clasifica en una escala de 0-5, donde una clasificación de "0" indica que no hay fallo de adhesión y una clasificación de "5" indica que la película se había separado completamente del sustrato.

Las ampollas se midieron por MEIJI Techno Microscopes y se referenciaron mediante la norma ASTM D714. Las ampollas se clasificaron en esta solicitud como ninguna, unas pocas o densas.

Algunas películas revestidas mostraron excelente flexión/adhesión, con una buena respuesta de curado para tiempos de permanencia cortos, tanto en aluminio como en 211 TFS. La retorta en agua de copas Ericksen embutidas no presentó formación de ampollas o desprendimiento de la cinta. Los resultados de ensayo se resumen en la Tabla 2 a continuación.

5 Tabla 2

	Ejemplo 7	Ejemplo 7	Ejemplo 4	Ejemplo 7	Ejemplo 6	Ejemplo 5
Resina	58,8 gramos	58,73 gramos	46,1 gramos	60 gramos	45,6 gramos	44,2 gramos
Resistencia a la corrosión (Sumergido 90 min en retorta a 121°C (250°F))	1	2	1	0	0	0
Frotados con MEK	2	10	50-100	100	100	>100
Copa Ericksen embutida	Sin grietas ni fracturas					
Adhesión	0	0	0	0	0	0
Ampollas	no	no	no	no	no	no

Ejemplo 10

Preparación de composiciones de revestimiento

10 Las seis composiciones de revestimiento mostradas en la Tabla 3 a continuación se formularon con diferentes reticulantes, como se resume en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Ensayo n°	1	2	3	4	5	6
	Ejemplo 4	Ejemplo 8	Ejemplo 4	Ejemplo 8	Ejemplo 4	Ejemplo 8
Resina	45,1 g	45,7 g	45,1 g	45,7 g	50,7 g	51,4 g
Butil cellosolve	8 g	8 g	8 g	8 g	8 g	8 g
Ejemplo 2	0	0	0	0	2,0 g	0
Ejemplo 3	0	0	0	0	0	2,4 g
EP-560 fenólico	5,8 g	5,8 g	8,3 g	8,3 g	2,8 g	2,8 g
Cera de carnauba	0,67 g					

15 Las seis composiciones de revestimiento en la Tabla 3 se revistieron sobre sustratos de 211 TFS para producir espesores de película de 1,1 a 1,2 mg/cm² (7-7,5 msi). Los paneles se fabricaron en 202 carcasas en una prensa de carcasa de expulsión uno a uno y se convirtieron en 202 extremos de bebida. Los extremos se evaluaron en varios ensayos y los resultados se resumen en la Tabla 5.

20 Se midió la corrosión en agua mediante la cantidad de agua absorbida en la película revestida cuando la película se sumergía en agua. Se midió la corrosión en vapor de agua. Las composiciones de revestimiento se evaluaron con retorta de agua desionizada (90 minutos sumergida en agua a 121°C (250°F)). Se midió la corrosión en retorta usando un instrumento Waco Enamel Rater. Los extremos de lata revestido se pusieron en el Waco Enamel Rater para ensayar la cobertura del revestimiento en latas de bebidas. Este ensayo muestra un índice de la cantidad de metal expuesto por cobertura incompleta del esmalte en un LED digital transparente, de fácil lectura. Cuando se invierte la lata, el electrodo y el extremo de la lata quedan sumergidos en el electrolito y la lectura se muestra en el

Enamel Rater.

- 5 Se usó la resistencia a cloruro de cobre para medir la capacidad del sustrato revestido después de la retorta de agua para retener su integridad según experimenta un proceso de formación para producir un extremo para latas de bebida. En este ensayo, los extremos de lata fabricados se expusieron a una disolución de cloruro de cobre. El cobre se depositará en cualquier grieta o fractura que pueda existir en el extremo. Se preparó una disolución de ensayo de sulfato de cobre con 2070 gramos de agua, 600 gramos de sulfato de cobre, 300 gramos de ácido clorhídrico y 30 gramos de Dowfax 2A1. El sulfato de cobre se disolvió en el agua destilada en un vaso de precipitados de 4000 ml, después se añadieron el ácido clorhídrico y Dowfax 2A1. El procedimiento de ensayo fue el siguiente: (1) llenar la bandeja hasta una profundidad de 12,7 mm (1/2 pulgadas) con la disolución de sulfato de cobre; (2) hacer flotar los extremos con el lado interior hacia abajo sobre la disolución; (3) ajustar el temporizador durante 30 minutos; y (4) una vez transcurridos 30 minutos, retirar los extremos y sumergir en un recipiente de agua corriente. Se midió la corrosión visualmente usando una escala de 0-5. Una corrosión de 0 significa que no había manchas de cloruro de cobre en el extremo. Una corrosión de 5 significa que la película se había manchado completamente con cloruro de cobre.
- 10
- 15 Se usó un ensayo con ácido cítrico al 2% para simular una bebida ácida. Los extremos de la lata se sumergieron en la disolución de ácido cítrico al 2% durante 60 minutos a 121°C (250°F). Los resultados de ensayo se resumen en la Tabla 4. La corrosión en retorta y la adhesión se midieron de la misma manera que en los ejemplos anteriores.

Tabla 4

	1	2	3	4	5	6
Retorta a 121°C (250°F) con vapor de agua (Enamel Rater)	17,9	6,1	73,37	10,23	0,8	3,67
Retorta de agua, sumergido 90 min a 121°C (250°F) (Enamel Rater)	6,3	6,1	43,10	5,2	2,6	4,23
Resistencia a la corrosión por exposición del metal a sulfato de cobre 30 minutos						
Pared del panel	1	0	0	0	0	0
Remache	< 1	< 1	1	< 1	0	0
Puntuación	< 1	< 1	< 1	0	0	0
ácido cítrico al 2% 60 min a 121°C (250°F)						
Corrosión	1	1	1	0	0	0
Ampollas	No	No	No	No	No	No
Adhesión	< 1	0	3	2	0	0

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento curable preparada por un método que comprende:
 - a) hacer reaccionar un aceite vegetal epoxidado con un material con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido y un disolvente para formar un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo;
 - 5 b) mezclar el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un copolímero de poliolefina funcional para formar una mezcla;
 - c) hacer reaccionar la mezcla con un componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar un copolímero de injerto; y
 - d) mezclar el copolímero de injerto con un reticulante para formar la composición de revestimiento curable.
- 10 2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el aceite vegetal epoxidado se deriva de un glicérido de ácido graso insaturado.
3. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el material con funcionalidad hidroxilo comprende propilenglicol, 1,3-propano diol, etilenglicol, neopentil glicol, trimetilol propano, dietilenglicol, un poliéter glicol, alcohol bencílico, 2-etil hexanol, un poliéster, un policarbonato, una poliolefina con funcionalidad hidroxilo, o una mezcla de los mismos.
- 15 4. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el material con funcionalidad hidroxilo está presente en una cantidad de 1 a 95 partes del aceite vegetal epoxidado.
5. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde la razón en peso del poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo al copolímero de poliolefina funcional es de 80:20 a 20:80 basada en los sólidos totales.
- 20 6. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el catalizador ácido comprende un ácido fuerte tal como un ácido sulfónico, un ácido triflico, una sal triflato de un metal del Grupo IIA, IIB, IIIA, IIIB o VIIIA de la Tabla Periódica de los Elementos (según la convención de la IUPAC de 1970), una mezcla de dichas sales triflato, o una combinación de los mismos.
7. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde la razón en peso del componente de monómero etilénicamente insaturado al poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo a copolímero de poliolefina funcional es de 10:60:30 a 80:10:10.
- 25 8. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo y el copolímero de poliolefina funcional reaccionan con polibutadieno epoxidado.
9. La composición de revestimiento de la reivindicación 8, en donde la razón en peso del poliol de aceite al copolímero de poliolefina funcional al polibutadieno epoxidado es de 50:40:10 a 89:10:1.
- 30 10. La composición de revestimiento de la reivindicación 8, en donde la razón en peso del componente de monómero etilénicamente insaturado al poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo al copolímero de poliolefina funcional al polibutadieno epoxidado es de 70:19:10:1 a 20:40:30:10.
11. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el componente de monómero etilénicamente insaturado comprende butil acrilato, metil metacrilato, estireno, bencil metacrilato, hidroxí propil metacrilato, hidroxí etil acrilato, glicidil metacrilato, ácido acrílico, ácido metacrílico, acetoacetoxi etil metacrilato, un fosfato éster monometacrilato, o una mezcla de los mismos.
- 35 12. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el iniciador comprende t-butil peroxi benzoato, t-butil peroctoato, dibenzoil peróxido, 1,1,3,3-tetrametilbutil-peroxi-2- etilhexanoato, o una mezcla de los mismos.
- 40 13. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el iniciador está presente en una cantidad de 0,1 a 15% en peso del componente de monómero etilénicamente insaturado.
14. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el disolvente comprende hasta 90% basado en el peso total de la mezcla de reacción.
- 45 15. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el reticulante comprende fenol-formaldehído, melamina formaldehído, urea formaldehído, benzoguanamina formaldehído, un isocianato, un isocianato bloqueado, epóxidos libres de bisfenol-A, un reticulante fenólico, un copolímero de glicidil (met)acrilato, sorbitol epoxidado, benzoguanamina, glicolurilo, o una mezcla de los mismos.
16. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el copolímero de poliolefina funcional comprende ácido polietilen metacrílico, ácido polietilen acrílico, un copolímero de etileno y anhídrido maleico, copolímeros de propileno y anhídrido maleico, o una combinación de los mismos.
- 50 17. Un método de revestimiento de un sustrato que comprende:

- a) hacer reaccionar un aceite vegetal epoxidado con un material con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido y un disolvente para formar un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo;
 - b) mezclar el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un copolímero de poliolefina funcional para formar una mezcla;
 - 5 c) hacer reaccionar la mezcla con un componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar un copolímero de injerto;
 - d) mezclar el copolímero de injerto con un reticulante para formar una composición de revestimiento curable; y
 - e) aplicar la composición de revestimiento al sustrato.
- 10 18. El método de la reivindicación 17, en donde el copolímero de poliolefina funcional comprende ácido polietilén metacrílico, ácido polietilén acrílico, un copolímero de etileno y anhídrido maleico, copolímeros de propileno y anhídrido maleico, o una combinación de los mismos.
19. El método de la reivindicación 17, en donde la composición de revestimiento aplicada se cura térmicamente a temperaturas en el intervalo de 200°C a 250°C.
20. Un sustrato revestido con la composición de revestimiento de la reivindicación 1.
- 15 21. Un sustrato revestido por el método de una cualquiera de las reivindicaciones 17-19.