(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 627 213**

(51) Int. CI.:

C09D 151/00 (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C09D 133/06 (2006.01)
B65D 25/14 (2006.01)
C08F 6/14 (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01)
C09D 133/04 (2006.01)
C09D 5/20 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.12.2011 PCT/EP2011/074118**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2012 WO12089747**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2011 E 11808224 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2658933**

(54) Título: **Emulsiones de látex y composiciones de revestimiento formadas a partir de emulsiones de látex**

(30) Prioridad:

29.12.2010 US 201061427972 P
10.02.2011 EP 11154059

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.07.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

LI, CATHY;
WEIDENDORF, TIFFANY;
MEMMER, TIMOTHY I. y
BODE, DANIEL

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Emulsiones de látex y composiciones de revestimiento formadas a partir de emulsiones de látex

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a emulsiones de látex, a composiciones de revestimiento formadas a partir de emulsiones de látex, y a procedimientos para revestir sustratos con las composiciones de revestimiento.

2. Descripción de la técnica relacionada

Se han usado composiciones de revestimiento formadas de resinas epoxídicas para revestir embalajes y envases para alimentos y bebidas. Aunque el peso de la evidencia científica, como es interpretado por las principales agencias reguladoras mundiales en materia de seguridad alimentaria en los Estados Unidos, Canadá, Europa y Japón, muestra que los niveles de bisfenol A a los que están expuestos los consumidores con los actuales revestimientos a base de epoxi comerciales son seguros, algunos consumidores y propietarios de marcas continúan expresando preocupación, y es deseable un revestimiento que no contenga bisfenol A o cualquier otro disrruptor endocrino.

La publicación internacional número WO 2008/036629 describe una composición de revestimiento para envases de alimentos y bebidas compuesta de una resina de poliéster-acrilato injertada que está reticulada con un agente de reticulación fenólico y catalizada por un catalizador que contiene titanio o que contiene circonio.

La publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos número 2005/0196629 también describe una composición de revestimiento para envases de alimentos y bebidas compuesta de una resina de poliéster-acrilato injertada que está reticulada con un agente de reticulación fenólico.

La publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos número 2006/0100366 usa un polímero acrílico como dispersante para la polimerización de látex combinando un componente monómero etilénicamente insaturado con una dispersión de una sal de un polímero con funcionalidad ácido o anhídrido y una amina para formar una emulsión.

La publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos número 2007/0117928 y la patente de Estados Unidos número 7.189.787 describen la formación de una dispersión que es el producto de reacción de una amina terciaria con un polímero con funcionalidad ácido y un polímero con funcionalidad glicidilo.

La publicación internacional número WO 2007/123659 describe una composición de revestimiento formada reticulando un polímero acrílico que tiene un peso molecular mayor que 41.000 y un índice de ácido menor que 30 mg KOH/g.

La publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos número 2007/0281179 describe una composición de revestimiento que tiene un poliéster que es el producto de reacción de un poliol y un bis-epoxi que reacciona con un ácido y/o éster carboxílico mono- y/o di-fenólico.

Los látex elaborados por polimerización en emulsión no han conseguido el comportamiento de revestimientos a base de epoxi y no se han usado con éxito comercialmente en composiciones de revestimiento para alimentos y bebidas. Algunos inconvenientes han sido la aceptación del sabor en cerveza y el blanqueamiento en bebidas pasteurizadas o esterilizadas en autoclave difíciles de retener. Polímeros en emulsión de látex típicos usan sales de sodio como tampones y estabilizadores, y/o tensioactivos no iónicos que también imparten un grado no aceptable de sensibilidad al agua (blanqueamiento).

Existe la necesidad de producir composiciones de revestimiento que no contengan bisfenol A, o que estén esencialmente exentas de bisfenol A. Las emulsiones de látex de la invención pueden usarse en la preparación de composiciones de revestimiento adecuadas, entre otros, como revestimientos de embalaje para recipientes y envases para alimentos y bebidas, incluyendo tapas de apertura fácil externo/interno para cerveza y bebidas. Las tapas de apertura fácil para latas de cerveza y bebidas se fabrican típicamente revistiendo primero una hoja plana de un sustrato metálico, calentando el sustrato revestido y luego troquelando o conformando el sustrato revestido en la forma deseada. Los revestimientos para tapas de latas de cerveza y bebidas pueden aplicarse en pesos de película de aproximadamente 0,155 mg/cm^2 (1 miligramo por pulgada cuadrada) a aproximadamente 2,326 mg/cm^2 (15 miligramos por pulgada cuadrada) en una línea de revestimiento de bobina de alta velocidad. Las líneas de revestimiento de bobina de alta velocidad requieren un material de revestimiento que seque y cure en unos pocos segundos ya que este se calienta muy rápidamente hasta una temperatura de metal máxima que puede variar de aproximadamente 200 a aproximadamente 300°C.

Compendio de la invención

La presente invención proporciona una alternativa a las resinas epoxídicas que permite un curado exento de

formaldehído, resistencia al blanqueamiento, capacidad para tratar en autoclave y que puede soportar bebidas difíciles de retener. Las composiciones de revestimiento de la invención pueden prepararse con un proceso sencillo, que no requiere varios polímeros o etapas de procesado para conseguir el efecto deseado.

La presente invención incluye métodos para preparar emulsiones de látex compuestos. En algunas formas de realización de la invención, se prepara una emulsión de látex compuesto mediante un método que comprende las etapas de polimerizar al menos un componente monómero etilénicamente insaturado, un estabilizador que comprende un ácido fuerte y un iniciador en un vehículo para formar una emulsión, y polimerizar la emulsión con al menos un componente monómero etilénicamente insaturado diferente para preparar la emulsión de látex compuesto, en la que la emulsión de látex compuesto comprende un núcleo y una envuelta, y en la que el núcleo tiene menos monómeros funcionales que la envuelta. En algunas formas de realización de la invención, se prepara una emulsión de látex compuesto mediante un método que comprende las etapas de polimerizar al menos un componente monómero etilénicamente insaturado, un estabilizador que comprende un ácido fuerte y un iniciador en un vehículo para formar una emulsión, y polimerizar la emulsión con al menos un componente monómero etilénicamente insaturado diferente para preparar una emulsión de látex compuesto, donde la emulsión de látex compuesto tiene un tamaño de partículas mayor que aproximadamente 300 nm.

En algunas formas de realización de la invención, se usa una emulsión de látex compuesto en la formación de una composición de revestimiento para embalaje y envases de alimentos y bebidas. Las composiciones de revestimiento pueden prepararse por un método que comprende las etapas de preparar una emulsión de látex compuesto mediante un método que comprende las etapas de polimerizar al menos un componente monómero etilénicamente insaturado, un estabilizador que comprende un ácido fuerte y un iniciador en un vehículo para formar una emulsión, polimerizar la emulsión con al menos un componente monómero etilénicamente insaturado diferente para preparar la emulsión de látex compuesto, y hacer reaccionar la emulsión de látex compuesto con un neutralizador para formar la composición de revestimiento. En algunas formas de realización, está presente un estabilizador en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5,0% en peso de sólidos poliméricos. Las composiciones de revestimiento pueden exhibir nulo o mínimo blanqueamiento, nula o mínima captación, adhesión comercialmente aceptable y pueden usarse para proporcionar suficiente revestimiento, adhesión y flexibilidad durante la fabricación de tapas de apertura fácil de cerveza y bebidas.

En algunas formas de realización de la invención, se describe un método de revestimiento de un sustrato que comprende las etapas de preparar una emulsión de látex compuesto mediante un método que comprende las etapas de polimerizar al menos un componente monómero etilénicamente insaturado, un estabilizador que comprende un ácido fuerte y un iniciador en un vehículo para formar una emulsión, polimerizar la emulsión con al menos un componente monómero etilénicamente insaturado diferente para preparar la emulsión de látex compuesto, hacer reaccionar la emulsión de látex compuesto con un neutralizador para formar una composición de revestimiento, y aplicar la composición de revestimiento al sustrato. En algunas formas de realización, está presente un estabilizador en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5,0% en peso de sólidos poliméricos. En algunas formas de realización, el sustrato es una lata o envase.

También se describen sustratos revestidos con las composiciones de revestimiento de la invención. En algunas formas de realización, el sustrato es una lata o envase.

Descripción detallada de la invención

La presente invención incluye sustratos revestidos al menos en parte con una composición de revestimiento de la invención y métodos para revestir los sustratos. El término “sustrato” tal como se usa en la presente memoria incluye, sin limitación, latas, latas de metal (tal como de aluminio), tapas de apertura fácil para cerveza y bebidas, recipientes, envases, receptáculos, o cualquier porción de la misma usada para contener, tocar o estar en contacto con cualquier tipo de alimento o bebida. Además, el término “sustrato”, “lata(s) de alimento”, “recipientes de alimento”, y similares incluye, por ejemplo sin limitación, “tapas de latas”, que pueden troquelarse a partir del material de la tapa de lata y usarse en el envasado de bebidas.

La presente invención incluye métodos para preparar una emulsión de látex compuesto polimerizando al menos un componente monómero etilénicamente insaturado, un estabilizador que comprende un ácido fuerte y un iniciador en un vehículo para formar una emulsión, y polimerizar la emulsión con al menos un componente monómero etilénicamente insaturado diferente para preparar la emulsión de látex compuesto, en la que la emulsión de látex compuesto comprende un núcleo y una envuelta, y en la que el núcleo tiene menos monómeros funcionales que la envuelta. En algunas formas de realización de la invención, se prepara una emulsión de látex compuesto mediante un método que comprende las etapas de polimerizar al menos un componente monómero etilénicamente insaturado, un estabilizador que comprende un ácido fuerte y un iniciador en un vehículo para formar una emulsión, y polimerizar la emulsión con al menos un componente monómero etilénicamente insaturado diferente para preparar la emulsión de látex compuesto, donde la emulsión de látex compuesto tiene un tamaño de partículas mayor que aproximadamente 300 nm. En algunas formas de realización, está presente un estabilizador en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5,0% en peso de sólidos poliméricos. En algunas formas de realización, la emulsión de látex compuesto se hace reaccionar con un neutralizador para formar una composición de revestimiento para embalaje y envases de alimentos y bebidas.

Las emulsiones de látex compuesto de la presente invención pueden comprender una estructura de partículas de látex relativamente homogénea y/o una estructura de partículas de látex no homogénea. La estructura de partículas de látex compuesto puede controlarse por los procesos de polimerización, incluyendo, a modo de ejemplo no limitante, un proceso de polimerización en varias etapas. Tales estructuras de partículas se preparan normalmente por una serie de secuencias de polimerización en emulsión consecutivas con diferentes tipos de monómero, donde el monómero de la segunda etapa se polimeriza en presencia de partículas de látex iniciadoras. En algunas formas de realización, el tamaño de partículas de látex tiene una fuerte influencia en las propiedades de la película. Por ejemplo sin limitación, látex con elevado tamaño de partículas (mayores que aproximadamente 300 nm) pueden proporcionar buena resistencia a la formación de ampollas en el horno a altos pesos de película (mayores que aproximadamente 1,085 mg/cm^2 (7 miligramos por pulgada cuadrada) a tiempos de formación de película cortos, tales como cuando se usan los látex como composiciones de revestimiento para aplicaciones de tapas de bebidas con un tiempo de curado menor que aproximadamente 10 segundos. Látex de elevado tamaño de partículas pueden sintetizarse usando tensioactivos de concentración micelar crítica alta (tal como, sin limitación, Aerosol MA-80-I, Bisomer PEM6 LD y combinaciones de los mismos) en la etapa de iniciación. El contenido en sólidos de los látex de elevado tamaño de partículas puede ser alto en algunas formas de realización debido a que la distancia entre las partículas generalmente aumenta cuando aumenta el tamaño de partículas, así puede conseguirse un elevado contenido en sólidos (mayor que aproximadamente 50%). El elevado contenido en sólidos es útil para aplicaciones de tapas de apertura fácil. En algunas formas de realización, la composición de revestimiento tiene un contenido de gel mayor que aproximadamente 35.

Las estructuras de partículas de látex compuesto de la invención permite la incorporación de menores niveles de monómeros ácidos que contribuyen a una mejor resistencia al blanqueamiento y adhesión aceptable sobre el sustrato. Menores niveles de monómeros ácidos, tales como cantidades de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10%, o aproximadamente 1,2% a aproximadamente 5%, pueden contribuir a la reología a mayores aplicaciones de sólidos para revestimiento con rodillo inverso sobre una bobina. En algunas formas de realización, las partículas de látex compuesto comprenden partículas de látex de núcleo-envuelta. Los núcleos de las partículas de látex compuesto pueden tener hasta aproximadamente 3,0% de un monómero, tal como sin limitación, un monómero con grupo hidroxilo, un monómero carboxílico o una combinación de los mismos, mientras que las envueltas de las partículas de látex pueden tener hasta aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% de un monómero, tal como sin limitación, un monómero de grupo hidroxilo, un monómero carboxílico o una combinación de los mismos. Un número incrementado de grupos funcionales en el núcleo y una funcionalidad incrementada en la envuelta puede contribuir a una mejor humectación y adhesión sobre el sustrato. Un número reducido de grupos funcionales en el núcleo puede proporcionar buena resistencia al blanqueamiento por agua. Un contenido elevado de monómeros funcionales en el componente monómero etilénicamente insaturado, tal como, sin limitación, (met)acrilato de hidroxipropilo, ácido (met)acrílico o una combinación de los mismos, puede producir una emulsión de látex compuesto que tenga baja resistencia al blanqueamiento por agua después de un secado muy corto (solo aproximadamente 9 segundos).

Las emulsiones de látex compuesto usadas en la presente invención se preparan en algunas formas de realización por técnicas conocidas en la técnica, tales como sin limitación, polimerización en suspensión, polimerización interfacial y polimerización en emulsión. Las técnicas de polimerización en emulsión para preparar emulsiones de látex a partir de componentes monómero etilénicamente insaturados son bien conocidas en la técnica de polímeros, y puede usarse cualquier técnica de emulsión de látex convencional, tal como, a modo de ejemplo no limitante, procesos discontinuos de lote único o múltiple, y procesos continuos. En algunas formas de realización, se prepara un componente monómero etilénicamente insaturado (que puede incluir y/o funcionar como un agente de reticulación) y se añade en diferentes etapas al recipiente de polimerización. El orden de adición de monómeros (tal como monómeros de hidroxilo y ácido) puede ser en el orden del más hidrófobo al más hidrófilo, que puede ayudar a aumentar la resistencia al autoclave, estabilizar las partículas de látex y proporcionar buena humectación y adhesión sobre sustratos revestidos. El componente monómero etilénicamente insaturado que puede incluir y/o funcionar como un agente de reticulación (tal como metacrilato de glicidilo, dimetacrilato de glicerol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol o una combinación de los mismos) puede añadirse en el orden del menos reticulado al más reticulado con el fin de aumentar las propiedades mecánicas de la película y la resistencia a la abrasión. La composición del componente monómero etilénicamente insaturado en el recipiente de polimerización puede variarse durante el curso de la polimerización, tal como, a modo de ejemplo no limitante, alterando la composición del componente monómero etilénicamente insaturado que está siendo alimentado al recipiente. Pueden usarse tanto técnicas de polimerización en una o en varias etapas. En algunas formas de realización, las emulsiones de látex compuesto se preparan usando una emulsión de polímero iniciadora para controlar el número y tamaño de partículas producidas por la polimerización en emulsión. El tamaño de partículas de las partículas de polímero de emulsión de látex compuesto se controlado en algunas formas de realización ajustando la carga de tensioactivo inicial.

Hay al menos tres modos diferentes de reticular la emulsión de látex compuesto con el fin de elevar el peso molecular. En una forma de realización, la emulsión de látex compuesto puede reticularse por al menos un componente monómero etilénicamente insaturado tal como di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de etilglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de glicerol, o una combinación de los mismos. En otra forma de realización, si la emulsión de látex compuesto tiene grupos funcionales, tales como ácido metacrílico, la emulsión de látex compuesto puede reticularse por grupos glicidilo,

tales como, sin limitación, metacrilato de glicidilo. En una tercera forma de realización, si la emulsión de látex compuesto tiene monómeros con grupo funcional hidroxilo, tales como, sin limitación, metacrilato de hidroxipropilo, la emulsión de látex compuesto puede reticularse con una resina fenólica para conseguir propiedades físicas adecuadas del revestimiento curado sobre el sustrato. Agentes de reticulación adecuados pueden incluir, aunque sin estar limitados a los mismos, urea-formaldehído, fenol-formaldehído, benzoguanamina formaldehído, resinas fenólicas y combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización de la invención, el componente monómero etilénicamente insaturado puede incluir y/o funcionar como agente de reticulación. Además, el agente de reticulación puede añadirse como un componente separado del componente monómero etilénicamente insaturado. En algunas formas de realización, la cantidad del agente de reticulación es aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30% en peso basado en el contenido en sólidos del polímero. El agente de reticulación puede ayudar a mejorar la resistencia química y/o resistencia al blanqueamiento por agua. Sin embargo, si la cantidad de agente de reticulación es demasiado elevada, la película puede perder flexibilidad.

Las estructuras de partículas de emulsión de látex compuesto pueden controlarse por procesos de polimerización. Las partículas de emulsión de látex compuesto pueden prepararse por una serie de secuencias de polimerización en emulsión consecutivas con diferentes tipos de monómero, donde el monómero de la segunda (tercera, etc.) etapas se polimeriza en presencia de partículas de látex iniciadoras. Estas partículas iniciadoras pueden prepararse en una etapa separada o formarse *in situ* durante la polimerización en emulsión. A las emulsiones de látex resultantes puede hacerse referencia como emulsiones de látex compuesto, que implica una estructura de partículas con un polímero polimerizado inicialmente localizado en el núcleo de la partícula, y los polímeros formados después que están incorporados en la envuelta.

La formación de una emulsión de látex compuesto puede cumplir una diversidad de requerimientos moleculares, funcionales y coloidales. Por ejemplo, los polímeros en el núcleo pueden tener menos monómeros funcionales, tal como, sin limitación, monómeros con grupo hidroxilo, monómeros con ácido carboxílico y combinaciones de los mismos. Los monómeros con grupo hidroxilo y monómeros carboxílicos pueden incorporarse en la envuelta para ayudar a proporcionar buena humectación, adhesión adecuada sobre un sustrato y ayudar a estabilizar los lubricantes. En algunas formas de realización, un polímero duro está presente en el núcleo y un polímero blando está presente en la envuelta, lo cual puede ayudar a reducir la temperatura mínima de formación de película. El tamaño de partículas de la emulsión de látex compuesto también puede tener una influencia sobre las propiedades de la película. A modo de ejemplo no limitante, emulsiones de látex compuesto de elevado tamaño de partículas (mayores que aproximadamente 300 nm) pueden proporcionar buena resistencia a la formación de ampollas en el horno a altos pesos de película (mayores que aproximadamente 1,085 mg/cm^2 (7 miligramos por pulgada cuadrada)) a tiempos de formación de película cortos. Las emulsiones de látex compuesto de elevado tamaño de partículas pueden sintetizarse usando tensioactivos de concentración micelar crítica alta (tal como, sin limitación, Aerosol MA-80-I de Cytec, Bisomer PEM6 LD de Cognis, y combinaciones de los mismos). En algunas formas de realización, se usa Aerosol MA-80-I en la etapa de iniciación para ayudar a prevenir la mala resistencia al blanqueamiento por agua. El contenido en sólidos de emulsiones de látex compuesto de elevado tamaño de partículas puede ser alto debido a que la distancia entre las partículas aumenta cuando aumenta el tamaño de partículas, así el contenido en sólidos alcanzable aumenta. Un elevado contenido en sólidos puede ser deseable para aplicaciones de tapas de apertura fácil para conseguir un elevado peso de película.

El componente monómero etilénicamente insaturado puede estar compuesto de un monómero único o de una mezcla de monómeros en diversas formas de realización de la invención. Cuando la emulsión se polimeriza con al menos un componente monómero etilénicamente insaturado diferente para preparar la emulsión de látex compuesto, el al menos un componente monómero etilénicamente insaturado puede ser también un monómero o mezcla de monómeros. En algunas formas de realización, el componente monómero etilénicamente insaturado puede incluir y/o funcionar como el agente de reticulación. En algunas formas de realización, el componente monómero etilénicamente insaturado y/o componente monómero etilénicamente insaturado diferente está presente en una cantidad de aproximadamente 2% a aproximadamente 60% basado en la mezcla total. El componente monómero etilénicamente insaturado y el componente monómero etilénicamente insaturado diferente puede incluir, sin limitación, uno o más monómeros vinílicos, monómeros acrílicos, monómeros alílicos, monómeros de acrilamida, vinil ésteres incluyendo, sin limitación, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butiratos de vinilo, benzoatos de vinilo, acetatos de vinil isopropilo, y vinil ésteres similares, haluros de vinilo incluyendo, sin limitación, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo y cloruro de vinilideno, compuestos hidrocarbonatos aromáticos de vinilo incluyendo, sin limitación, estireno, metil estirenos y alquil inferior estirenos similares, cloroestireno, vinil tolueno, vinil naftaleno, monómeros hidrocarbonados de vinilo alifáticos incluyendo, sin limitación, alfa olefinas tales como, por ejemplo sin limitación, etileno, propileno, isobutileno y ciclohexeno, así como dienos conjugados tales como por ejemplo, sin limitación, 1,3-butadieno, metil-2-butadieno, 1,3-piperileno, 2,3-dimetil butadieno, isopreno, ciclohexano, ciclopentadieno, diciclopentadieno, así como combinaciones de los mismos. Vinil alquil éteres pueden incluir, sin limitación, metil vinil éter, isopropil vinil éter, n-butil vinil éter, isobutil vinil éter, y combinaciones de los mismos. Monómeros acrílicos pueden incluir sin limitación, monómeros tales como, a modo de ejemplo no limitante, alquil ésteres inferiores de ácido acrílico o metacrílico que tienen una porción éster distinta de metilo o etilo que contienen aproximadamente 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono, así como derivados aromáticos de ácido acrílico y metacrílico. Monómeros acrílicos pueden incluir, a modo de ejemplo no limitante, acrilato y metacrilato de butilo, acrilato y metacrilato de propilo, acrilato y metacrilato de 2-etil hexilo, acrilato y metacrilato de ciclohexilo, acrilato y metacrilato

de decilo, acrilato y metacrilato de isodecilo, acrilato y metacrilato de bencilo, diversos glicidil ésteres que reaccionan con ácidos acrílicos y metacrílicos, acrilatos y metacrilatos de hidroxil alquilo tales como, sin limitación, acrilatos y metacrilatos de hidroxietilo e hidroxipropilo, y acrilatos y metacrilatos de amino, así como combinaciones de los mismos.

En algunas formas de realización, el componente monómero etilénicamente insaturado y/o el componente monómero etilénicamente insaturado diferente incluyen al menos un componente monómero multi-etilénicamente insaturado efectivo para elevar el peso molecular y/o ayudar a reticular el polímero. Ejemplos no limitantes de componentes monómero multi-etilénicamente insaturados incluyen (met)acrilato de alilo, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, (met)acrilato de 1,3-butilenglicol, di(met)acrilato de polialquilenglicol, ftalato de dialilo, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, divinilbenceno, diviniltolueno, trivinilbenceno, divinilnaftaleno, y combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, el componente monómero multi-etilénicamente insaturado está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5%.

En algunas formas de realización de la invención, componente monómero etilénicamente insaturado y/o el componente monómero etilénicamente insaturado diferente se mezclan con un estabilizador que comprende un ácido fuerte en un vehículo para formar una emulsión de monómero. Opcionalmente, está presente una base en la mezcla. En algunas formas de realización, el estabilizador está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1% a 5,0% en peso de sólidos poliméricos.

Ejemplos no limitantes de estabilizadores incluyen ácidos fuertes, tales como, sin limitación, ácido dodecilbencenosulfónico, ácido dinonilnaftalenosulfónico, ácido dinonilnaftilenodisulfónico, ácido bis(2-etilhexil)sulfosuccínico y similares, incluyendo combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, un ácido fuerte es un ácido con una constante de disociación en solución acuosa, pK, menor que aproximadamente 4. En algunas formas de realización, el ácido fuerte tiene un hidrófobo unido al ácido. En algunas formas de realización, el ácido fuerte tiene al menos aproximadamente seis átomos de carbono.

Ejemplos no limitantes de una base incluyen amoníaco, dimetiletanolamina, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol y combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, la base está presente en una cantidad de aproximadamente 50% a 100% en moles referido a moles de estabilizador.

En algunas formas de realización, el vehículo incluye, sin limitación, agua, un codisolvente soluble en agua, o una combinación de los mismos. En algunas formas de realización el vehículo está presente en una cantidad de aproximadamente 50 a aproximadamente 90% de la emulsión de látex total.

En algunas formas de realización, la emulsión de monómero se hace reaccionar con uno o más iniciadores. El iniciador puede incluir, a modo de ejemplo no limitante, un iniciador que se descomponga térmicamente a la temperatura de polimerización para generar radicales libres. Ejemplos de iniciadores incluyen, sin limitación, tanto especies solubles en agua como insolubles en agua, así como combinaciones de las mismas. Ejemplos de iniciadores generadores de radicales libres incluyen, a modo de ejemplo no limitante, persulfatos, tales como sin limitación, persulfato de amonio o de metales alcalinos (potasio, sodio o litio), compuestos azoicos tales como sin limitación, 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 1-t-butil-azocianociclohexano), hidroperóxidos tales como sin limitación, hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno, peróxidos tales como sin limitación, peróxido de benzoilo, peróxido de caprililo, peróxido de di-t-butilo, 3,3'-di(t-butilperoxi)butirato de etilo, 3,3'-di(t-amilperoxi) butirato de etilo, t-amilperoxi-2-etil hexanoato y t-butilperoxi pivilato, perésteres tales como sin limitación, peracetato de t-butilo, perftalato de t-butilo y perbenzoato de t-butilo, percarbonatos tales como sin limitación, dicarbonato de di(1-ciano-1-metiletil)peroxi, perfosfatos, y similares, así como mezclas de los mismos.

En algunas formas de realización, el iniciador se usa solo o como el componente oxidante de un sistema redox, que puede incluir, sin limitación, un componente reductor tal como, a modo de ejemplo no limitante, ácido ascórbico, ácido maleico, ácido glicólico, ácido oxálico, ácido láctico, ácido tioglicólico o un sulfito de metal alcalino, tal como sin limitación, un hidrosulfito, hiposulfito o metabisulfito, tal como sin limitación, hidrosulfito de sodio, hiposulfito de potasio y metabisulfito de potasio, o formaldehído sulfoxilato de sodio, así como combinaciones de los mismos. Al componente reductor puede hacerse referencia como un acelerador o un activador de catalizador.

El iniciador y acelerador, al que puede hacerse referencia como un sistema iniciador, puede usarse en algunas formas de realización en proporciones de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 5% basado en el peso del componente monómero etilénicamente insaturado a copolimerizar. Promotores tales como sin limitación, sales cloruro y sulfato de cobalto, hierro, níquel o cobre se emplean opcionalmente en cantidades de aproximadamente 2 a aproximadamente 200 ppm en algunas formas de realización. Ejemplos no limitantes de sistemas de catalizador redox incluyen, sin limitación, hidroperóxido de terc-butilo/formaldehído sulfoxilato de sodio/Fe(II), persulfato de amonio/bisulfito de sodio/hidrosulfito de sodio/Fe(II) y combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, la temperatura de polimerización varía de aproximadamente temperatura ambiente a aproximadamente 90°C, y la temperatura puede optimizarse para el sistema iniciador empleado, como es convencional.

En algunas formas de realización de la invención, puede limitarse la agregación de partículas de látex polimérico

incluyendo un tensioactivo estabilizador durante la polimerización. Por ejemplo, sin limitación, las partículas de látex creciente pueden estabilizarse durante la polimerización en emulsión por uno o más tensioactivos tales como, sin limitación, ácido dodecilbenceno sulfónico, un tensioactivo aniónico o no iónico, o una combinaciones de los mismos. Otros tipos de agentes estabilizadores pueden usarse en algunas formas de realización, tales como, sin limitación, coloides protectores. Hablando de forma general, tensioactivos aniónicos convencionales con metal, tensioactivos no iónicos que contienen cadenas de polietileno y otros coloides protectores tienden a impartir sensibilidad al agua a las películas resultantes. En algunas formas de realización de la invención, es deseable minimizar o evitar el uso de estos tensioactivos aniónicos o no iónicos convencionales. En algunas formas de realización, el tensioactivo estabilizador se emplea durante la polimerización con iniciación.

En algunas formas de realización de la invención se usan agentes de transferencia de cadena para ayudar a controlar el peso molecular de la emulsión de látex. Ejemplos no limitantes de agentes de transferencia de cadena incluyen mercaptanos, polimercaptanos, compuestos polihalogenados, alquilmercaptanos tales como, sin limitación, etil mercaptano, n-propil mercaptano, n-butil mercaptano, isobutil mercaptano, t-butil mercaptano, n-amil mercaptano, isoamil mercaptano, t-amil mercaptano, n-hexil mercaptano, ciclohexil mercaptano, n-octil mercaptano, n-decil mercaptano, n-dodecil mercaptano, ácidos mercapto carboxílicos y sus ésteres, tales como, sin limitación, mercaptopropionato de metilo y ácido 3-mercaptopropiónico, alcoholes tales como, sin limitación, isopropanol, isobutanol, alcohol laurílico y alcohol t-octílico, compuestos halogenados tales como, sin limitación, tetracloruro de carbono, tetracloroetileno, tricloro-bromoetano y combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, se usa hasta aproximadamente 10% en peso de un agente de transferencia de cadena, basado en el peso de mezcla de componente monómero etilénicamente insaturado. El peso molecular de la emulsión de látex compuesto puede controlarse en algunas formas de realización controlando la proporción de iniciador a componente monómero etilénicamente insaturado.

En algunas formas de realización, el sistema iniciador y/o agente de transferencia de cadena se disuelve o dispersa en medios fluidos separados o en el mismo medio fluido, y luego se añade gradualmente al recipiente de polimerización. En algunas formas de realización, el componente monómero etilénicamente insaturado (bien puro o disuelto o dispersado en un medio fluido) se añade simultáneamente con el catalizador y/o el agente de transferencia de cadena. El catalizador puede añadirse a la mezcla de polimerización para “localizar” el monómero residual después de que la polimerización se ha completado sustancialmente para polimerizar el monómero residual.

En algunas formas de realización, se añade a la emulsión de monómero una mezcla de monómero adicional de un componente monómero etilénicamente insaturado y un estabilizador. Opcionalmente, está presente una base en la mezcla de monómero adicional. La mezcla de monómero adicional puede añadirse a la emulsión de monómero en algunas formas de realización antes de la adición del iniciador, después de la adición del iniciador o antes y después de la adición del iniciador. Las composiciones de componente monómero etilénicamente insaturado, estabilizador y base en la mezcla de monómero adicional pueden ser las mismas o diferentes de las composiciones de estos componentes en la emulsión de monómero

La emulsión de látex compuesto se hace reaccionar con un neutralizador en algunas formas de realización de la invención para formar una composición de revestimiento. En algunas formas de realización, la reacción se produce en presencia de un disolvente y un agente de reticulación fenólico, tal como, sin limitación, 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 Ruters, o una combinaciones de los mismos. Disolventes pueden incluir, sin limitación, xileno, benceno, etilbenceno, tolueno, alcoxi alcanoles, metanol, etanol, propanol, butanol, alquil ésteres de etileno, alquil éteres de propilenglicol, monobutil éter de etilenglicol, etil éter de etilenglicol, monobutil éter de dietilenglicol, una cetona, un disolvente aromático, un disolvente éster, un disolvente con funcionalidad hidroxilo, y combinaciones de los mismos. La cantidad de disolvente en la composición de revestimiento puede ser hasta aproximadamente 90% en peso de los sólidos poliméricos, o de aproximadamente 20% a aproximadamente 45% en peso de la composición de revestimiento líquido. Si está presente agua, la cantidad de agua en la composición de revestimiento puede variar de aproximadamente 20% a aproximadamente 50%.

En algunas formas de realización, el neutralizador incluye, sin limitación, amoníaco, una amina terciaria, tal como, a modo de ejemplo no limitante, dimetiletanolamina, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, tributilamina, o una combinaciones de las mismas. Por ejemplo, sin limitación, el neutralizador puede emplearse en una cantidad de hasta aproximadamente 100% basado en la cantidad de ácido a neutralizar en el sistema.

La temperatura de transición vítrea (Tg) de la composición puede depender de la composición de monómero total y puede contribuir a la resistencia al blanqueamiento, pérdida de brillo del lubricante y resistencia a la abrasión. Por ejemplo, sin limitación, si el polímero tiene cantidades crecientes de ácido metacrílico, entonces el polímero puede tener una mayor Tg. En algunas formas de realización de la invención, la Tg es de aproximadamente 10°C a aproximadamente 50°C. Si la Tg es demasiado baja, la película puede ser demasiado blanda y puede tener resistencia a la abrasión insuficiente. Si la Tg es demasiado alta, la película puede arrugarse y puede no tener flexibilidad suficiente lo cual puede reducir el comportamiento de la película. La temperatura de curado puede ser de aproximadamente 200 a aproximadamente 300°C.

Las emulsiones de látex compuesto y las composiciones de revestimiento de la invención pueden incluir aditivos

convencionales conocidos por los expertos en la técnica, tales como, sin limitación, aditivos para controlar la espuma, reducir el equilibrio y la tensión superficial dinámica, o controlar la reología y lubricidad superficial. Cantidades pueden variar dependiendo de la aplicación de revestimiento deseada y el comportamiento de cualquier forma conocida por los expertos en la técnica.

Una o más composiciones de la invención pueden aplicarse a un sustrato en algunas formas de realización, tales como, a modo de ejemplo no limitante, latas, latas metálicas, tapas de apertura fácil para cerveza y bebidas, recipientes, envases, receptáculos, tapas de latas, o cualquier porción de los mismos usada para contener o estar en contacto con cualquier tipo de alimento o bebida. En algunas formas de realización, se aplican una o más composiciones de revestimiento además de la composición de revestimiento de la presente invención, tal como por ejemplo, sin limitación, puede aplicarse una imprimación entre el sustrato y la composición de revestimiento de la presente invención.

Las composiciones de revestimiento pueden aplicarse a sustratos de cualquier forma conocida por los expertos en la técnica. En algunas formas de realización, las composiciones de revestimiento se pulverizan sobre un sustrato. Cuando se pulveriza, la composición de revestimiento puede contener, a modo de ejemplo no limitante, de aproximadamente 10% a aproximadamente 30% en peso de sólidos poliméricos relativo a aproximadamente 70% a aproximadamente 90% de agua incluyendo otros volátiles tales como, sin limitación, cantidades mínimas de disolventes, si se desea. Para algunas aplicaciones, típicamente las que no son por pulverización, las dispersiones poliméricas acuosas puede contener, a modo de ejemplo no limitante, de aproximadamente 20% a aproximadamente 60% en peso de los sólidos poliméricos. Pueden usarse disolventes orgánicos en algunas formas de realización para facilitar los métodos de aplicación por pulverización u otro tipo de aplicación y tales disolventes pueden incluir, sin limitación, n-butanol, 2-butoxi-etanol-1, xileno, tolueno y mezclas de los mismos. En algunas formas de realización, se usa n-butanol en combinación con 2-butoxi-etanol-1. Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden estar pigmentadas y/u opacificadas con pigmentos y opacificadores conocidos en algunas formas de realización. Para muchos usos, incluyendo, a modo de ejemplo no limitante, el uso alimentario, el pigmento puede ser dióxido de titanio. Las composiciones de revestimiento acuosas resultantes pueden aplicarse en algunas formas de realización por métodos convencionales conocidos en la industria de revestimientos. Así, a modo de ejemplo no limitante, pueden usarse tanto para películas transparentes como pigmentadas pulverización, rodillo, inmersión y métodos de aplicación de revestimientos de flujo convencionales. En algunas formas de realización, después de la aplicación sobre un sustrato, el revestimiento puede curarse térmicamente a temperaturas suficientes para efectuar el curado completo así como volatilizar cualquier componente fugitivo de la misma.

Para sustratos destinados a recipientes para bebidas, las composiciones de revestimiento pueden aplicarse en algunas formas de realización en una relación de aproximadamente 0,0775 mg/cm^2 (0,5 miligramos por pulgada cuadrada) a aproximadamente 2,326 mg/cm^2 (15 miligramos por pulgada cuadrada) de revestimiento de polímero de superficie de sustrato expuesto. En algunas formas de realización, la composición de revestimiento dispersable en agua puede aplicarse a un grosor de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 micrómetros.

Comparada con materiales comerciales de epoxi-acrílicos convencionales, la presente invención ofrece simplicidad de fabricación tal que puede usarse un único polímero en un proceso de polimerización por emulsión. Fue sorprendente que las propiedades deseadas pudieran conseguirse sin estireno u otros monómeros de vinilo. Un aspecto único de la invención es que los agentes de reticulación pueden usarse en las composiciones de revestimiento para contribuir a películas de revestimiento que tienen resistencia al blanqueamiento y resistencia a autoclave con agua aceptables. Pueden mezclarse otras resinas fenólicas y agentes de reticulación en las emulsiones de látex compuesto para potenciar las propiedades de la película. Las composiciones de revestimiento resultantes pueden proporcionar tenacidad, resistencia a la abrasión y flexibilidad aceptables. La presente invención puede también proporcionar muy buena resistencia al blanqueamiento y resistencia a autoclave. Las composiciones de revestimiento de la presente invención se han aplicado sobre paneles y durante la fabricación de tapas de apertura fácil para bebidas y los resultados de las pruebas en tales tapas fueron similares a los controles de epoxi comerciales actuales. Las pruebas en autoclave con agua, Dowfax y Joy fueron todas similares a los controles de epoxi actuales con poca o nula pérdida de adhesión y poco o nulo o ningún indicio de blanqueamiento.

Uno de los aspectos únicos de la presente invención es la capacidad para controlar las estructuras de partículas de la emulsión de látex compuesto. Las partículas de la emulsión de látex compuesto permiten la incorporación de monómeros funcionales y agentes de reticulación en la envuelta para ayudar a mejorar la formación de película, humectación, adhesión sobre sustratos revestidos y las propiedades mecánicas. Además, partículas de emulsiones de látex compuesto de gran tamaño pueden proporcionar resistencia a la formación de ampollas en el horno mejorada.

Para sustratos destinados a tapas de apertura fácil para bebidas, el revestimiento se aplica en algunas formas de realización a una relación en el intervalo de aproximadamente 0,2326 mg/cm^2 (1,5 miligramos por pulgada cuadrada) a aproximadamente 2,326 mg/cm^2 (15 miligramos por pulgada cuadrada) de revestimiento de polímero de superficie de sustrato expuesto. Composiciones de revestimiento para envases convencionales se aplican a metal a aproximadamente 232 a aproximadamente 247°C. Algunas de las composiciones de revestimiento de la presente invención obtienen buenos resultados a aproximadamente 230°C o menor, tal como a aproximadamente 210°C o menor. Esta temperatura disminuida proporciona ahorros de energía al revestidor, y puede permitir el uso de

diferentes aleaciones, tal como acero estañado para las tapas de apertura fácil. Esto también permite reciclar las tapas junto con el cuerpo de la lata. Cuando se usan como revestimiento para tapas de apertura fácil de un envase metálico, los revestimientos de la invención exhiben resistencia a bebidas tratadas en autoclave, cafés acidificados, bebidas isotónicas y similares. En algunas formas de realización, el contenido en sólidos de la composición de revestimiento es mayor que aproximadamente 30% y la composición de revestimiento tiene la viscosidad de aproximadamente 35 a aproximadamente 200 centipoise a 30% en sólidos o superior produce un peso de película de aproximadamente 0,93 a 1,24 mg/cm^2 (6 a aproximadamente 8 mg por pulgada cuadrada) de modo que se minimiza la sobreformación de ampollas y de modo que la película puede tener buena resistencia química, tal como resistencia a la captación de aluminio. Algunas de las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden usarse tanto para aplicaciones de tapas de apertura fácil internas y externas.

Ejemplos

La invención se describirá con más detalle por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Se comprenderá que pueden realizarse variaciones y modificaciones de estos ejemplos por los expertos en la técnica sin apartarse del espíritu y ámbito de la invención.

El contenido de gel se midió como sigue:

1. Se colocó la muestra en un tubo de centrífuga de PTFE de 10 cm^3, y se añadieron 10 cm^3 de THF sin estabilizar. Se conocían tanto el peso del tubo como de la muestra.

2. La solución se muestra se solubilizó durante la noche, y al día siguiente se supercentrifugó durante 5 horas a 20.000 rpm usando un Beckman-Coulter (Avanti J-E).

3. Tan pronto como fue posible después de terminar la etapa de supercentrifugación, se retiraron los tubos y se observó el “tipo” gel. Los geles eran móviles y difíciles de ver con claridad (no bien sedimentados). Puesto que los materiales no sedimentaron bien o sedimentaron parcialmente, se reconoció que había necesidad de que hubiera un equilibrio entre retirar el máximo de sobrenadante posible sin retirar el gel. Se separaron con la pipeta aproximadamente 8,5 a aproximadamente 9,5 cm^3 de sobrenadante, dejando algo de sobrenadante que contenía material soluble detrás.

4. El sobrenadante pipeteado se filtró a través de un filtro de jeringa de 0,45 µm antes del análisis de GPC.

5. Se secó durante la noche en una campana el tubo de PTFE con material insoluble y a continuación se calentó a vacío el día siguiente durante 4-5 horas a 62°C para eliminar el THF residual.

6. Se registraron el peso de los insolubles secados y del tubo y se restó el peso del propio tubo.

Cálculo del contenido de gel, %:

Peso de insolubles (g) x 100 / (Peso de muestra (g) x NV) = Contenido de gel, %

La resistencia al blanqueamiento mide la capacidad de un revestimiento para resistir el ataque por diversas soluciones. Típicamente, el blanqueamiento se mide por la cantidad de agua absorbida en una película de revestimiento. Cuando la película absorbe agua, generalmente se vuelve turbia o blanquecina. Las composiciones de revestimiento se evaluaron con autoclave de agua desionizada (90 minutos sumergidas en agua a 121,11°C (250°F). El blanqueamiento en autoclave se midió visualmente en una escala de 0-5. Un blanqueamiento de 0 significa que no hay blanqueamiento. Un blanqueamiento de 5 significa que la película es totalmente blanca.

La resistencia a disolventes se mide como una resistencia a disolventes, tal como metil etil cetona (MEK) o acetona. Esta prueba se llevó a cabo como se describe en la norma ASTM D 5402-93. Se informó del número de frotamientos dobles (es decir, un movimiento hacia delante y hacia atrás). Se usó MEK en las presentes pruebas.

La fabricación de copa Ericksen con reborde mide la capacidad de un sustrato revestido para retener su integridad como si simulara el proceso de formación para producir tapas de latas de bebidas. Es una medida de la presencia de fisuras o fracturas en los cordones. Se prepararon mediante una embutidora Ericksen.

Se llevó a cabo la prueba de adhesión en las copas Ericksen con reborde para valorar si el revestimiento se adhiere a las copas. La prueba de adhesión se llevó a cabo según el Método de Ensayo B de la norma ASTM D 3359 usando cinta SCOTCH 610, disponible de 3M Company of Saint Paul, Minnesota. La adhesión se puntúa generalmente en una escala de 0-5 donde una puntuación de “0” indica sin fallo de adhesión, una puntuación de “5” indica que la película está totalmente separada del sustrato.

Las ampollas se midieron por Microscopios MEIJI Techno y se referenciaron según la norma ASTM D714. Las ampollas se puntuaron como ninguna, unas pocas y densas en esta solicitud.

Se midió el blanqueamiento por agua por la cantidad de agua absorbida en la película revestida cuando la película se sumerge en agua. Se midió el blanqueamiento por vapor de agua. Las composiciones de revestimiento se

evaluaron con autoclave con agua desionizada (90 minutos sumergidas en agua a 121,11°C (250°F). El blanqueamiento en autoclave se midió usando un Medidor de Esmalte Waco. Se colocaron tapas de lata revestidas en el Medidor de Esmalte Waco para probar la cobertura del revestimiento sobre latas de bebida. Esta prueba muestra un índice de la cantidad de metal expuesto por cobertura incompleta del esmalte en un LED digital fácilmente legible transparente. Cuando se invierte la lata, el electrodo y la tapa de lata quedan sumergidos en el electrolito y la lectura se muestra en el Medidor de Esmalte.

Se usó la resistencia a cloruro de cobre para medir la capacidad del sustrato revestido después de autoclave con agua para retener su integridad cuando se somete a un proceso de formación para producir una tapa de lata de bebida. En esta prueba, se expusieron tapas de bebida fabricadas a una solución de cloruro de cobre. El cobre se depositará en cualquier fisura o fractura que pueda existir en la tapa. Se preparó una solución de sulfato de cobre de prueba 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, luego se añadieron el ácido clorhídrico y el Dowfax 2A1. El procedimiento de prueba fue: (1) llenar la bandeja hasta una profundidad de media pulgada (1,27 cm) con la solución de sulfato de cobre; (2) hacer flotar las tapas con la cara interior boca abajo sobre la solución; (3) fijar el cronómetro durante 30 minutos; y (4) después de que pasan los 30 minutos, retirar las tapas y sumergir en un recipiente de agua del grifo. El blanqueamiento se midió visualmente usando una escala de 0-5. Un blanqueamiento de 0 significa que no hay manchas de cloruro de cobre en la tapa. Un blanqueamiento de 5 significa que la película estaba totalmente manchada por cloruro de cobre.

Para simular una bebida ácida se usó una prueba con ácido cítrico al 2%. Las tapas de lata se sumergieron en la solución de ácido cítrico al 2% durante 60 minutos a 121,11°C (250°F). Se midió el blanqueamiento por autoclave usando un Medidor de Esmalte Waco. Las tapas de lata revestidas se colocaron en el Medidor de Esmalte Waco para probar la cobertura del revestimiento sobre las latas de bebida.

Se prepararon soluciones de café acidificadas usando 30 gramos de café Maxwell y 4875 gramos de agua. Las tapas de bebida se sumergieron en la solución de café acidificada durante 60 minutos a 121,11°C (250°F). Después de la inmersión, se evaluaron las tapas de lata usando el Medidor de Esmalte Waco. La mancha se midió mostrando cuánto café se depositó en las tapas. La mancha se midió visualmente usando una escala de 0-5. Una escala de 0 significa que no había mancha de café en la tapa. Una escala de 5 significa que la película estaba totalmente manchada por café.

Ejemplo 1

Se preparó un látex por un proceso de polimerización de compuesto usando agente de reticulación de metacrilato de glicidilo. El Grupo F era el polímero de núcleo que tenía menos monómeros funcionales comparado con la envuelta. El Grupo G era el polímero de envuelta que tenía más monómeros funcionales comparado con el núcleo.

Látex de acrilato con metacrilato de glicidilo	Peso
A) Agua desionizada	1024,1 g
B) Ácido dodecilbenceno sulfónico (DDBSA)	1,2 g
B) Agua desionizada	9,8 g
B) Hidróxido de amonio (28%)	0,1 g
C) Metacrilato de metilo (MMA)	24,5 g
C) Acrilato de butilo (BA)	19,6 g
D) Persulfato de amonio	4,9 g
D) Agua desionizada	14,7 g
E) Ácido dodecilbenceno sulfónico	3,1 g
E) Agua desionizada	88,2 g
E) Hidróxido de amonio (28%)	0,5 g
F) Metacrilato de metilo (MMA)	243,0 g

Látex de acrilato con metacrilato de glicidilo	Peso
F) Acrilato de butilo (BA)	215,6 g
F) Metacrilato de hidroxipropilo (HPMA)	4,9 g
F) Ácido metacrílico (MAA)	2,0 g
G) Metacrilato de metilo (MMA)	196,0 g
G) Acrilato de butilo	186,2 g
G) Metacrilato de glicidilo (GMA)	58,8 g
G) Metacrilato de hidroxipropilo	19,6 g
G) Ácido metacrílico	9,8 g
H) Agua desionizada	34,3 g
I) Ácido ascórbico	1,0 g
I) Agua desionizada	9,8 g
I) Sulfato de hierro(II)	0,00001 g
J) Perbenzoato de t-butilo	2,5 g
J) Agua desionizada	9,8 g
K) Dimetil etanolamina	4,9 g
K) Agua desionizada	49 g

Los Grupos A y B se cargaron en un matraz y se calentaron hasta 80°C bajo un rociado de nitrógeno. La agitación estaba conectada. El rociado de nitrógeno se desconectó a 75°C y se añadió el Grupo C. A continuación, se añadió al matraz el Grupo D a 80°C y se mantuvo durante 15 minutos. A continuación se alimentó el Grupo E durante 180 minutos. A continuación se alimentó el Grupo F durante 90 minutos a 80°C. A continuación se alimentó el Grupo G durante 90 minutos a 80°C. Cuando se añadieron el Grupo E y el Grupo G, el lote se mantuvo durante 15 minutos. El Grupo H lavó la bomba y bombeó la mezcla al reactor. A continuación se añadió el Grupo I y se mantuvo durante 5 minutos. A continuación se añadió el Grupo J y se mantuvo durante 60 minutos a 80°C. El reactor se enfrió a continuación hasta 40°C. A continuación, el Grupo K se bombeó al reactor durante 30 minutos a 40°C.

Este látex necesitó una amina para estabilizarse. El tamaño de partículas de látex fue 133 nm y el contenido de gel fue 76%. El contenido de sólidos fue 44,3%.

Ejemplo 2

Se preparó un látex por un proceso de polimerización de compuesto usando agente de reticulación de metacrilato de glicidilo. El Grupo F era el polímero de núcleo que tenía menos monómeros funcionales comparados con la envuelta. El Grupo G era el polímero de envuelta que tenía más monómeros funcionales comparado con el núcleo. El Ejemplo 2 tuvo una Tg mayor comparado con el Ejemplo 1.

Látex de acrilato con metacrilato de glicidilo	Peso
A) Agua desionizada	1024,1 g
B) Ácido dodecilbenceno sulfónico (DDBSA)	1,2 g
B) Agua desionizada	9,8 g
B) Hidróxido de amonio (28%)	0,1 g

Látex de acrilato con metacrilato de glicidilo	Peso
C) Metacrilato de metilo (MMA)	24,5 g
C) Acrilato de butilo (BA)	19,6 g
D) Persulfato de amonio	4,9 g
D) Agua desionizada	14,7 g
E) Ácido dodecilbenceno sulfónico	3,1 g
E) Agua desionizada	88,2 g
E) Hidróxido de amonio (28%)	0,5 g
F) Metacrilato de metilo (MMA)	318,5 g
F) Acrilato de butilo (BA)	140,1 g
F) Metacrilato de hidroxipropilo (HPMA)	4,9 g
F) Ácido metacrílico (MAA)	2,0 g
G) Metacrilato de metilo (MMA)	274,4 g
G) Acrilato de butilo	107,8 g
G) Metacrilato de glicidilo (GMA)	58,8 g
G) Metacrilato de hidroxipropilo	19,6 g
G) Ácido metacrílico	9,8 g
H) Agua desionizada	34,3 g
I) Ácido ascórbico	1,0 g
I) Agua desionizada	9,8 g
I) Sulfato de hierro(II)	0,00001 g
J) Perbenzoato de t-butilo	2,5 g
J) Agua desionizada	9,8 g
K) Dimetil etanolamina	4,9 g
K) Agua desionizada	49 g

Los Grupos A y B se cargaron en un matraz y se calentaron hasta 80°C bajo un rociado de nitrógeno. La agitación estaba conectada. El rociado de nitrógeno se desconectó a 75°C y se añadió el Grupo C. A continuación, se añadió al matraz el Grupo D a 80°C y se mantuvo durante 15 minutos. A continuación se alimentó el Grupo E durante 180 minutos. A continuación se alimentó el Grupo F durante 90 minutos a 80°C. A continuación se alimentó el Grupo G durante 90 minutos a 80°C. Cuando se añadieron el Grupo E y el Grupo G, el lote se mantuvo durante 15 minutos. El Grupo H lavó la bomba y bombeó la mezcla al reactor. A continuación se añadió el Grupo I y se mantuvo durante 5 minutos. A continuación se añadió el Grupo J y se mantuvo durante 60 minutos a 80°C. El reactor se enfrió a continuación hasta 40°C. A continuación, el Grupo K se bombeó al reactor durante 30 minutos.

Este látex necesitó una amina para estabilizarse. El tamaño de partículas de látex fue 120 nm. El contenido de gel fue 66,6% y el contenido de sólidos fue 44,3%.

Ejemplo 3

Se preparó un látex de gran tamaño de partículas (mayor que aproximadamente 300 nm) mediante un proceso de polimerización de material compuesto con un tensioactivo Aerosol MA-80-I en la etapa de iniciación. El látex de gran tamaño de partículas mostró resistencia a la formación de ampollas en el secado mejorada a grosores de película mayores de 1,0582 mg/cm^2 (7 msi) peso de película. Metacrilato de glicidilo funcionó como un agente de reticulación.

Látex compuesto de acrilato con un tamaño de partículas mayor que aproximadamente 300 nm	Peso
A) Agua desionizada	1029,1 g
B) Aerosol MA-80-I	4,9 g
C) Metacrilato de metilo (MMA)	9,8 g
C) Acrilato de butilo (BA)	9,8 g
D) Persulfato de amonio	4,9 g
D) Agua desionizada	14,7 g
E) Ácido dodecilbenceno sulfónico (DDBSA)	3,1 g
E) Agua desionizada	98 g
E) Hidróxido de amonio (28%)	0,5 g
F) Metacrilato de metilo (MAA)	252,8 g
F) Acrilato de butilo (BA)	220,5 g
F) Metacrilato de hidroxipropilo (HPMA)	4,9 g
F) Ácido metacrílico (MAA)	2,0 g
G) Metacrilato de metilo (MMA)	200,9 g
G) Acrilato de butilo (BA)	191,1 g
G) Metacrilato de glicidilo (GMA)	58,8 g
G) Metacrilato de hidroxipropilo (HPMA)	19,6 g
G) Ácido metacrílico (MAA)	9,8 g
H) Agua desionizada	34,3 g
I) Ácido ascórbico	1,0 g
I) Agua desionizada	9,8 g
I) Sulfato de hierro(II)	0,00001 g
J) Perbenzoato de t-butilo	2,5 g
J) Agua desionizada	9,8 g
K) Dimetil etanolamina	4,9 g

Látex compuesto de acrilato con un tamaño de partículas mayor que aproximadamente 300 nm	Peso
K) Agua desionizada	49 g

Los Grupos A y B se cargaron en un matraz y se calentaron hasta 80°C bajo un rociado de nitrógeno. La agitación estaba conectada. El rociado de nitrógeno se desconectó a 75°C y se añadió el Grupo C. A continuación, se añadió al matraz el Grupo D a 80°C y se mantuvo durante 15 minutos. A continuación se alimentó el Grupo E durante 180 minutos. A continuación se alimentó el Grupo F durante 90 minutos a 80°C. A continuación se alimentó el Grupo G durante 90 minutos a 80°C. Cuando se añadieron el Grupo E y el Grupo G, el lote se mantuvo durante 15 minutos. El Grupo H lavó la bomba y bombeó la mezcla al reactor. A continuación se añadió el Grupo I y se mantuvo durante 5 minutos. A continuación se añadió el Grupo J y se mantuvo durante 60 minutos a 80°C. El reactor se enfrió a continuación hasta 40°C. A continuación, el Grupo K se bombeó al reactor durante 30 minutos a 40°C.

El tamaño de partículas fue 383 nm medido usando un Microtrac S3500. El contenido de gel fue 85,3%. El contenido de sólidos fue 44,35%.

Ejemplo 4

Se preparó un látex de gran tamaño de partículas (mayor que aproximadamente 300 nm) mediante un proceso de polimerización de material compuesto con tensioactivo Bisomer PEM6 LD en la etapa de iniciación. El látex de gran tamaño de partículas mostró resistencia a la formación de ampollas en el secado mejorada a grosores de película mayores de 1,0582 mg/cm^2 (7 msi). Metacrilato de glicidilo funcionó como un agente de reticulación.

Látex compuesto de acrilato con un tamaño de partículas mayor que aproximadamente 300 nm	Peso
A) Agua desionizada	1024,1 g
B) PEM-6	2,4 g
B) Agua desionizada	9,8 g
C) Metacrilato de metilo (MMA)	24,5 g
C) Acrilato de butilo (BA)	19,6 g
D) Persulfato de amonio	4,9 g
D) Agua desionizada	14,7 g
E) Ácido dodecilbenceno sulfónico (DDBSA)	3,1 g
E) Agua desionizada	88,2 g
E) Hidróxido de amonio (28%)	0,5 g
F) Metacrilato de metilo (MAA)	243,0 g
F) Acrilato de butilo (BA)	215,6 g
F) Metacrilato de hidroxipropilo (HPMA)	4,9 g
F) Ácido metacrílico (MAA)	2,0 g
G) Metacrilato de metilo (MMA)	196,0 g
G) Acrilato de butilo (BA)	186,2 g
G) Metacrilato de glicidilo (GMA)	58,8 g
G) Metacrilato de hidroxipropilo (HPMA)	19,6 g

Látex compuesto de acrilato con un tamaño de partículas mayor que aproximadamente 300 nm	Peso
G) Ácido metacrílico (MAA)	9,8 g
H) Agua desionizada	34,3 g
I) Ácido ascórbico	1,0 g
I) Agua desionizada	9,8 g
I) Sulfato de hierro(II)	0,00001 g
J) Perbenzoato de t-butilo	2,5 g
J) Agua desionizada	9,8 g
K) Dimetil etanolamina	4,9 g
K) Agua desionizada	49 g

Los Grupos A y B se cargaron en un matraz y se calentaron hasta 80°C bajo un rociado de nitrógeno. La agitación estaba conectada. El rociado de nitrógeno se desconectó a 75°C y se añadió el Grupo C. A continuación, se añadió al matraz el Grupo D a 80°C y se mantuvo durante 15 minutos. A continuación se alimentó el Grupo E durante 180 minutos. A continuación se alimentó el Grupo F durante 90 minutos a 80°C. A continuación se alimentó el Grupo G durante 90 minutos a 80°C. Cuando se añadieron el Grupo E y el Grupo G, el lote se mantuvo durante 15 minutos. El Grupo H lavó la bomba y bombeó la mezcla al reactor. A continuación se añadió el Grupo I y se mantuvo durante 5 minutos. A continuación se añadió el Grupo J y se mantuvo durante 60 minutos a 80°C. El reactor se enfrió a continuación hasta 40°C. A continuación, el Grupo K se bombeó al reactor durante 30 minutos a 40°C.

El tamaño de partículas fue 827 nm medido usando un Microtrac S3500. El contenido de gel fue 83,3%. El contenido de sólidos fue 44,31%.

Ejemplo 5

Se preparó un látex de copolímero de estireno de gran tamaño de partículas mediante un proceso de polimerización de material compuesto con un tensioactivo Aerosol MA-80-I en la etapa de iniciación. El látex tenía un núcleo duro y una envuelta blanda. Metacrilato de glicidilo funcionó como un agente de reticulación.

Látex compuesto de copolímero de estireno con un tamaño de partículas mayor que aproximadamente 300 nm	Peso
A) Agua desionizada	1045,0 g
B) Aerosol MA-80-I	5,0 g
C) Estireno	10 g
C) Acrilato de butilo	10 g
D) Persulfato de amonio	5,0 g
D) Agua desionizada	15,0 g
E) Ácido dodecilbenceno sulfónico (DDBSA)	3,2 g
E) Agua desionizada	100,0 g
E) Hidróxido de amonio (28%)	0,5 g
F) Estireno	323,0 g

Látex compuesto de copolímero de estireno con un tamaño de partículas mayor que aproximadamente 300 nm	Peso
F) Acrilato de butilo	50 g
F) Metacrilato de hidroxipropilo (HPMA)	5,0 g
F) Ácido metacrílico (MAA)	1,5 g
G) Estireno	155,0 g
G) Acrilato de butilo	355,0 g
G) Metacrilato de glicidilo (GMA)	60 g
G) Metacrilato de hidroxipropilo (HPMA)	20 g
G) Ácido metacrílico (MAA)	10 g
H) Agua desionizada	34,3 g
I) Ácido ascórbico	1,5 g
I) Agua desionizada	14,5 g
I) Sulfato de hierro(II)	0,00001 g
J) Perbenzoato de t-butilo	3,6 g
J) Agua desionizada	14,5 g
K) Dimetil etanolamina	5 g
K) Agua desionizada	50 g

Los Grupos A y B se cargaron en un matraz y se calentaron hasta 80°C bajo un rociado de nitrógeno. La agitación estaba conectada. El rociado de nitrógeno se desconectó a 75°C y se añadió el Grupo C. A continuación, se añadió al matraz el Grupo D a 80°C y se mantuvo durante 15 minutos. A continuación se alimentó el Grupo E durante 180 minutos. A continuación se alimentó el Grupo F durante 90 minutos a 80°C. A continuación se alimentó el Grupo G durante 90 minutos a 80°C. Cuando se añadieron el Grupo E y el Grupo G, el lote se mantuvo durante 15 minutos. El Grupo H lavó la bomba y bombeó la mezcla al reactor. Se añadió el Grupo I y se mantuvo durante 5 minutos. A continuación se añadió el Grupo J y se mantuvo durante 60 minutos a 80°C. El reactor se enfrió a continuación hasta 40°C. A continuación, el Grupo K se bombeó al reactor durante 30 minutos a 40°C.

El tamaño de partículas fue 354 nm medido usando un Microtrac S3500. El contenido de gel fue 68,24%. El contenido de sólidos fue 44,3%.

Ejemplo 6

Se preparó un látex de gran tamaño de partículas (mayor que aproximadamente 300 nm) mediante un proceso de polimerización de material compuesto con un tensioactivo Aerosol MA-80-I en la etapa de iniciación. El látex tenía un núcleo duro y una envuelta blanda. Metacrilato de glicidilo funcionó como un agente de reticulación.

Látex compuesto de acrilato con un tamaño de partículas mayor que aproximadamente 300 nm	Peso
A) Agua desionizada	1045,1 g
B) Aerosol MA-80-I	5,0 g
C) Metacrilato de metilo (MMA)	10,0 g

Látex compuesto de acrilato con un tamaño de partículas mayor que aproximadamente 300 nm	Peso
C) Acrilato de butilo (BA)	10,0 g
D) Persulfato de amonio	5,0 g
D) Agua desionizada	15,0 g
E) Ácido dodecilbenceno sulfónico (DDBSA)	3,2 g
E) Agua desionizada	100 g
E) Hidróxido de amonio (28%)	0,5 g
F) Metacrilato de metilo (MMA)	323,0 g
F) Acrilato de butilo (BA)	50,0 g
F) Metacrilato de hidroxipropilo (HPMA)	5,0 g
F) Ácido metacrílico (MAA)	2,0 g
G) Metacrilato de metilo (MMA)	155,0 g
G) Acrilato de butilo (BA)	355,0 g
G) Metacrilato de glicidilo (GMA)	60,0 g
G) Metacrilato de hidroxipropilo (HPMA)	20,0 g
G) Ácido metacrílico (MAA)	10,0 g
H) Agua desionizada	35,0 g
I) Ácido ascórbico	1,0 g
I) Agua desionizada	9,8 g
I) Sulfato de hierro(II)	0,00001 g
J) Perbenzoato de t-butilo	2,5 g
J) Agua desionizada	9,8 g
K) Dimetil etanolamina	5,0 g
K) Agua desionizada	50,0 g

Los Grupos A y B se cargaron en un matraz y se calentaron hasta 80°C bajo un rociado de nitrógeno. La agitación estaba conectada. El rociado de nitrógeno se desconectó a 75°C y se añadió el Grupo C. A continuación, se añadió al matraz el Grupo D a 80°C y se mantuvo durante 15 minutos. A continuación se alimentó el Grupo E durante 180 minutos. A continuación se alimentó el Grupo F durante 90 minutos a 80°C. A continuación se alimentó el Grupo G durante 90 minutos a 80°C. Cuando se añadieron el Grupo E y el Grupo G, el lote se mantuvo durante 15 minutos. El Grupo H lavó la bomba y bombeó la mezcla al reactor. A continuación se añadió el Grupo I y se mantuvo durante 5 minutos. A continuación se añadió el Grupo J y se mantuvo durante 60 minutos a 80°C. El reactor se enfrió a continuación hasta 40°C. A continuación, el Grupo K se bombeó al reactor durante 30 minutos a 40°C.

El tamaño de partículas fue 387 nm medido usando un Microtrac S3500. El contenido de gel fue 74,4%. El contenido de sólidos fue 44,3%.

Ejemplo 7 (sumario de los látex de los Ejemplos 1-6)

Los látex de los Ejemplos 1-6 se prepararon todos usando un proceso de polimerización de material compuesto. Los núcleos de cada ejemplo respectivo tenían una menor relación de monómeros funcionales (tales como monómeros de hidroxilo y ácido) comparado con las envueltas. Las envueltas de cada ejemplo respectivo tenían una mayor relación de monómeros funcionales comparado con los núcleos. El látex del Ejemplo 2 tenía una mayor temperatura de transición vítrea (Tg). El látex del Ejemplo 4 se preparó usando un tensioactivo de iniciación Bisomer PEM6 LD. El látex del Ejemplo 5 tenía una composición de monómero diferente. Los látex del Ejemplo 5 y Ejemplo 6 eran látex que tenían un núcleo duro y una envuelta blanda.

Tabla 1 (las resinas de los ejemplos)

	1	2	3	4	5	6
Resina	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Relación HPMA núcleo/envuelta (peso)	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
Relación MAA núcleo/envuelta (peso)	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5
Tamaño de partículas	137 nm	133 nm	396 nm	827 nm	354 nm	375 nm
Contenido de gel	76%	66,5%	85%	83,3%	68%	85%
Estabilidad del látex	estable	estable	estable	no estable	estable	estable
Tg núcleo Fox	10°C	37,3°C	10,5°C	10°C	68,5°C	72°C
Tg de envuelta Fox	15°C	45°C	15,4°C	15°C	-12,4°C	-11,80°C

Ejemplo 8 (Preparación de composiciones de revestimiento)

Las seis composiciones de revestimiento mostradas en la Tabla 2 siguiente se formularon con diversos disolventes y cera. Las formulaciones de revestimiento se resumen a continuación:

Resina (Ejemplo 1-6): 45,3 g

Cera (Lanco Glido 6502 de Lubrizol): 0,8 g

Propilenglicol: 4 g

Los sólidos de revestimiento finales: 40%.

Las composiciones de revestimiento se revistieron sobre sustratos 211 TFS y se secaron durante 9 segundos a una temperatura máxima de metal de 234°C. Los intervalos de peso de revestimiento fueron desde 1,008 a 1,24 mg/cm^2 (6,5 a 8 msi). Los resultados de las pruebas se resumen en la Tabla 2 siguiente. Las películas de revestimiento mostraron excelente flexibilidad/adhesión con buena respuesta al curado a tiempos de parada cortos tanto sobre sustratos de aluminio como de 211 TFS. Los látex del Ejemplo 1 y Ejemplo 2 tuvieron menor tamaño de partículas y mostraron algunas ampollas sobre la película. El látex del Ejemplo 2 que tuvo una temperatura de transición vítrea mayor mostró algunas fisuras sobre la copa Ericksen con reborde. El látex del Ejemplo 4 tuvo mal comportamiento en autoclave de agua y el látex sedimentó en una semana.

Tabla 2

Resina	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Resistencia al blanqueamiento (Sumergido 90 min en autoclave a 121°C)	<1	1-2	<1	3	2	<1
Frotamiento con MEK	50	60	50	20	20	40
Copa Ericksen con reborde	Sin fisuras ni fracturas	Fisuras	Sin fisuras ni fracturas	Sin fisuras ni fracturas	Sin fisuras ni fracturas	Sin fisuras ni fracturas
Adhesión	0	0	0	0	0	0
Ampollas	unas pocas	si	no	no	no	no

Las composiciones del Ejemplo 1, 3 y 4 ilustradas en la Tabla 2 se revistieron sobre sustratos 211 TSF para producir pesos de película de 1,008 a 1,24 mg/cm^2 (6,5 a 8 msi). Los paneles se fabricaron sobre 202 envueltas en una prensa de envueltas de un corte y se convirtieron en 202 tapas de bebida. Las tapas se evaluaron en varias pruebas y los resultados se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3

	Ejemplo 1	Ejemplo 3	Ejemplo 5
Autoclave @ 121,11°C (250°F) con vapor de agua (Medidor de esmalte)	4,80	2,13	3,50
Autoclave con agua sumergido 90 min @ 121,11°C (250°F) (Medidor de esmalte)	9,87	5,50	13,37
Resistencia al blanqueamiento tras exposición de metal de sulfato de cobre 30 min			
Pared del panel	0	0	0
Remache	1	0	<1
Puntuación	<1	0	2
Ácido cítrico al 2% 60 min @ 121,11°C (250°F)			
Blanqueamiento	0	<1	1
Ampollas	Unas pocas	No	No
Adhesión	< 1	0	0
Medidor de esmalte	41,6	9,1	145,8
Café acidificado 60 min @ 121,11°C (250°F)			
Blanqueamiento	0	0	0
Manchas	1	1	1
Ampollas	Unas pocas	No	No
Adhesión	<1	0	0
Medidor de esmalte	46,2	13,4	99

REIVINDICACIONES

1. Una emulsión de látex compuesto preparada por un método que comprende:

a) polimerizar al menos un componente monómero etilénicamente insaturado, un estabilizador que comprende un ácido fuerte y un iniciador en un vehículo para formar una emulsión; y

b) polimerizar la emulsión con al menos un componente monómero etilénicamente insaturado diferente para preparar la emulsión de látex compuesto,

en la que la emulsión de látex compuesto comprende un núcleo y una envuelta, y en la que el núcleo tiene menos monómeros funcionales que la envuelta.

2. La emulsión de látex compuesto de la reivindicación 1, en la que el componente monómero etilénicamente insaturado y/o el componente monómero etilénicamente insaturado diferente comprenden monómeros que son mezcla desde más hidrófobo a más hidrófilo.

3. La emulsión de látex compuesto de la reivindicación 1, en la que la composición de revestimiento tiene un contenido de gel mayor que aproximadamente 35.

4. La emulsión de látex compuesto de la reivindicación 1, en la que la emulsión de látex compuesto tiene un tamaño de partículas mayor que aproximadamente 300 nm.

5. Una composición de revestimiento preparada por un método que comprende:

a) preparar la emulsión de látex compuesto de la reivindicación 1; y

b) hacer reaccionar la emulsión de látex compuesto con un neutralizador para formar la composición de revestimiento.

6. La composición de revestimiento de la reivindicación 5, en la que el componente monómero etilénicamente insaturado y/o el componente monómero etilénicamente insaturado diferente se preparan y añaden en diferentes etapas al recipiente de polimerización, y en la que el orden de adición de monómeros es en el orden de más hidrófobo a más hidrófilo.

7. Un método de revestimiento de un sustrato que comprende:

a) preparar la composición de revestimiento de la reivindicación 5; y

b) aplicar la composición de revestimiento al sustrato.

8. El método de la reivindicación 7, en el que el sustrato es una tapa de apertura fácil de un envase de cerveza o bebida.

9. Una emulsión de látex compuesto preparada por un método que comprende:

a) polimerizar al menos un componente monómero etilénicamente insaturado, un estabilizador que comprende un ácido fuerte y un iniciador en un vehículo para formar una emulsión; y

b) polimerizar la emulsión con al menos un componente monómero etilénicamente insaturado diferente para preparar la emulsión de látex compuesto,

en la que la emulsión de látex compuesto tiene un tamaño de partículas mayor que aproximadamente 300 nm.

10. La emulsión de látex compuesto de la reivindicación 9, en la que el componente monómero etilénicamente insaturado y/o el componente monómero etilénicamente insaturado diferente se preparan y añaden en etapas diferentes al recipiente de polimerización, y en la que el orden de adición de monómero es en el orden de más hidrófobo a más hidrófilo.

11. La emulsión de látex compuesto de la reivindicación 9, en la que la emulsión de látex compuesto comprende un núcleo y una envuelta, y en la que el núcleo tiene menos monómeros funcionales que la envuelta.

12. Una composición de revestimiento preparada por un método que comprende:

a) preparar la emulsión de látex compuesto de la reivindicación 9; y

b) hacer reaccionar la emulsión de látex compuesto con un neutralizador para formar la composición de revestimiento.

13. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el componente monómero etilénicamente

insaturado y/o componente monómero etilénicamente insaturado diferente se preparan y añaden en etapas diferentes al recipiente de polimerización, y en la que el orden de adición de monómero es en el orden de más hidrófobo a más hidrófilo.

14. Un método de revestimiento de un sustrato que comprende:

a) preparar la composición de revestimiento de la reivindicación 12; y

b) aplicar la composición de revestimiento al sustrato.

15. El método de la reivindicación 14, en el que el sustrato es una tapa de apertura fácil de un envase de cerveza o bebida.