

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 692**

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/EP2012/075873**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13092539**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2012 E 12813311 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 2794704**

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

30 Prioridad:

**21.12.2011 US 201161578479 P**  
**05.01.2012 EP 12150244**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.08.2017**

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:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 629 692 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 agua

### Antecedentes de la invención

#### 1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento, a 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 se basa principalmente en la tecnología de resina epoxi curada con resinas amino y compuestos fenólicos. Se han utilizado composiciones de revestimiento formadas a partir de resinas epoxi basadas en bisfenol A y cloruro de polivinilo para recubrir envases y recipientes para alimentos y bebidas. Sin embargo, existe el deseo de algunos consumidores y propietarios de marcas 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 propiedad común WO 2010/100122 describe una composición de revestimiento que comprende un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo preparado mediante 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 propiedad 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 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 buena flexibilidad intrínseca y puede beneficiarse de una modificación adicional cuando el material se va a usar como una composición de revestimiento de envasado.

20 La solicitud de patente del Reino Unido GB 2218704 describe una lata de aluminio o acero estañado para bebidas carbonatadas protegida por una formulación de revestimiento acuosa de un copolímero de polietileno-ácido maleico. La solución acuosa tal como se aplica contiene preferiblemente de 5-20% en peso de sólidos que es demasiado baja para aplicaciones de extremos de lata de bebidas. Además, el revestimiento aplicado al sustrato se curó térmicamente a 200°C durante 10 minutos, lo cual es demasiado largo y no es aplicable para aplicaciones de extremos de lata.

25 Existe el deseo de producir composiciones de revestimiento de envasado que no contengan bisfenol A o cloruro de polivinilo o estén sustancialmente libres de los mismos. Las composiciones de revestimiento de la invención pueden usarse, *inter alia*, como revestimientos de envases para envases y recipientes de alimentos y bebidas. Pueden formularse para proporcionar sólidos superiores para la aplicación y resistencia mejorada, resistencia a la corrosión, flexibilidad, resistencia al rubor y resistencia a la retorta en comparación con algunas composiciones de revestimiento comerciales.

### Compendio de la invención

30 La tecnología de la presente invención tiene la capacidad de proporcionar una amplia gama de revestimientos de sólidos para aplicaciones en los extremos de lata de bebidas tanto externas como interiores y resistencia, resistencia a la corrosión, flexibilidad, resistencia al rubor y resistencia a la retorta comparables con algunos de los revestimientos de la técnica actual. Un sólido superior permite una mayor latitud de revestimiento en una operación de paso único. Algunas composiciones de recubrimiento tienen un 20% o más de un poliol de aceite renovable que contribuye a la sostenibilidad y satisface las necesidades de los consumidores globales. Los copolímeros funcionales de poliolefina de esta invención ayudan a proporcionar una buena flexibilidad para mantener la integridad de la película en la prensa de conversión de extremos de bebidas y proporcionar una buena adhesión a los sustratos metálicos.

35 Los extremos de apertura fácil para latas de cerveza y bebidas se fabrican típicamente recubriendo primero una lámina plana de un sustrato metálico, calentando el sustrato recubierto y después estampando o moldeando el sustrato recubierto en la forma deseada. Las líneas de recubrimiento de bobina de alta velocidad requieren a menudo una composición de revestimiento que secará y curará en pocos segundos puesto que el sustrato se calienta muy rápidamente a una temperatura de metal máxima que puede oscilar entre aproximadamente 200 a aproximadamente 300°C. Las prensas de conversión de extremos de bebidas a menudo contienen múltiples conjuntos de troqueles "progresivos" que levantan un "remache" en el centro de la cubierta, puntadas, campo y grabado. Los múltiples conjuntos de troquel "progresivos" requieren que la película de revestimiento tenga al menos un alargamiento del 300%. Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden aplicarse sobre

extremos de lata de cerveza y de bebida y pueden aplicarse en pesos de película de aproximadamente 0,15 mg/cm<sup>2</sup> (1 miligramo por pulgada cuadrada) hasta aproximadamente 1,5 mg/cm<sup>2</sup> (10 miligramos por pulgada cuadrada) en una línea de recubrimiento de bobina de alta velocidad.

5 La presente invención proporciona una alternativa a composiciones de revestimiento a base de resina epoxídica que aún permite el curado libre de formaldehído, la resistencia al rubor, la capacidad de retorta y puede soportar bebidas  
 10 difíciles de retener. La presente invención incluye procedimientos para producir composiciones de revestimiento, tales como composiciones de revestimiento a base de agua, y composiciones de revestimiento formadas por tales procedimientos. Tales procesos pueden realizarse en un solo reactor o en múltiples reactores. En algunas realizaciones de la invención, se prepara una composición de revestimiento por un método que comprende las  
 15 etapas de hacer reaccionar un aceite vegetal epoxidado con un material con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido (tal como un catalizador ácido de Lewis) para formar un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo, mezclar el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un copolímero con funcionalidad poliolefina (con o sin polibutadieno epoxidado) para formar una mezcla, hacer reaccionar la mezcla con un componente monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar un copolímero de injerto; y reticular el copolímero de injerto para formar la composición de revestimiento (en toda esta aplicación, debe entenderse que la composición de revestimiento puede prepararse invirtiendo el copolímero de injerto o el copolímero de injerto reticulado en agua).

20 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 ácido polietileno (met)acrílico en presencia de un catalizador ácido (tal como un catalizador ácido de Lewis) para formar una mezcla, y luego inyectar un componente monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar un copolímero de injerto.

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

30 El poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo en un disolvente puede disolver el copolímero con funcionalidad poliolefina a una temperatura alta (tal como 140°C). El componente monómero etilénicamente insaturado, tal como estireno o acrilato de butilo, puede polimerizarse en presencia de un iniciador. Los monómeros acrílicos pueden injertarse sobre el esqueleto de poliol oleoso o sobre los copolímeros acrílicos formados. Se descubrió que el ácido de polietileno como un copolímero con funcionalidad poliolefina era más compatible con un polímero de acrilato en presencia de un poliol de aceite y que el ácido de polietileno proporcionaba una buena adhesión y flexibilidad para el rendimiento de la película. El copolímero con funcionalidad poliolefina tenía a veces una fase separada con el  
 35 polímero de acrilato y produjo una película brumosa sin la presencia del poliol de aceite.

40 En algunas realizaciones de la invención, los polímeros de revestimiento formados a partir de polibutadieno epoxidado, tal como polybd600 en un disolvente, pueden disolver un copolímero de ácido polietilénico a una alta temperatura (tal como 140°C). Un componente monómero etilénicamente insaturado, tal como estireno o acrilato de butilo, puede polimerizarse en presencia de un iniciador. Los monómeros acrílicos pueden injertarse sobre el esqueleto 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 de ácido polietilénico y el grupo insaturado puede reaccionar con el componente monómero etilénicamente insaturado y reticularse para formar una composición de revestimiento usando reticuladores tales como reticuladores fenólicos y reticuladores basados en epoxi sin BPA.

45 Los polímeros de revestimiento formados a partir del poliol de aceite, el copolímero con funcionalidad poliolefina y el componente de monómero etilénicamente insaturado pueden reticularse para formar una composición de revestimiento usando reticuladores tales como reticuladores fenólicos y reticuladores basados en epoxi sin BPA. Las composiciones de revestimiento de la presente invención exhiben un rendimiento de película muy bueno cuando están recubiertas sobre sustratos, tales como extremos de fácil apertura de cerveza y bebida.

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

### Descripción detallada de la invención

55 Tal como se utiliza en las realizaciones anteriormente expuestas y en otras realizaciones de la descripción y reivindicaciones descritas en la presente memoria, los siguientes términos generalmente tienen el significado indicado.

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 latas, latas metálicas, extremos de fácil apertura, envases, recipientes, receptáculos o cualquier parte de los mismos utilizados para contener, tocar o contactar cualquier tipo de alimento o bebida. Además, los términos "sustrato", "lata(s) de alimentos" y "envases de alimentos" incluyen, por ejemplo, "extremos de lata", que se pueden estampar desde el lote de extremos de lata y se utilizan en el envasado de alimentos y bebidas.

5 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) y un copolímero con funcionalidad poliolefina para formar una mezcla, haciendo reaccionar la mezcla con un componente monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar un copolímero de injerto, y reticulando el copolímero de injerto con un reticulante para formar la composición de revestimiento, en el que el copolímero de injerto o el copolímero de injerto reticulado se invierte en agua. Las composiciones de revestimiento se pueden usar, *entre otros*, en la preparación de revestimientos de envasado para envases y recipientes de alimentos y bebidas.

15 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 ácido polietileno (met)acrílico y un componente monómero etilénicamente insaturado en presencia de un catalizador ácido (tal como un catalizador de ácido de Lewis), un iniciador para formar un copolímero de injerto y reticular el copolímero de injerto con un reticulante para formar la composición de revestimiento, en el que el copolímero de injerto o el copolímero de injerto reticulado se invierte en agua.

20 En algunas realizaciones de la invención, la composición de revestimiento es una composición de revestimiento a base de agua. Las composiciones de revestimiento a base de agua pueden contener un monómero sin funcionalidad y/o con funcionalidad hidroxilo, opcionalmente con niveles más altos de un monómero con funcionalidad ácido para producir dispersiones acuosas estables. Por ejemplo, la composición de revestimiento basada en agua puede incluir un componente monómero etilénicamente insaturado que tiene monómeros etilénicamente insaturados no funcionales tales como, por ejemplo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, estireno, metacrilato de bencilo y mezclas de los mismos y opcionalmente con menores cantidades de monómeros funcionales tales como, por ejemplo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de acetoacetoxi etilo, monometacrilato de ésteres de fosfato y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones de la invención, el monómero con funcionalidad hidroxilo se añade a un nivel de hasta aproximadamente 30% en peso de la mezcla de componentes de monómero etilénicamente insaturado, se añade el monómero con funcionalidad ácido a un nivel de hasta aproximadamente 30% en peso de la mezcla de componente monómero etilénicamente insaturado. En algunas realizaciones, el metacrilato de acetoacetoxi etilo se añade a un nivel de hasta aproximadamente 30% en peso de la mezcla de componentes monómeros etilénicamente insaturados. Se pueden añadir ésteres fosfato de monometacrilatos (tales como Sipomer Pam-100, Pam-200 y Pam-400) a un nivel de hasta aproximadamente 20% en peso de la mezcla de componentes monómeros etilénicamente insaturados. En algunas realizaciones, aproximadamente 10 a aproximadamente 50% en peso de la mezcla de componentes de monómero etilénicamente insaturado es un monómero con funcionalidad ácido. En algunas realizaciones, el monómero con funcionalidad ácido es ácido metacrílico.

35 El copolímero de injerto o el copolímero de injerto reticulado se puede invertir en agua para formar la composición de revestimiento, por ejemplo añadiendo una base neutralizante, tal como amoníaco o una amina terciaria tal como dimetil etanolamina y agua. El NV final (contenido no volátil en peso) es de aproximadamente 15 a aproximadamente 40% en peso en algunas realizaciones.

45 El aceite vegetal epoxidado puede usarse solo o en combinación con otros aceites vegetales epoxidados. Los aceites vegetales epoxidados se pueden preparar a partir de aceites vegetales, por ejemplo, añadiendo peróxido de hidrógeno y ácido fórmico o acético al aceite vegetal, y luego manteniendo la mezcla a una temperatura elevada hasta que algunos o todos los dobles enlaces carbono-carbono se conviertan en grupos epóxido.

50 Los aceites vegetales contienen principalmente glicéridos que son triésteres de glicerol y ácidos grasos con grados variables de insaturación. Por ejemplo, los aceites vegetales epoxidados para uso en la invención se pueden preparar a partir de aceites vegetales (triglicéridos de ácidos grasos) tales como ésteres de glicerol y ácidos grasos que tienen una cadena alquílica de aproximadamente 12 a aproximadamente 24 átomos de carbono. Los glicéridos de ácidos grasos que son triglicéridos en aceites de glicéridos insaturados se denominan generalmente 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 aceite de bogol, aceite de soja, aceite de cártamo y combinaciones de los mismos. Los aceites de triglicéridos en algunas realizaciones tienen cadenas de ácidos grasos idénticas o alternativamente tienen diferentes cadenas de ácidos grasos unidas a la misma molécula de glicerol. En algunas realizaciones, los aceites tienen cadenas de ácidos grasos que contienen enlaces dobles no conjugados. En algunas realizaciones, se usan cadenas de ácido graso de doble enlace sencillo o de doble enlace conjugado en cantidades menores. La insaturación de doble enlace en glicéridos se puede medir por el valor de yodo (número) que indica el grado de insaturación de doble enlace en las cadenas de ácidos grasos. Los aceites de glicéridos de ácidos grasos insaturados empleados en algunas realizaciones de la invención tienen

un valor de yodo mayor que aproximadamente 25 y alternativamente entre aproximadamente 100 y aproximadamente 210.

Los aceites vegetales naturales que se utilizan en la invención pueden ser, por ejemplo, mezclas de cadenas de ácidos grasos presentes como glicéridos e incluyen una distribución de ésteres de ácidos grasos de glicéridos, donde la distribución de ácidos grasos puede ser aleatoria pero dentro de un intervalo establecido que puede variar moderadamente dependiendo de las condiciones de crecimiento de la fuente vegetal. El aceite de soja se emplea en algunas realizaciones que comprende aproximadamente ácidos grasos en alrededor de un 11% de palmítico, alrededor de un 4% de esteárico, alrededor de un 25% de oleico, alrededor de un 51% de linolénico y alrededor de un 9% de linoleico, donde el oleico, linoleico y linolénico son ácidos grasos insaturados. Los aceites vegetales insaturados empleados en algunas realizaciones de la invención, incluyen aceites de glicéridos que contienen ésteres de glicéridos de ácidos grasos insaturados no conjugados tales como ácidos grasos linoleicos y linolénicos.

Los aceites de glicéridos insaturados incluyen aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de colza, aceite de cáñamo, aceite de linaza, aceite de mostaza silvestre, aceite de cacahuete, aceite de perilla, aceite de semilla de amapola, aceite de colza, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de canola, tall oil, y mezclas de los mismos. Los glicéridos de ácidos grasos para uso en la invención incluyen, por ejemplo, aquellos que contienen cadenas de ácido graso linoleico y linolénico, aceites tales como aceite de cáñamo, aceite de linaza, aceite de perilla, aceite de semilla de amapola, aceite de cártamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de canola, tall oil, aceite de semilla de uva, aceite de semilla de junquillo, aceite de maíz y aceites similares que contienen altos niveles de glicérido de ácido graso linoleico y linolénico. Los glicéridos pueden contener cantidades menores de ácidos grasos saturados en algunas realizaciones. Por ejemplo, se puede emplear aceite de soja que contiene predominantemente glicéridos de ácidos grasos linoleicos y linolénicos. Las combinaciones de tales aceites se emplean en algunas realizaciones de la invención. Los aceites vegetales pueden epoxidarse total o parcialmente por procedimientos conocidos, como por ejemplo, el uso de ácidos tales como el peroxiácido para la epoxidación de enlaces dobles insaturados del aceite vegetal insaturado. Los aceites de glicéridos insaturados empleados en algunas realizaciones incluyen mono-, diglicéridos y mezclas de los mismos con triglicéridos o ésteres de ácidos grasos 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 uva, aceite de cáñamo, aceite de linaza, aceite de mostaza silvestre, aceite de cacahuete, aceite de perilla, aceite de semilla de amapola, aceite de colza, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de canola, tall oil, un éster de ácido graso, monoglicérido o diglicérido de tales aceites, o una mezcla de los mismos.

Se utilizan fuentes comercialmente disponibles de aceites vegetales epoxidados en algunas realizaciones de la invención tales como, por ejemplo, aceite de soja epoxidado vendido bajo las denominaciones comerciales "VIKOLOX" y "VIKOFLEX 7170" disponible de Arkema, Inc, "DRAPEX 6,8" disponible en Chemtura Corporation, y "PLAS-CHECK 775" disponible de Ferro Corp. Otros aceites vegetales epoxidados para uso en la invención incluyen, por ejemplo, aceite de linaza epoxidado vendido bajo las denominaciones comerciales "VIKOFLEX 7190" disponible de Arkema, Inc. y "DRAPEX 10.4" disponible de Chemtura Corporation, aceite de semilla de algodón epoxidado, aceite de cártamo epoxidado y sus mezclas. El aceite de soja epoxidado se emplea en algunas realizaciones.

En algunas realizaciones de la invención, el material con funcionalidad hidroxilo incluye propilenglicol, etilenglicol, 1,3-propanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano, 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 tales como n-butanol, 2-etilhexanol, alcohol bencílico, solo, o en combinación con dioles o polioles.

El material con funcionalidad hidroxilo puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 95:5 en una relación en peso de material con funcionalidad hidroxilo a aceite vegetal epoxidado y, alternativamente, de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 40:60. En algunas realizaciones, la relación equivalente de la funcionalidad hidroxilo del material con funcionalidad hidroxilo a la funcionalidad oxirano en el aceite vegetal epoxidado es de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 3:1. En algunas realizaciones, la relación equivalente de funcionalidad hidroxilo a funcionalidad oxirano en el aceite vegetal epoxidado es de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 3:1. En algunas realizaciones, la relación 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 aproximadamente 3 o menos), un ácido trifílico, una sal de triflato de un metal del Grupo IIA, IIB, IIIA, IIIB o VIIIA de la Tabla Periódica de Elementos (según la convención IUPAC de 1970), una mezcla de dichas sales de triflato, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, la cantidad de catalizador ácido puede variar de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 10.000 ppm, y alternativamente de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 1.000 ppm, basado en el peso total de la mezcla de reacción. Los catalizadores incluyen, por ejemplo, los catalizadores de triflato de metal del Grupo IIA tales como triflato de magnesio, los catalizadores de triflato de metal del Grupo IIB tales como el triflato de

cinc y cadmio, los catalizadores de triflato de metal del Grupo IIIA tales como triflato de lantano, los catalizadores de triflato de metal del Grupo IIIB tales como triflato de aluminio, y los catalizadores de triflato de metal del Grupo VIIIA tales como triflato de cobalto, y combinaciones de los mismos. La cantidad de cada catalizador de triflato metálico puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000 ppm, alternativamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 ppm, basado en el peso total de la mezcla de reacción. Algunas realizaciones de la invención emplean un catalizador de triflato metálico en forma de una solución en un disolvente orgánico. Ejemplos de disolventes incluyen agua, alcoholes tales como n-butanol, etanol, propanol, así como disolventes de hidrocarburos aromáticos, disolventes polares cicloalifáticos tales como, por ejemplo, cetonas cicloalifáticas (por ejemplo ciclohexanona), disolventes alifáticos polares tales como, por ejemplo, alcoxialcanoles, 2-metoxietanol, disolventes sin funcionalidad hidroxilo, y mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones, el aceite vegetal epoxidado y el material con funcionalidad hidroxilo se calientan en presencia de un catalizador ácido a una temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente 160°C. En algunas realizaciones, está presente un disolvente durante la reacción del polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo con el copolímero con funcionalidad de poliolefina y el componente monómero etilénicamente insaturado, tal como por ejemplo una cetona tal como metilamilcetona, un disolvente aromático tal como xileno o Aromático 100, un disolvente de éster u otro disolvente sin funcionalidad hidroxilo, y mezclas de los mismos. Hasta aproximadamente el 50% de un disolvente basado en la mezcla de reacción de peso total se emplea en diversas realizaciones de la invención, y alternativamente se emplea aproximadamente de 5 a aproximadamente 30%. En algunas realizaciones, aproximadamente 10 a aproximadamente 50% en peso de la mezcla de componentes de monómero etilénicamente insaturado es un monómero con funcionalidad ácido. En algunas realizaciones, el monómero con funcionalidad ácido es ácido metacrílico. La composición de revestimiento se puede invertir en agua en algunas realizaciones añadiendo una base neutralizante, tal como amoníaco o una amina terciaria tal como dimetiletanolamina, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, tributilamina, agua o una combinación de los mismos. El NV final (contenido no volátil en peso) es de aproximadamente 15 a aproximadamente 40% en peso en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, es deseable tener una NV final (contenido no volátil en peso) de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 para algunas aplicaciones.

En algunas realizaciones, un copolímero con funcionalidad poliolefina y un componente monómero etilénicamente insaturado se mezclan con el polioli 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 con funcionalidad poliolefina puede ser ácido polietileno metacrílico, ácido polietilenacrílico, copolímeros de etileno y anhídrido maleico, copolímeros de propileno y anhídrido maleico, y combinaciones de los mismos. Tales copolímeros pueden ser Primacor 5980i disponible de Dow Chemical o Nucrel 925 disponible de DuPont. También, 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 una mejor estabilidad en presencia de polibutadieno epoxidado.

En algunas realizaciones, el monómero con funcionalidad ácido es ácido metacrílico. La composición de revestimiento puede invertirse en agua en algunas realizaciones mediante la adición de una base neutralizante, tal como amoníaco o una amina terciaria tal como dimetiletanolamina, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, tributilamina, agua o una combinación de los mismos. El NV final (contenido no volátil en peso) es de aproximadamente 15 a aproximadamente 40% en peso en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, es deseable tener un NV final (contenido no volátil en peso) de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 para algunas aplicaciones. Por ejemplo, el neutralizador puede emplearse en una cantidad de aproximadamente 10% a aproximadamente 150% en base a la cantidad de ácido a neutralizar en el sistema.

La mezcla puede hacerse reaccionar con un componente monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar un copolímero de injerto. El componente 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 polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo, el componente monómero etilénicamente insaturado y el iniciador se enfría después de aproximadamente una hora de mantenimiento para formar el copolímero de injerto. El término "acrílico" puede usarse para describir el copolímero de injerto como un copolímero de injerto acrílico.

El componente monómero etilénicamente insaturado puede estar compuesto de un solo monómero o una mezcla de monómeros. El componente monómero etilénicamente insaturado incluye uno o más o una mezcla de monómeros vinílicos, monómeros acrílicos, monómeros alifáticos, monómeros de acrilamida, ésteres vinílicos que incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, butiratos de vinilo, benzoatos de vinilo, acetatos de vinilisopropilo y ésteres vinílicos similares, halogenuros vinílicos que incluyen cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo y cloruro de vinilideno, hidrocarburos aromáticos vinílicos que incluyen estireno, metilestirenos y alquilestirenos inferiores similares, cloroestireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, monómeros de hidrocarburo alifático vinílico 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-dimetilbutadieno, isopreno, ciclohexano, ciclopentadieno y dicitlopentadieno. Los ésteres alquílicos de vinilo incluyen metil vinil éter, isopropil vinil éter, n-butil vinil éter, e isobutil vinil éter. Los monómeros acrílicos incluyen monómeros tales como, por ejemplo, ésteres alquílicos inferiores de

5 ácido acrílico o metacrílico que tienen una porción de éster alquílico que contiene entre aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, así como derivados aromáticos de ácido acrílico y metacrílico. Los monómeros acrílicos incluyen, por ejemplo, acrilato y metacrilato de metilo, acrilato y metacrilato de etilo, acrilato y metacrilato de butilo, acrilato y metacrilato de propilo, acrilato y metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato y metacrilato de ciclohexilo, acrilato y metacrilato de decilo, acrilato y metacrilato de isodecilo, acrilato y metacrilato de bencilo, diversos éteres de glicidilo reaccionados con ácidos acrílicos y metacrílicos, acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo tales como acrilatos y metacrilatos de hidroxietilo e hidroxipropilo, acrilato y metacrilato de glicidilo y aminoacrilatos y aminometacrilatos.

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

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

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

30 Se emplean diversos iniciadores solos o en combinación en algunas realizaciones de la invención. En algunas realizaciones, se emplean iniciadores con altas eficacias 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 hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno, peróxidos tales como por ejemplo peróxido de benzoílo, peróxido de caprílilo, 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, 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi-2-etilhexanoato y t-butilperoxi pivilato, perésteres tales como por ejemplo peracetato de t-butilo, perftalato de t-butilo, y perbenzoato de t-butilo, así como percarbonatos, tales como por ejemplo di(1-ciano-1-metiletil)peroxi dicarbonato, perfosfatos, peroctoato de t-butilo y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el iniciador está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15%, y alternativamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 5%, basado en el peso de la mezcla de monómeros.

45 La temperatura elegida para injertar el componente monómero etilénicamente insaturado puede variar con la semivida del iniciador seleccionado en algunas realizaciones de la invención. Por ejemplo, a 130°C, el peroxibenzoato de t-butilo tiene una semivida de aproximadamente 30 minutos y puede emplearse para el injerto. El peróxido de dibenzoilo tiene una semivida de 30 minutos a 100°C y 100°C podría ser una temperatura para injertar el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con peróxido de dibenzoilo en algunas realizaciones de la invención. Ampliamente, dependiendo de la semivida del iniciador utilizado, la reacción puede llevarse a cabo de aproximadamente 50 a aproximadamente 200°C.

50 En algunas realizaciones, una o más mezclas de un iniciador con o sin un disolvente se añaden 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 del disolvente en estas una o más mezclas pueden ser iguales o diferentes de las composiciones de estos componentes usadas para formar el copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo.

55 En algunas realizaciones, la composición de revestimiento se invierte en agua añadiendo una mezcla de una base neutralizante y agua. La composición de revestimiento puede reticularse mediante un compuesto con funcionalidad epoxi o un polímero con funcionalidad epoxi a partir de partículas reticuladas para mejorar la resistencia a la retorta. El reticulante puede ser un epoxi alifático tal como etilenglicol diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, 1,4-ciclohexanodimetanol diglicidil éter, poliglicol diepoxidado, poliglicol diglicidil éter, 1,6 hexanodiol diglicidil éter, trimetilolpropano triglicidil éter, trimetiloletano triglicidil éter, éter triglicidílico de glicerina propoxilado, epoxi cicloalifático, éter glicidílico de sorbital, o una combinación de los mismos. Los polímeros con funcionalidad

epoxidada pueden usarse como reticulantes tales como vegetales epoxidados, polibutadieno epoxidado, polioles epoxidados, copolímeros de (met)acrilato de poliglicidilo sintetizados y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el copolímero de injerto se mezcla con un reticulante para formar una composición de revestimiento curable. La composición de revestimiento reticulada puede proporcionar un rendimiento excelente de la película a horneado muy corto para aplicaciones de bobinas. Una lista de reticulantes para uso en la invención incluye epóxidos libres de bisfenol A, un copolímero de metacrilato de glicidilo, sorbitol epoxidado, benzoguanamina, benzoguanamina formaldehído, glicolurilo, melamina formaldehído, un reticulante fenólico, fenol formaldehído, urea formaldehído, un isocianato, isocianato bloqueado, el MC-16 de Sakuranomiya Chemical Company, EP-560, PH2028, PH2013/65B, PR899/60MPC de Cytec, PF6535LB de Hexion, SFC112/65 del Grupo SI, 7700 LB de Ruters, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se usa un copolímero de metacrilato de glicidilo como reticulante para ayudar a mejorar la resistencia de retorta y la química. La composición del copolímero reticulante puede incluir estireno, acrilato, metacrilato, (met)acrilatos funcionales, monómeros acrílicos que incluyen ésteres alquílicos inferiores de ácido acrílico o metacrílico que tienen una porción de éster alquílico que contiene entre aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, derivados aromáticos de ácido acrílico y metacrílico, acrilato y metacrilato de metilo, acrilato y metacrilato de etilo, acrilato y metacrilato de butilo, acrilato y metacrilato de propilo, acrilato y metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato y metacrilato de ciclohexilo, acrilato y metacrilato de decilo, acrilato y metacrilato de isodecilo, acrilato y metacrilato de bencilo, diversos éteres de glicidilo reaccionados con ácidos acrílicos y metacrílicos, acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo, tales como acrilatos y metacrilatos de hidroxietilo e hidroxipropilo, acrilato y metacrilato de glicidilo y aminoacrilatos y aminometacrilatos. La temperatura elegida para el reticulado del copolímero del componente monómero etilénicamente insaturado puede variar con la semivida del iniciador seleccionado en algunas realizaciones de la invención. Por ejemplo, a 130°C, el peroxibenzoato de t-butilo tiene una semivida de aproximadamente 30 minutos y puede emplearse para el injerto. El peróxido de dibenzoilo tiene una semivida de 30 minutos a 100°C, y 100°C podría ser una temperatura para injertar el polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo con peróxido de dibenzoilo en algunas realizaciones de la invención. Ampliamente, dependiendo de la semivida del iniciador utilizado, la reacción puede llevarse a cabo desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 130°C.

En diversas realizaciones, la relación de reticulante a copolímero de injerto es de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 90:10, y alternativamente de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 70:30. Opcionalmente, la mezcla de polímeros y reticulante puede ocurrir en presencia de un catalizador de curado. Los catalizadores de curado incluyen, por ejemplo, ácido dodecibencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido fosfórico y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, pueden mezclarse 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 de envasado en algunas realizaciones son de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 segundos a aproximadamente 260°C (500°F) a aproximadamente 315°C (600°F), y alternativamente de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 121°C (250°F) hasta aproximadamente 260°C (500°F).

Los copolímeros y las composiciones de revestimiento de la invención pueden incluir aditivos convencionales conocidos por los expertos en la técnica, tales como agentes de flujo, agentes tensioactivos, antiespumantes, aditivos anti-cráteres, 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, tales como, por ejemplo, latas, latas metálicas, extremos de fácil apertura, envases, recipientes, receptáculos, extremos de lata o cualquier parte de los mismos usados para contener o tocar cualquier tipo de comida o bebida. En algunas realizaciones, se aplican uno o más recubrimientos además de las composiciones de revestimiento de la presente invención, tales como, por ejemplo, una capa de imprimación puede aplicarse entre el sustrato y la composición de revestimiento.

Las composiciones de revestimiento se pueden aplicar a sustratos de cualquier manera conocida por los expertos en la técnica. En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento se pulverizan o se recubren con rodillo sobre un sustrato.

Cuando se aplican, las composiciones de revestimiento contienen, por ejemplo, entre aproximadamente 10% y aproximadamente 30% en peso de sólidos poliméricos con respecto a aproximadamente 70% a aproximadamente 90% de agua, incluyendo otros compuestos volátiles tales como cantidades mínimas de disolventes, si se desea. Para algunas aplicaciones, típicamente aquellas que no sean pulverización, los disolventes contenidos en la composición de revestimiento para ayudar a la formación de película están por ejemplo, entre aproximadamente 10% y aproximadamente 40% en peso de sólidos poliméricos. Se utilizan disolventes orgánicos en algunas realizaciones para facilitar el recubrimiento con rodillo u otros métodos de aplicación y tales disolventes pueden incluir n-butanol, 2-butoxi-etanol-1, xileno, propilenglicol, N-butilcellosolve, dietilenglicol monoetiléter y otros disolventes aromáticos y disolventes de ésteres, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, N-butilcellosolve se usa en combinación con propilenglicol. Las composiciones de revestimiento resultantes se aplican en algunas realizaciones por métodos convencionales conocidos en la industria de revestimiento. En algunas realizaciones, después de la aplicación sobre un sustrato, la composición de revestimiento se cura térmicamente a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 250°C.

- Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden estar pigmentadas y/o opacificadas con pigmentos y opacificantes conocidos en algunas realizaciones. Para muchos usos, incluyendo el uso en alimentos, por ejemplo, el pigmento puede ser óxido de zinc, negro de carbón o dióxido de titanio. Las composiciones de revestimiento resultantes se aplican en algunas realizaciones por métodos convencionales conocidos en la industria de revestimiento. Así, por ejemplo, se pueden usar métodos de aplicación de revestimiento por pulverización, con rodillo, inmersión y flujo para películas claras y pigmentadas. En algunas realizaciones, después de la aplicación sobre un sustrato, la composición de revestimiento se cura térmicamente a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 130°C a aproximadamente 250°C, y alternativamente más alto durante un tiempo suficiente para efectuar el curado completo así como para volatilizar cualquier componente fugitivo.
- 5 Para los sustratos destinados a envases de bebidas, el revestimiento se aplica en algunas realizaciones a una tasa en el intervalo de aproximadamente 0,08 mg/cm<sup>2</sup> (0,5 msi) hasta aproximadamente 2,32 mg/cm<sup>2</sup> (15 miligramos por pulgada cuadrada) de revestimiento de polímero por cm (pulgada) cuadrado de superficie de sustrato expuesta. En algunas realizaciones, el recubrimiento dispersable en agua se aplica a un espesor entre aproximadamente 0,015 mg/cm<sup>2</sup> (0,1 msi) y aproximadamente 0,178 mg/cm<sup>2</sup> (1,15 msi).
- 10 Para sustratos destinados a extremos de fácil apertura de la bebida, el revestimiento se aplica en algunas realizaciones a una tasa en el intervalo de aproximadamente 0,23 mg/cm<sup>2</sup> (1,5 msi) hasta aproximadamente 2,32 mg/cm<sup>2</sup> (15 miligramos por pulgada cuadrada) de revestimiento de polímero por cm cuadrado (pulgada) de superficie de sustrato expuesta. Las composiciones convencionales de revestimiento de envases se aplican al metal a aproximadamente 232 hasta aproximadamente 247°C. Algunas de las composiciones de revestimiento de la presente invención consiguen buenos resultados a aproximadamente 230°C o menos, tal como a aproximadamente 210°C o menos. Esta disminución de la temperatura proporciona un ahorro de energía al revestidor, y puede permitir el uso de diferentes aleaciones, como el acero estañado utilizado para extremos de fácil apertura. Esto también permite reciclar los extremos junto con el cuerpo de la lata. Cuando se utilizan como recubrimiento para el extremo de fácil apertura de un recipiente metálico, los recubrimientos de la invención muestran resistencia a bebidas retortadas, cafés acidificados, bebidas isotónicas y similares. En algunas realizaciones, el contenido de sólidos de la composición de revestimiento es mayor que aproximadamente 30% y la composición de revestimiento tiene una viscosidad de aproximadamente 35 a aproximadamente 200 mPs (centipoise) a un 30% de sólidos o superior para producir una película para producir un peso de película de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,4 mg/cm<sup>2</sup> (6 a aproximadamente 8 msi (miligramos por pulgada cuadrada)) de modo que se minimice la ampolla y de manera que la película pueda tener una buena resistencia química, tal como resistencia a la captación de aluminio. Algunas de las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden usar para aplicaciones tanto internas como externas de extremos de fácil apertura.
- 15  
20  
25  
30

### Ejemplos

La invención se describirá adicionalmente haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

- 35 La resistencia al rubor mide la capacidad de un revestimiento para resistir el ataque mediante diversas soluciones. Típicamente, el rubor se mide por la cantidad de agua absorbida en una película recubierta. Cuando la película absorbe agua, generalmente se vuelve turbia o se ve blanca. Las composiciones de revestimiento se evaluaron con una retorta de agua desionizada (90 minutos sumergida en agua a 121°C (250°F)). El rubor de retorta se midió visualmente en una escala de 0-5. Un rubor de 0 significa que no hay rubor. Un rubor de 5 significa que la película está completamente blanca.
- 40

La resistencia a disolventes se mide como una resistencia a disolventes, tales como metiletilcetona (MEK) o acetona. Este ensayo se realizó como se describe en la norma ASTM D 5402-93. Se presentan los números de doble frotamiento (es decir, un movimiento de ida y vuelta). MEK se utilizó en las pruebas actuales.

- 45 La fabricación de una copa Ericksen moldeada mide la capacidad de un sustrato recubierto para retener su integridad, ya que simula el proceso de formación para producir un extremo de lata de bebida. Es una medida de la presencia de grietas o fracturas en los rebordes. Las copas sumergidas de 25,4X25,4 mm (1X1) pulgadas fueron hechas por Ericksen Cupper.

- 50 Se realizaron pruebas de adhesión en las copas de Ericksen moldeadas para evaluar si el revestimiento se adhiere a las copas. El ensayo de adhesión se realizó de acuerdo con la norma ASTM D 3359-Método de Ensayo B, utilizando cinta SCOTCH 610, disponible en 3M-Company de Saint Paul, Minnesota. La adhesión se clasifica generalmente 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 estaba completamente fuera del sustrato.

Las ampollas se midieron mediante MEIJI Techno Microscopes y se hicieron referencia por la norma ASTM D714. Las ampollas fueron clasificadas por ninguno, unos pocos o densos en esta aplicación.

- 55 El rubor de agua se midió por la cantidad de agua absorbida en la película recubierta cuando la película se sumergió en agua. Se midió el rubor de vapor de agua. Las composiciones de revestimiento se evaluaron con una retorta de agua desionizada (90 minutos sumergida en agua a 121°C (250°F)). El rubor de la retorta se midió usando un evaluador del esmalte Waco. Los extremos de lata recubiertos se colocaron en el evaluador del esmalte Waco para

probar la cobertura del revestimiento en latas de bebida. Este ensayo muestra un índice de la cantidad de metal expuesto por la cobertura incompleta del esmalte en un LED digital claro y fácilmente legible. Cuando la lata se invierte, el electrodo y el extremo de la lata quedan sumergidos en el electrolito y la lectura se visualiza en el evaluador de esmalte.

- 5 Se usó resistencia al cloruro de cobre para medir la capacidad del sustrato recubierto después de la retorta de agua para retener su integridad cuando se somete a un proceso de formación para producir un extremo de lata de bebida. En este ensayo, los extremos de lata fabricados se expusieron a una solución de cloruro de cobre. El cobre se depositará en cualquier rotura o fractura que pueda existir en el extremo. Se preparó una solución de ensayo de sulfato de cobre con 2070 gramos de agua, 600 gramos de sulfato de cobre, 300 gramos de ácido clorhídrico y 30  
10 gramos de Dowfax 2A1. El sulfato de cobre se disolvió en el agua destilada en un vaso de precipitados de 4000 ml, después se añadió el ácido clorhídrico y Dowfax 2A1. El procedimiento de ensayo fue: (1) llenar la bandeja a una profundidad de 12,7 mm (½ pulgada) con la solución de sulfato de cobre; (2) hacer flotar los extremos con el lado interior hacia abajo sobre la solución; (3) ajustar el temporizador durante 30 minutos; y (4) después de transcurridos 30 minutos, retirar los extremos y sumergir en un recipiente con agua del grifo. El rubor se midió visualmente usando  
15 una escala de 0-5. Un rubor de 0 significa que no había tinción de cloruro de cobre en el extremo. Un rubor de 5 significa que la película estaba completamente teñida con cloruro de cobre.

Se utilizó un ensayo de ácido cítrico al 2% para simular una bebida ácida ac. Los extremos de lata se sumergieron en la solución de ácido cítrico al 2% durante 60 minutos a 121°C (250°F). Los resultados de la prueba se resumen a continuación. El rubor de retorta y la adhesión se midieron de la misma manera que los ejemplos anteriores.

#### 20 Ejemplo 1

Preparación de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo

- 47 gramos de propilenglicol, 250 gramos de aceite de soja epoxidado, 0,57 gramos de butanol y 0,11 gramos de Nacure Super A-218 (disponible de King Industries) se agitaron bajo nitrógeno y se calentaron a 140°C. La exotermia inicial se controló y la mezcla se mantuvo a 150°C durante aproximadamente 2 horas. El peso equivalente de epoxi  
25 fue de 36.648. La mezcla se enfrió a 100°C y se añadieron 345 gramos de butil cellosolve. El sólido final es 47,2%.

#### Ejemplo 2

Preparación de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo

- 76,38 gramos de propilenglicol, 335 gramos de aceite de soja epoxidado, 0,5 gramos de butanol y 0,1 gramos de Nacure Super A-218 (disponible de King Industries) se agitaron bajo nitrógeno y se calentaron a 140°C. La exotermia inicial se controló y la mezcla se mantuvo a 150°C durante aproximadamente 2 horas. El peso equivalente de epoxi  
30 fue 34.720. La mezcla se enfrió a 100°C. El sólido final es 90%.

#### Ejemplo 3

Preparación de Reticulante de Copolímero de Metacrilato de Glicidilo

- 80 gramos de éter monoetílico de dietilenglicol y 0,83 gramos de peroxoato de terc-butilo se calentaron a 100°C en un reactor. 30 gramos de metacrilato de glicidilo, 35 gramos de acrilato de butilo, 35 gramos de metacrilato de metilo y 4,2 gramos de peroxoato de terc-butilo se bombearon en el reactor durante 3 horas. A continuación, se añadió al reactor 1,0 gramo de peroxoato de terc-butilo y 5 gramos de éter monoetílico de dietilenglicol y se mantuvo durante 1 hora. A continuación, se añadió al reactor 1,0 gramo de peroxoato de terc-butilo y 5 gramos de éter monoetílico de dietilenglicol y se mantuvo durante 30 minutos. Finalmente, se añadieron al reactor 9 gramos de éter monoetílico de dietilenglicol y el reactor se enfrió a 50°C. El contenido final de sólidos fue del 50%.

#### Ejemplo 5

Preparación del copolímero de injerto

- Se mezclaron 71 gramos del poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo preparado en el ejemplo 1 con 14,2 gramos de Primacor 5980i. La mezcla se calentó a 120°C y se mantuvo durante dos horas. La mezcla se enfrió a 100°C después de una retención de dos horas. Se añadieron 24 gramos de butanol al reactor. Se mezclaron 17 gramos de metacrilato de metilo, 17 gramos de metacrilato de n-butilo, 5 gramos de metacrilato de hidroxipropilo, 10 gramos de ácido metacrílico, 17 gramos de butil cellosolve y 1,5 gramos de peróxido de benzoilo Aztec (75% en agua) en un recipiente separado y se alimentaron a la mezcla a 100°C durante 2,5 horas. A continuación, se añadieron 0,7 gramos de peroxoato de t-butilo y 7 gramos de butil cellosolve y se mantuvieron durante 1,5 horas a 100°C. A continuación, el reactor se enfrió a 95°C. A continuación, se añadieron 5,5 gramos de dimetiletanolamina y 10 gramos de agua desionizada y se mantuvo durante 30 minutos. A continuación, se bombearon 190 gramos de agua desionizada al reactor y el reactor se mantuvo a 95°C durante 45 minutos. A continuación, el reactor se enfrió a 50°C. El contenido final de sólidos fue 25,5%.

## Ejemplo 6

## Preparación de composiciones de revestimiento

5 Se formuló una composición de revestimiento como se muestra en la Tabla 1 a continuación. La película resultante se revistió sobre un sustrato de TFS 211 usando una varilla del número 12 que produjo un espesor de película de 0,31-0,38 mg/cm<sup>2</sup> (2,0-2,5 msi). La película de revestimiento se curó a una temperatura máxima de 235°C durante 17 segundos.

Tabla 1 (Composición del revestimiento)

	Comp. 4
Ejemplo 5	39,2 gramos
Cymel 303 LF	0
EP-560 fenólico	2,8 gramos
Resina Cymel 156	0
Catalizador de ácido dodecibencenosulfónico	0,15 gramos
Rubor de retorta de agua	2
Fricción con MEK	20
Copa Ericksen moldeada	DE ACUERDO

## Ejemplo 7

## 10 Preparación de copolímero de injerto con reticulantes

Se mezclaron 47 gramos del poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo preparado en el Ejemplo 2 con 33 gramos de Primacor 5980i, 5 gramos de polibutadieno polybd600 epoxidado, 52 gramos de éter monoetílico de dietilenglicol y 40 gramos de propilenglicol. La mezcla se calentó a 120°C y se mantuvo durante dos horas. La mezcla se enfrió a 100°C después de una retención de dos horas. 43,4 gramos de metacrilato de metilo, 6,6 gramos de metacrilato de n-butilo, 6,6 gramos de metacrilato de hidroxipropilo, 9,9 gramos de ácido metacrílico y 3,3 gramos de peróxido de t-benzoilo Aztec se mezclaron en un recipiente separado y se alimentaron a la mezcla a 100°C durante 2,5 horas. A continuación, se añadió 1,0 gramo de peroctoato de t-butilo y se mantuvo durante 1,5 horas a 100°C. A continuación, el reactor se enfrió a 95°C. A continuación, se añadieron 4 gramos de dimetiletanolamina y 25 gramos de agua desionizada y se mantuvo durante 30 minutos. El reactor se enfrió a 90°C. Se añadieron 38,5 gramos del reticulante del Ejemplo 3 al reactor. A continuación, se añadió al reactor una mezcla de 23 gramos de EP-560 fenólico (10% basado en el sólido total), 0,5 gramos de dimetiletanolamina y 4 gramos de propilenglicol. El reactor se calentó a 90°C. A continuación, se bombearon 160 gramos de agua desionizada en el reactor durante 30 minutos. El reactor se mantuvo a 90°C y durante 45 minutos después de que se bombeara agua. A continuación, el reactor se enfrió a 40°C. El contenido final de sólidos fue 36%.

## 25 Ejemplo 8

## Preparación de copolímero de injerto con reticulantes

Se mezclaron 47 gramos del poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo preparado en el Ejemplo 2 con 33 gramos de Primacor 5980i, 5 gramos de polibutadieno polybd600 epoxidado, 52 gramos de éter monoetílico de dietilenglicol y 40 gramos de propilenglicol. La mezcla se calentó a 120°C y se mantuvo durante dos horas. La mezcla se enfrió a 100°C después de una retención de dos horas. 43,4 gramos de metacrilato de metilo, 6,6 gramos de metacrilato de n-butilo, 6,6 gramos de metacrilato de hidroxipropilo, 9,9 gramos de ácido metacrílico y 3,3 gramos de peróxido de t-benzoilo Aztec se mezclaron en un recipiente separado y se alimentaron a la mezcla a 100°C durante 2,5 horas. A continuación, se añadió 1,0 gramo de peroctoato de t-butilo y se mantuvo durante 1,5 horas a 100°C. A continuación, el reactor se enfrió a 95°C. A continuación, se añadieron 4 gramos de dimetiletanolamina y 25 gramos de agua desionizada y se mantuvieron durante 30 minutos. El reactor se enfrió a 90°C. Se añadieron 38,5 gramos del reticulante del Ejemplo 3 en el reactor. A continuación, se añadió al reactor una mezcla de 34,3 gramos de EP-560 fenólico (15% basado en sólidos), 0,8 gramos de dimetiletanolamina y 6,0 gramos de propilenglicol. El reactor se calentó a 90°C. A continuación, se bombearon 180 gramos de agua desionizada en el reactor durante 30 minutos. El reactor se mantuvo a 90°C y durante 45 minutos después de que se bombeara el agua. A continuación, el reactor se enfrió a 40°C. El contenido final de sólidos fue 35,4%.

## ES 2 629 692 T3

El copolímero de injerto del Ejemplo 7 y el copolímero de injerto del Ejemplo 8 se revistieron sobre sustratos de TFS 211 usando una varilla del número 28 que produjo espesores de película de 1,01-1,09 mg/cm<sup>2</sup> (6,5-7,0 msi). Los paneles se fabricaron en 202 envolturas en una prensa de carcasas de una sola vez y se convirtieron en 202 extremos de bebidas. Los extremos se evaluaron en varias pruebas y los resultados se resumen en la Tabla 2.

5 Tabla 2

	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Retorta a 121°C (250 F) con vapor de agua (Evaluador del esmalte)	14,5	41,83
Retorta de agua sumergida 90 minutos a 121°C (250 F) (Evaluador del esmalte)	28,3	32,4
Exposición al metal de sulfato de cobre resistencia al rubor a los 30 minutos		
Pared del panel	1	0
Remache	2	2
Puntadas	4	2
Ácido cítrico al 2% 60 min a 121°C (250 F)	2	1
Rubor	No	No
Ampollas	< 1	0
Adhesión		

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de revestimiento 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 para formar un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo;
  - 5 b) mezclar el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un copolímero con funcionalidad poliolefina para formar una mezcla;
  - c) hacer reaccionar la mezcla con un componente monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar un copolímero de injerto; y
  - d) reticular el copolímero de injerto con un reticulante para formar la composición de revestimiento,
- 10 en donde el copolímero de injerto o el copolímero de injerto reticulado se invierte en agua.
2. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en donde el aceite vegetal epoxidado se deriva de un glicérido de ácido graso insaturado.
3. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en donde el material con funcionalidad hidroxilo comprende propilenglicol, 1,3-propanodiol, etilenglicol, neopentilglicol, trimetilolpropano, dietilenglicol, un
  - 15 poliéterglicol, alcohol bencílico, 2-etilhexanol, un poliéster, un policarbonato, una poliolefina con funcionalidad hidroxilo, o una mezcla de los mismos.
4. La composición de revestimiento según 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 según la reivindicación 1, en donde la relación en peso del poliol de aceite con
  - 20 funcionalidad hidroxilo al copolímero con funcionalidad poliolefina es de 80:20 a 20:80 basada en sólidos totales.
6. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en donde el catalizador ácido comprende un ácido fuerte tal como un ácido sulfónico, un ácido triflico, una sal de triflato de un metal del Grupo IIA, IIB, IIIA, IIIB o VIIIA de la Tabla Periódica de Elementos (según la convención IUPAC de 1970), una mezcla de dichas sales de triflato, o una combinación de las mismas.
7. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en donde la relación en peso del componente
  - 25 monómero etilénicamente insaturado al poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo a la poliolefina funcional es de 80:10:10 a 10:60:30.
8. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en donde el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo y el copolímero con funcionalidad poliolefina reaccionan con polibutadieno epoxidado.
9. La composición de revestimiento según la reivindicación 8, en donde la relación en peso del poliol de aceite al
  - 30 copolímero con funcionalidad poliolefina al polibutadieno epoxidado es de 50:40:10 a 89:10:1.
10. La composición de revestimiento según la reivindicación 8, en donde la relación en peso del componente
  - 35 monómero etilénicamente insaturado al poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo al copolímero con funcionalidad poliolefina al polibutadieno epoxidado es de 70:19:10:1 a 20:40:30:10.
11. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en donde el componente monómero etilénicamente
  - 40 insaturado comprende acrilato de butilo, metacrilato de metilo, estireno, metacrilato de bencilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de acetoacetoxietilo, un monometacrilato de éster fosfato o una mezcla de los mismos.
12. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en donde el iniciador comprende peroxibenzoato de t-butilo, peroctoato de t-butilo, peróxido de dibenzoilo, 1,1,3,3-tetrametilbutil-peroxi-2-etilhexanoato, o una mezcla de
  - 45 los mismos.
13. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en donde el iniciador está presente en una cantidad de 0,1 a 15% en peso del componente monómero etilénicamente insaturado.
14. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en donde la reacción de la etapa a) se lleva a cabo
  - 50 en presencia de un disolvente.
15. La composición de revestimiento según la reivindicación 15, en donde el disolvente comprende hasta un 90% basado en el peso total de la mezcla de reacción.
16. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en donde el reticulante comprende fenolformaldehído, melamina formaldehído, urea formaldehído, benzoguanamina formaldehído, un isocianato, un

isocianato bloqueado, epóxidos libres de bisfenol-A , un reticulante fenólico, un copolímero de(met)acrilato de glicidilo, sorbitol epoxidado, benzoguanamina, glicolurilo, o una mezcla de los mismos.

5 17. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en donde el copolímero con funcionalidad poliolefina comprende ácido polietilen-metacrílico, ácido polietilenacrílico, un copolímero de etileno y anhídrido maleico, copolímeros de propileno y anhídrido maleico, o una combinación de los mismos.

18. Un método de recubrimiento de un sustrato que comprende:

a) 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;

10 b) mezclar el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un copolímero con funcionalidad poliolefina para formar una mezcla;

c) hacer reaccionar la mezcla con un componente monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar un copolímero de injerto;

d) reticular el copolímero de injerto con un reticulante para formar la composición de revestimiento; y

e) aplicar la composición de revestimiento al sustrato,

15 En donde el copolímero de injerto o el copolímero de injerto reticulado se inverte en agua.

19. El método según la reivindicación 18, en donde el copolímero con funcionalidad poliolefina comprende ácido polietilen-metacrílico, ácido polietilenacrílico, un copolímero de etileno y anhídrido maleico, copolímeros de propileno y anhídrido maleico, o una combinación de los mismos.

20. Un sustrato recubierto con la composición de revestimiento según la reivindicación 1.

20 21. Un sustrato recubierto por el método según la reivindicación 18.