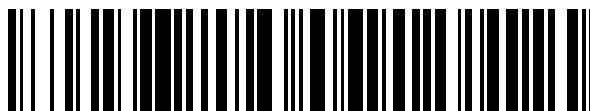


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 851**

51 Int. Cl.:

C09D 151/00	(2006.01) C08J 3/24	(2006.01)
C09D 123/08	(2006.01) C08K 3/34	(2006.01)
C08F 265/06	(2006.01) C08K 5/17	(2006.01)
C08F 255/02	(2006.01) C08J 5/00	(2006.01)
C08F 8/42	(2006.01)	
C08F 8/32	(2006.01)	
C08F 8/44	(2006.01)	
B82Y 30/00	(2011.01)	
B65D 25/14	(2006.01)	
C08J 3/03	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2014** **PCT/EP2014/054762**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014** **WO14140057**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2014** **E 14709305 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017** **EP 2970548**

54 Título: **Composiciones de revestimiento formadas a partir de emulsiones de látex compuestas de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201361802028 P
30.07.2013 EP 13178524

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LI, CATHY

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 662 851 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 formadas a partir de emulsiones de látex compuestas de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico

Antecedentes de la invención

5 1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento formadas a partir de emulsiones de látex compuestas de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico y a sustratos revestidos con las anteriores.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 Se han usado composiciones de revestimiento formadas a partir de resinas epoxi para revestir envases y recipientes para alimentos y bebidas. Aunque el peso de la evidencia científica, según lo interpretan las principales agencias reguladoras globales de seguridad alimentaria en EE.UU., Canadá, Europa y Japón, muestra que los niveles de bisfenol A a los que están expuestos los consumidores con los revestimientos basados en 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 interruptor endocrino. Existe también un deseo de eliminar
15 los tensioactivos de tales composiciones de revestimiento, porque los tensioactivos, en teoría, podrían disolverse en las bebidas.

La patente WO 2010/97353 de cesión común describe la preparación de emulsiones de látex usadas en composiciones de revestimiento útiles para revestir envases de bebida dentro de aplicaciones de pulverización. La publicación de patente WO 2012/089747 de cesión común describe la preparación de emulsiones de látex de
20 núcleo-carcasa para aplicaciones finales para bebida. Tales emulsiones de látex no han conseguido el rendimiento de los revestimientos basados en epoxi y no se han usado con éxito en una base comercial en composiciones de revestimiento para alimentos y bebidas.

Los copolímeros de (poli)etileno y ácido (met)acrílico de alto contenido de ácido y alto índice de fusión son dispersables en dispersiones acuosas alcalinas en las condiciones de reacción apropiadas. Tales dispersiones acuosas se usan ampliamente en adhesivos, aplicaciones de cuidado personal y aplicaciones de revestimiento de papel. El documento US 7.803.865 describe un proceso para preparar tales dispersiones acuosas en una extrusora. Sin embargo, las dispersiones de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico son hidrófilas y tienen poca resistencia química y poca resistencia al blanqueamiento. Se han usado reticulantes (tales como melamina formaldehído, urea formaldehído, fenol formaldehído, hidróxidos de metal alcalino, complejos de zinc/zirconio y
30 resinas epoxi) para mejorar la resistencia química y al blanqueamiento, aunque estos reticulantes no producen un revestimiento con la suficiente resistencia química y al blanqueamiento requerida para muchas aplicaciones de revestimiento de envases.

Hay necesidad de producir composiciones de revestimiento que no contengan bisfenol A o que estén sustancialmente libres de bisfenol A. Hay también necesidad de producir composiciones de revestimiento que no
35 contengan resinas fenólicas o que estén sustancialmente libres de resinas fenólicas y no contengan tensioactivos para reducir la migración de las composición de revestimiento en alimentos y bebidas.

Compendio de la invención

Los copolímeros de (poli)etileno y ácido (met)acrílico de alto contenido de ácido y alto índice de fusión son dispersables en dispersiones acuosas alcalinas en las condiciones de reacción apropiadas. Tales dispersiones acuosas se usan ampliamente en adhesivos, aplicaciones de cuidado personal y aplicaciones de revestimiento de papel. Sin embargo, las dispersiones de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico son hidrófilas y tienen poca resistencia química y poca resistencia al blanqueamiento. Se han usado reticulantes (tales como melamina formaldehído, urea formaldehído, fenol formaldehído, hidróxidos de metal alcalino, complejos de zinc/zirconio y
40 resinas epoxi) para mejorar la resistencia química y al blanqueamiento, aunque estos reticulantes no producen un revestimiento con la suficiente resistencia química y al blanqueamiento requerida para muchas aplicaciones de revestimiento de envases. Los productos de la presente invención incluyen el uso de ciertos reticulantes para reticular copolímeros acuosos de (poli)etileno y ácido (met)acrílico para proporcionar una combinación única de propiedades tales como resistencia al agua, flexibilidad, resistencia química y excelente adhesión sobre sustratos.

La presente invención proporciona una alternativa a resinas epoxi y tensioactivos libres que aún permite un curado sin formaldehído, fenólico y tensioactivo, resistencia al blanqueamiento, capacidad de esterilización en retorta y puede soportar bebidas difíciles de envasar. Las composiciones de revestimiento de la invención pueden prepararse con un proceso sencillo, que no requiere múltiples polímeros o fases de procesamiento para conseguir el efecto pretendido.

La presente invención incluye dispersiones en agua híbridas. En algunas realizaciones de la invención, se prepara una dispersión en agua híbrida mezclando un copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico en agua para formar

una mezcla, y hacer reaccionar la mezcla con un compuesto de organosilano para formar la dispersión en agua híbrida. La mezcla de reacción puede incluir una nanoarcilla y/o un neutralizador. Las dispersiones en agua híbridas de la invención pueden ser un copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico diseñado para combinar la repelencia de agua, el no ser contaminantes y la estabilidad térmica de un compuesto de organosilano con la resistencia mecánica, flexibilidad y cohesión de una matriz de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico.

La presente invención también incluye emulsiones de látex compuestas híbridas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico. En algunas realizaciones, se prepara una emulsión de látex compuesta híbrida de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico haciendo reaccionar una mezcla de una dispersión en agua híbrida con un componente de monómero etilénicamente insaturado. La mezcla de reacción puede incluir una nanoarcilla y/o un neutralizador.

Aún más, la presente invención incluye emulsiones de látex compuestas de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico. En algunas realizaciones, se prepara una emulsión de látex compuesta de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico por un método que comprende mezclar un copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico en agua para formar una mezcla, y mezclar la mezcla con un componente de monómero etilénicamente insaturado para formar la emulsión de látex compuesta de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico. La mezcla de reacción puede incluir una nanoarcilla y/o un neutralizador.

La presente invención también incluye emulsiones de látex compuestas híbridas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico. En algunas realizaciones, se prepara una emulsión de látex compuesta híbrida de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico haciendo reaccionar una mezcla de una emulsión de látex compuesta de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico con un compuesto de organosilano. La mezcla de reacción puede incluir una nanoarcilla y/o un neutralizador.

Pueden usarse dispersiones en agua híbridas, emulsiones de látex compuestas de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico, emulsiones de látex compuestas híbridas de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico en la preparación de composiciones de revestimiento adecuadas, *entre otras*, como revestimientos de envases para envases y recipientes para alimentos y bebidas, incluyendo botellas de plástico y con extremos de fácil apertura externo/interno para cerveza y bebida. Se fabrican típicamente extremos de fácil apertura para latas de cerveza y bebida revistiendo en primer lugar una hoja plana de un sustrato metálico, calentando el sustrato revestido, y después estampando o conformando el sustrato revestido en la forma deseada. Los revestimientos para extremos de lata de cerveza y bebida pueden aplicarse en pesos de película de aproximadamente 0,155 miligramos por centímetro cuadrado (1 miligramo por pulgada cuadrada) a aproximadamente 2,325 miligramos por centímetro cuadrado (15 miligramos por pulgada cuadrada) en una línea de revestimiento en bobina a alta velocidad. Las líneas de revestimiento en bobina a alta velocidad requieren un material de revestimiento que se seque y cure en unos pocos segundos puesto que se calienta muy rápidamente a una temperatura de metal pico que puede variar de aproximadamente 200 a aproximadamente 300°C.

La presente invención también incluye composiciones de revestimiento formadas a partir de lo anterior, métodos de revestir sustratos con lo anterior, y sustratos revestidos con lo anterior.

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 sustratos. El término "sustrato" como se usa en la presente memoria incluye, sin que ello pretenda ser limitante, botellas de plástico, latas, latas metálicas (tal como de aluminio), extremos de fácil apertura para cerveza y bebida, envase, recipientes, receptáculos, o cualquier parte de los mismos usados para contener, tocar o contactar con cualquier tipo de alimento o bebida. Asimismo, los términos "sustrato", "lata(s) de alimento", "recipientes para alimento" y similares incluyen, para un ejemplo no limitante, "extremos de lata", que pueden estamparse a partir de una reserva de extremos de lata y usarse en el envase de bebidas.

La presente invención incluye dispersiones en agua híbridas. En algunas realizaciones de la invención, se prepara una dispersión en agua híbrida mezclando un copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico en agua para formar una mezcla, y hacer reaccionar la mezcla con un compuesto de organosilano para formar la dispersión en agua híbrida. La mezcla de reacción puede incluir una nanoarcilla y/o un neutralizador. Las dispersiones en agua híbridas de la invención pueden ser un copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico diseñado para combinar la repelencia de agua, el ser no contaminante y la estabilidad térmica de un compuesto de organosilano con la resistencia mecánica, flexibilidad y cohesión de una matriz de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico.

Sin limitación, el copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico puede comprender una resina Primacor® disponible en Dow Chemical tal como Primacor® 5980i o Primacor® 5990i, una resina Nucrel® disponible en DuPont tal como Nucrel® 2806, Nucrel® 925, Nucrel® 960, y similares, así como combinaciones de las mismas. El copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 90% en peso de la dispersión en agua híbrida. Pueden estar presentes compuestos de base acuosa adicionales junto con el copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico.

En algunas realizaciones, el copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico que incluye, sin que ello pretenda ser

limitante, una dispersión en agua de resina Primacor® disponible en Dow Chemical tal como Primacor 5980i, Primacor® 5990i, una resina Nucrel® disponible en DuPont tal como Nucrel® 2806, Nucrel® 925 y Nucrel® 960, se prepara fácilmente poniendo en contacto la resina con una base a la temperatura de 95-120°C con un contenido de sólidos de 20-35% de sólidos. El proceso de dispersión debería llevarse a cabo a un mínimo de 92°C para un reactor abierto. Si se usa un reactor cerrado, pueden usarse temperaturas de 105-120°C para formar una dispersión en agua >27% sólidos.

El compuesto de organosilano de la invención puede incluir, sin que ello pretenda ser limitante, 3-trimetoxisilil propil metacrilato (MPS), 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, Dynasilan Glymo®, Dynasilan Glyeo® disponible en Evonik, CoatOsil® MP 200 de Momentive, aminoetilaminopropiltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano (VTES), tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, sílice coloidal, partículas de sílice inorgánica, y similares, así como combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el compuesto de organosilano está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30% en peso de sólidos de polímero totales, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 20% en peso o de aproximadamente 5 a aproximadamente 12% en peso.

En algunas realizaciones de la invención, una nanoarcilla puede incluir, sin que ello pretenda ser limitante, Closite® 30B, Closite® 11B, laponita sintética, y similares, así como mezclas de los mismos. La nanoarcilla puede mejorar la resistencia a la abrasión y la dureza de la composición de revestimiento. En algunas realizaciones, puede mezclarse una nanoarcilla con un componente de monómero etilénicamente insaturado. El componente de monómero etilénicamente insaturado puede hinchar la nanoarcilla y penetrar en el espacio intercapa de la nanoarcilla para obtener un producto intercalado. La intercapa de la nanoarcilla puede expandirse en un componente de monómero etilénicamente insaturado con la ayuda de una mezcladora de rotor de alta cizalla durante aproximadamente 30 a 40 minutos. La alta cizalla provoca que la capa de nanoarcilla se expanda para obtener una mezcla arcilla-monómero intercalada/exfoliada. La viscosidad de la mezcla arcilla-monómero aumenta drásticamente. La carga de nanoarcilla puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 5% en peso basado en el peso del componente de monómero etilénicamente insaturado. La polimerización ocurre a través de los monómeros, estando localizados algunos en la intercapa de nanoarcilla para producir un nanocompuesto exfoliado.

Las mezclas de reacción de la presente invención pueden incluir un neutralizador tal como, sin que ello pretenda ser limitante, amoníaco, una amina terciaria, dimetiletanolamina, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, tributilamina, morfolina, dietanolamina, trietanolamina, monoetanolamina, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, y similares, así como combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el neutralizador está presente en una cantidad de aproximadamente 20 a 100% mol a mol de ácido en el compuesto considerarlo un neutralizador.

La presente invención incluye emulsiones de látex compuestas híbridas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico. En algunas realizaciones, se preparan las emulsiones de látex compuestas híbridas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico haciendo reaccionar una mezcla de una dispersión en agua híbrida con un componente de monómero etilénicamente insaturado. La mezcla de reacción puede incluir una nanoarcilla y/o un neutralizador.

Las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico usadas en la presente invención pueden prepararse en algunas realizaciones por metodologías conocidas en la técnica, tales como, sin que ello pretenda ser limitante, polimerización en suspensión, polimerización interfacial y polimerización en emulsión. Las metodologías de polimerización en emulsión para preparar emulsiones de látex a partir de componentes de monómero etilénicamente insaturado se conocen bien en las técnicas relacionadas con polímeros, y puede usarse cualquier metodología de emulsión de látex convencional tal como, para un ejemplo no limitante, procesos discontinuos de carga única y múltiple, y procesos continuos. En algunas realizaciones, un componente de monómero etilénicamente insaturado (que puede incluir y/o funcionar como un reticulante) se prepara y añade en diferentes fases a la vasija de polimerización. El orden de adición del monómero (tal como monómeros de hidroxilo, organosilano y ácido) puede ser en el orden del más hidrófobo al más hidrófilo, lo que puede ayudar a aumentar la resistencia a esterilización en retorta, estabilizar las partículas de látex y proporcionar buena humectación y adhesión sobre sustratos revestidos. El componente de monómero etilénicamente insaturado (tal como glicidil metacrilato, glicerol dimetacrilato, 1,4-butanodiol dimetacrilato, o una combinación de los mismos) pueden incluir y/o funcionar como un reticulante para aumentar las propiedades mecánicas de la película y la resistencia a la abrasión. El componente de monómero etilénicamente insaturado puede variarse durante el transcurso de la polimerización, tal como, para un ejemplo no limitante, alterando la composición del componente de monómero etilénicamente insaturado que se alimenta a la vasija. Pueden usarse técnicas de polimerización tanto mono como multi-fásicas. En algunas realizaciones, las emulsiones de látex híbridas se preparan usando una emulsión de monómero de siembra para controlar el número y el tamaño de las partículas producidas por la polimerización en emulsión. El tamaño de partícula de las partículas de las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico se controla en algunas realizaciones ajustando la carga de tensioactivo inicial.

Hay al menos varias maneras diferentes de reticular las dispersiones en agua híbridas y las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico para elevar el peso molecular. En una realización, las dispersiones en agua híbridas y las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico pueden reticularse por al menos un componente de monómero

etilénicamente insaturado tal como tripropilenglicol di(met)acrilato, dietilenglicol di(met)acrilato, etil glicol di(met)acrilato, 1,6-hexanodiol di(met)acrilato, glicerol di(met)acrilato, o una combinación de los mismos. En otra realización, si las dispersiones en agua híbridas y las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico tienen grupos funcionales, tales como metacrilato ácido, las dispersiones en agua híbridas y las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico pueden reticularse por grupos glicídilo tales como, sin que ello pretenda ser limitante, glicidil metacrilato. En una tercera realización, si las dispersiones en agua híbridas y las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico tienen monómeros funcionales de grupo hidroxilo tales como, sin que ello pretenda ser limitante, hidroxipropil metacrilato, las dispersiones en agua híbridas y las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico pueden reticularse con una resina fenólica para conseguir propiedades físicas adecuadas de las dispersiones en agua híbridas y las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico sobre un sustrato.

Los reticulantes adecuados pueden incluir, pero sin que ello pretenda ser limitante, urea-formaldehído, fenol-formaldehído, benzoguanamina formaldehído, resinas fenólicas, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones de la invención, el componente de monómero etilénicamente insaturado puede incluir y/o funcionar como el reticulante. Además, el reticulante puede añadirse como un componente diferente del componente de monómero etilénicamente insaturado. En algunas realizaciones, la cantidad del reticulante es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30% en peso basado en los sólidos de polímero totales contenidos en las dispersiones en agua híbridas o las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico. El reticulante puede ayudar a mejorar la resistencia química y/o resistencia al blanqueamiento con agua. Sin embargo, si la cantidad del reticulante es demasiado alta, la película puede perder flexibilidad.

Pueden controlarse las estructuras de partícula de las dispersiones en agua híbridas y las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico mediante procesos de polimerización. Las partículas de las dispersiones en agua híbridas y las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico pueden prepararse por una serie de secuencias consecutivas de polimerización en emulsión con diferentes tipos de monómeros, donde el monómero de la segunda (tercera, etc.) fase se polimeriza en presencia de partículas de látex de siembra. Estas partículas de siembra pueden prepararse en una etapa diferente o formarse *in situ* durante la polimerización en emulsión.

El componente de monómero etilénicamente insaturado puede estar compuesto de un único monómero o de una mezcla de monómeros en diversas realizaciones de la invención. Cuando las dispersiones en agua híbridas o las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico se polimerizan con al menos un componente de monómero etilénicamente insaturado diferente para preparar las dispersiones en agua híbridas y las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico, puede añadirse al menos un componente de monómero etilénicamente insaturado diferente a la mezcla de monómeros. En algunas realizaciones, el componente de monómero etilénicamente insaturado puede incluir y/o funcionar como el reticulante. En algunas realizaciones, el componente de monómero etilénicamente insaturado y/o el componente de monómero etilénicamente insaturado diferente pueden estar presentes en una cantidad hasta aproximadamente 60% basado en el contenido de sólidos totales de la mezcla del componente de monómero etilénicamente insaturado. El componente de monómero etilénicamente insaturado y el componente de monómero etilénicamente insaturado diferente pueden incluir, sin que ello pretenda ser limitante, un compuesto de organosilano saturado o insaturado, un compuesto de organosilano con uno o más grupos orgánicos reactivos y uno o más grupos inorgánicos hidrolizables, uno o más monómeros de vinilo, monómeros acrílicos, monómeros alílicos, monómeros de acrilamida, ésteres de vinilo incluyendo, sin que ello pretenda ser limitante, vinil acetato, vinil propionato, vinil butiratos, vinil benzoatos, vinil isopropil acetatos, y ésteres de vinilo similares, haluros de vinilo incluyendo, sin que ello pretenda ser limitante, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo y cloruro de vinilideno, hidrocarburos aromáticos de vinilo incluyendo, sin que ello pretenda ser limitante, estireno, metil estirenos y estirenos de alquilo inferior similares, cloroestireno, vinil tolueno, vinil naftaleno, monómeros de hidrocarburo alifático de vinilo incluyendo, sin que ello pretenda ser limitante, alfa olefinas tales como, para un ejemplo no limitante, etileno, propileno, isobutileno, y ciclohexeno, así como dienos conjugados tales como, para un ejemplo no limitante, 1,3-butadieno, metil-2-butadieno, 1,3-piperileno, 2,3-dimetil butadieno, isopreno, ciclohexano, ciclopentadieno, dicitopentadieno, así como combinaciones de los mismos. Los vinil alquil éteres pueden incluir, sin que ello pretenda ser limitante, metil vinil éter, isopropil vinil éter, n-butil vinil éter, isobutil vinil éter, y combinaciones de los mismos. Los monómeros acrílicos pueden incluir, sin que ello pretenda ser limitante, monómeros tales como, para un ejemplo no limitante, ésteres de alquilo inferior de ácido acrílico o metacrílico que tienen una parte éster de alquilo distinto de metilo o etilo que contiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono, así como derivados aromáticos de ácido acrílico y metacrílico, y combinaciones de los mismos. Los monómeros acrílicos pueden incluir, para un ejemplo no limitante, butil acrilato y metacrilato, propil acrilato y metacrilato, 2-etil hexil acrilato y metacrilato, ciclohexil acrilato y metacrilato, decil acrilato y metacrilato, isodecilacrilato y metacrilato, bencil acrilato y metacrilato, diversos glicidil éteres que han reaccionado con ácidos acrílico y metacrílico, hidroxil alquil acrilatos y metacrilatos tal como sin que ello pretenda ser limitante, hidroxietil e hidroxil propil acrilatos y metacrilatos, y amino acrilatos y metacrilatos, así como combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el componente de monómero etilénicamente insaturado y/o el componente de monómero

etilénicamente insaturado diferente incluyen al menos un multi-componente de monómero etilénicamente insaturado efectivo para elevar el peso molecular y ayudar en la reticulación. Algunos ejemplos no limitantes de multi-componentes de monómero etilénicamente insaturado incluyen alil (met)acrilato, tripropilenglicol di(met)acrilato, dietilenglicol di(met)acrilato, etilenglicol di(met)acrilato, 1,6-hexanodiol di(met)acrilato, 1,3-butilen glicol (met)acrilato, polialquilen glicol di(met)acrilato, dialil ftalato, trimetilolpropano tri(met)acrilato, divinilbenceno, diviniltolueno, trivinilbenceno, divinilnaftaleno, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el multi-componente de monómero etilénicamente insaturado está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% del contenido de sólidos totales de la mezcla del componente de monómero etilénicamente insaturado.

En algunas realizaciones de la invención, el componente de monómero etilénicamente insaturado y/o el componente de monómero etilénicamente insaturado diferente se mezcla en un soporte para formar una emulsión de monómero. Opcionalmente, está presente una base en la mezcla. En algunas realizaciones, el estabilizador está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1% a 5,0% en peso de sólidos poliméricos. Algunos ejemplos no limitantes de una base incluyen amoniaco, dimetiletanolamina, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la base está presente en una cantidad de aproximadamente 50% a 100% mol a mol de estabilizador.

En algunas realizaciones, el soporte incluye, sin que ello pretenda ser limitante, agua, un codisolvente soluble en agua, o una combinación de los mismos. El soporte está presente en una cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 70% en peso de la emulsión de látex híbrida en algunas realizaciones.

En algunas realizaciones de la invención, la emulsión de monómero, la dispersión en agua híbrida, y/o la emulsión de látex compuesta de organosilano de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico se hace reaccionar con uno o más iniciadores. El iniciador puede incluir, para un ejemplo no limitante, un iniciador que se descompone térmicamente a la temperatura de polimerización para generar radicales libres. Algunos ejemplos de iniciadores incluyen, sin que ello pretenda ser limitante, especies tanto solubles en agua como insolubles en agua, así como combinaciones de las mismas. Algunos ejemplos de iniciadores que generan radicales libres incluyen, para un ejemplo no limitante, persulfatos, tal como sin que ello pretenda ser limitante, amonio o metal alcalino (potasio, sodio o litio) persulfato, compuestos azo tales como, sin que ello pretenda ser limitante, 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo), y 1-t-butil-azocianociclohexano), hidroperóxidos tales como, sin que ello pretenda ser limitante, t-butil hidroperóxido e hidroperóxido de cumeno, peróxidos tales como, sin que ello pretenda ser limitante, benzoil peróxido, caprill peróxido, di-t-butil peróxido, etil 3,3'-di(t-butilperoxi) butirato, etil 3,3'-di(t-amilperoxi) butirato, t-amilperoxi-2-etil hexanoato, y t-butilperoxi pivalato, perésteres tales como, sin que ello pretenda ser limitante, t-butil peracetato, t-butil perftalato, y t-butil perbenzoato, percarbonatos, tales como, sin que ello pretenda ser limitante, di(1-ciano-1-metiletil)peroxi dicarbonato, perfosfatos, y similares, así como combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el iniciador se usa en solitario o como el componente oxidante de un sistema redox, que puede incluir, sin que ello pretenda ser limitante, un componente reductor tal como, para un ejemplo no limitante, ácido ascórbico, ácido maleico, ácido glicólico, ácido oxálico, ácido láctico, ácido tioglicólico, o un sulfito de metal alcalino tal como, sin que ello pretenda ser limitante, un hidrosulfito, hiposulfito o metabisulfito tal como, sin que ello pretenda ser limitante, hidrosulfito sódico, hiposulfito potásico y metabisulfito potásico, o formaldehído sulfoxilato sódico, así como combinaciones de los mismos. El componente reductor puede denominarse acelerador o activador del catalizador.

El iniciador y el acelerador, que pueden denominarse como sistema iniciador, pueden usarse en algunas realizaciones en proporciones de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 5% basado en el peso del componente de monómero etilénicamente insaturado que se va a copolimerizar. Los promotores, tales como, sin que ello pretenda ser limitante, sales cloruro y sulfato de cobalto, hierro, níquel o cobre se emplean opcionalmente en cantidades de aproximadamente 2 a aproximadamente 200 ppm en algunas realizaciones. Algunos ejemplos no limitantes de sistemas de catalizador redox incluyen, sin que ello pretenda ser limitante, terc-butil hidroperóxido/formaldehído sulfoxilato sódico/Fe(II), persulfato de amonio/bisulfito sódico/ hidrosulfito sódico/Fe(II), y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la temperatura de polimerización es de aproximadamente temperatura ambiente a aproximadamente 90°C, y la temperatura puede optimizarse para el sistema iniciador empleado, como es convencional.

En algunas realizaciones de la invención, la agregación de partículas poliméricas puede limitarse incluyendo un tensioactivo estabilizador durante la polimerización. Para un ejemplo no limitante, las partículas en crecimiento pueden estabilizarse durante la polimerización en emulsión mediante uno o más tensioactivos tales como, sin que ello pretenda ser limitante, ácido dodecibenceno sulfónico, un tensioactivo aniónico o no iónico, o una combinación de los mismos. Pueden usarse otros tipos de agentes estabilizadores en algunas realizaciones, tales como, sin que ello pretenda ser limitante, coloides protectores. En términos generales, los tensioactivos aniónicos convencionales con metal, tensioactivos no iónicos que contienen cadenas de polietileno y otros coloides protectores, tienden a conferir sensibilidad al agua a las películas resultantes. En algunas realizaciones de la invención, es deseable minimizar o evitar el uso de estos tensioactivos aniónicos y no iónicos convencionales. En algunas realizaciones, se emplea el tensioactivo estabilizador durante la polimerización de siembra.

Se usan agentes de transferencia de cadena en algunas realizaciones de la invención para ayudar a controlar el

peso molecular de la emulsión de látex híbrida. Algunos ejemplos no limitantes de agentes de transferencia de cadena incluyen mercaptanos, polimercaptanos, compuestos de polihalógeno, alquil mercaptanos tales como, sin que ello pretenda ser limitante, 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 que ello pretenda ser limitante, metil mercaptopropionato y ácido 3-mercaptopropiónico, alcoholes tales como, sin que ello pretenda ser limitante, isopropanol, isobutanol, alcohol laurílico y alcohol t-octílico, compuestos halogenados tales como, sin que ello pretenda ser limitante, tetracloruro de carbono, tetracloroetileno, tricloro-bromoetano, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, se usa hasta aproximadamente 10% en peso de un agente de transferencia de cadena, basado en el peso de la mezcla del componente de monómero etilénicamente insaturado. Puede controlarse el peso molecular de la emulsión de látex híbrida en algunas realizaciones controlando la razón de iniciador al componente de monómero etilénicamente insaturado.

En algunas realizaciones, el sistema iniciador y/o agente de transferencia de cadena se disuelve o dispersa en medios fluidos diferentes o en el mismo medio fluido, y después se añade gradualmente a la vasija de polimerización. En algunas realizaciones, se añade el componente de monómero etilénicamente insaturado (ya sea puro o disuelto o dispersado en un medio fluido) simultáneamente con el catalizador y/o el agente de transferencia de cadena. El catalizador puede añadirse a la mezcla de polimerización para "capturar" el monómero residual después de que la polimerización se haya completado sustancialmente para polimerizar el monómero residual.

En algunas realizaciones, se añade una mezcla de monómero adicional de un componente de monómero etilénicamente insaturado y un estabilizador a la emulsión de monómero. 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 realizaciones antes de la adición del iniciador, después de la adición del iniciador, o tanto antes como después de la adición del iniciador. Las composiciones del componente de monómero etilénicamente insaturado y base en la mezcla de monómero adicional pueden ser iguales a o diferentes de las composiciones de estos componentes en la emulsión de monómero.

Las dispersiones en agua híbridas y las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico pueden hacerse reaccionar con un neutralizador en algunas realizaciones de la invención para formar una composición de revestimiento. En algunas realizaciones, la reacción ocurre en presencia de un disolvente con o sin un reticulante fenólico, tal como, sin que ello pretenda ser limitante MC-16 de Sakuranomiya Chemical Company, EP-560, PH2028, PH2013/65B y PR899/60MPC de Cytec, PF6535LB de Hexion, SFC112/65 de SI Grupo, 7700 FB de Ruters, o una combinación de los mismos. Los disolventes pueden incluir, sin que ello pretenda ser limitante, xileno, benceno, etil benceno, tolueno, alcoxi alcanoles, metanol, etanol, propanol, butanol, alquil éteres de etileno, alquil éteres de propilenglicol, etilenglicol monobutil éter, etilenglicol etil éter, dietilenglicol monobutil éter, una cetona, un disolvente aromático, un disolvente de éster, un disolvente con funcionalidad hidroxilo, y combinaciones de los mismos. La cantidad del 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 líquida. Si está presente agua, la cantidad de agua en la composición de revestimiento puede variar de aproximadamente 20% a aproximadamente 50%.

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, eflorescencia del lubricante y resistencia a la abrasión. Para un ejemplo no limitante, si el polímero tiene mayores cantidades de ácido metacrílico, entonces el polímero puede tener una mayor Tg. En algunas realizaciones de la invención, la Tg es de aproximadamente 5 a aproximadamente 50°C. Si la Tg es demasiado baja, la película puede ser demasiado blanda y puede tener una resistencia a la abrasión insuficiente. Si la Tg es demasiado alta, la película puede arrugarse y puede no tener suficiente flexibilidad, lo que puede disminuir el rendimiento de la película. La temperatura de curado puede ser de aproximadamente 200 a aproximadamente 300°C.

Las dispersiones en agua híbridas y las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico y las composiciones de revestimiento de la invención pueden incluir aditivos convencionales conocidos por los expertos en la materia tales como, sin que ello pretenda ser limitante, aditivos para controlar la espuma, reducir la tensión superficial en equilibrio y dinámica, o para controlar la reología y lubricidad de la superficie. Las cantidades pueden variar dependiendo de la aplicación de revestimiento y rendimiento deseados de cualquier manera conocida por los expertos en la materia.

Pueden aplicarse una o más composiciones de revestimiento de la invención a un sustrato en algunas realizaciones, tal como, para un ejemplo no limitante, latas, latas metálicas, extremos de fácil apertura para cerveza y bebida, envases, recipientes, receptáculos, extremos de lata, o cualquier parte de las mismas usadas para contener o tocar cualquier tipo de alimento o bebida. En algunas realizaciones, se aplican una o más composiciones de revestimiento además de la composición de revestimiento de la presente invención, tal como, para un ejemplo no limitante, puede aplicarse un revestimiento de imprimación entre el sustrato y una composición de revestimiento de la presente invención.

Pueden aplicarse las composiciones de revestimiento a sustratos de cualquier manera conocida por los expertos en la materia. En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento se pulverizan sobre un sustrato. Cuando se pulveriza, la composición de revestimiento puede contener, para un ejemplo no limitante, de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso de los sólidos poliméricos respecto a aproximadamente 70 a aproximadamente 90% de agua, incluyendo otros volátiles tales como, sin que ello pretenda ser limitante, cantidades mínimas de disolventes, si se desea. Para algunas aplicaciones, típicamente aquellas distintas de la pulverización, las dispersiones poliméricas acuosas pueden contener, para un ejemplo no limitante, de aproximadamente 20 a aproximadamente 60% en peso de los sólidos del polímero. Pueden utilizarse disolventes orgánicos en algunas realizaciones para facilitar la pulverización u otros métodos de aplicación y tales disolventes pueden incluir, sin que ello pretenda ser limitante, n-butanol, 2-butoxi-etanol-1, xileno, tolueno, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se usa n-butanol junto con 2-butoxi-etanol-1. Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden estar pigmentadas y/u opacificadas con pigmentos y opacificantes conocidos en algunas realizaciones. Para muchos usos, incluyendo uso alimentario para un ejemplo no limitante, el pigmento puede ser dióxido de titanio.

Las composiciones de revestimiento acuosas resultantes pueden aplicarse en algunas realizaciones por métodos convencionales conocidos en la industria del revestimiento. Por lo tanto, para un ejemplo no limitante, pueden usarse métodos de aplicación de revestimiento de pulverización, laminado, inmersión y aspersion para películas tanto transparentes como pigmentadas. En algunas realizaciones, después de la aplicación sobre un sustrato, el revestimiento puede curarse térmicamente a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 215 a aproximadamente 250°C y, alternativamente, mayores, durante un tiempo suficiente para efectuar el curado completo así como la volatilización de cualquier componente fugitivo en su interior.

Para sustratos concebidos como recipientes para bebida, las composiciones de revestimiento pueden aplicarse en algunas realizaciones a una tasa en el intervalo de aproximadamente 0,0075 (0,5) a aproximadamente 2,325 miligramos por centímetro cuadrado (15 miligramos por pulgada cuadrada) de revestimiento de polímero por pulgada cuadrada (1 pulgada cuadrada = 6,452 cm²) de superficie de sustrato expuesta. En algunas realizaciones, la composición de revestimiento dispersable en agua puede aplicarse a un espesor de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 micrómetros.

En comparación con materiales comerciales epoxi-acrílicos convencionales, la presente invención ofrece simplicidad de fabricación en algunas realizaciones porque puede usarse un único polímero en el proceso de polimerización en emulsión. Fue sorprendente que pudieran conseguirse las propiedades deseadas mediante reacciones de reticulación sol-gel. Un aspecto único de la invención es que puede usarse un compuesto de organosilano (tal como MPS o 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano) en las dispersiones en agua híbridas y las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico para contribuir a dispersiones en agua híbridas, emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico y composiciones de revestimiento que tienen resistencia al blanqueamiento, resistencia a la abrasión, resistencia a la formación de ampollas, dureza y resistencia al arañado aceptables. Pueden combinarse resinas fenólicas o reticulantes adicionales en las emulsiones de látex híbridas para potenciar las propiedades de la película. Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden aplicarse sobre paneles y durante la fabricación de extremos de fácil apertura de bebida para aplicaciones de revestimiento de envases.

Para sustratos concebidos como extremos de fácil apertura de bebida, se aplican los revestimiento en algunas realizaciones a una tasa en el intervalo de aproximadamente 0,2325-2,3255 mg/cm² (1,5 a aproximadamente 15 miligramos) de revestimiento de polímero por pulgada cuadrada de superficie de sustrato expuesta. Se aplican composiciones de revestimiento de envase convencionales a metal a aproximadamente 232 a aproximadamente 247°C. Algunas de las composiciones de revestimiento de la actual invención consiguen buenos resultados a aproximadamente 230°C o menos, tal como a aproximadamente 210°C o menos. La temperatura reducida proporciona ahorros de energía al revestidor, y puede permitir el uso de diferentes aleaciones, tales como acero estañado, usadas para extremos de fácil apertura. Esto permite también reciclar los extremos junto con el cuerpo de la lata.

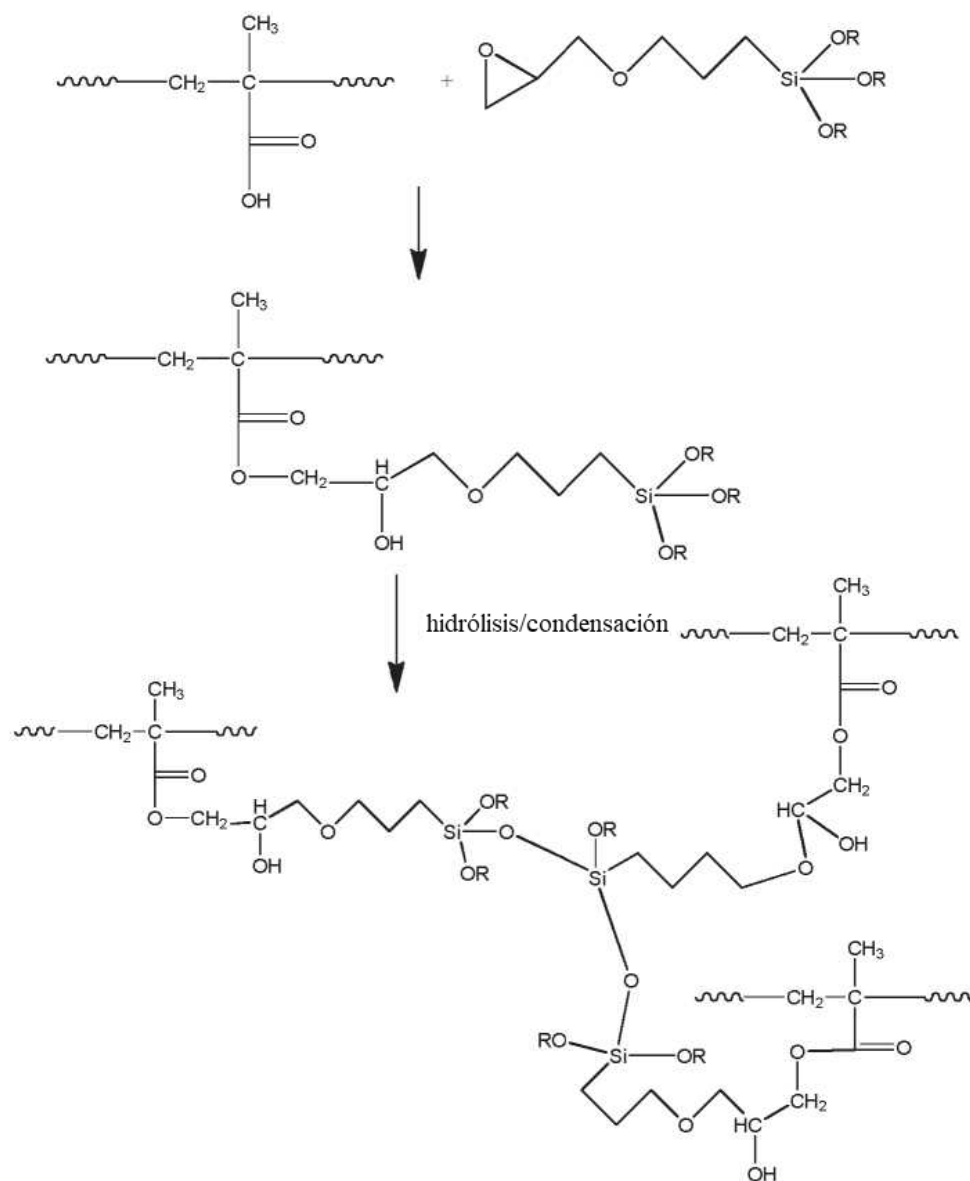
En algunas realizaciones de la invención, las dispersiones en agua híbridas y las emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico pueden prepararse por mini-polimerización en emulsión. La mini-polimerización en emulsión puede realizarse con una mezcladora Ross de alta cizalla durante aproximadamente 10 minutos a velocidad media y después aproximadamente otros 10 minutos a alta velocidad (>10,000 rpm) para conseguir partículas estables. Esta mezcla, junto con una solución de iniciador puede bombearse a un reactor para formar dispersiones en agua híbridas y emulsiones de látex compuestas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico.

Aún más, la presente invención incluye emulsiones de látex compuestas de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico. En algunas realizaciones, se prepara una emulsión de látex compuesta de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico por un método que comprende mezclar un copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico en agua para formar una mezcla, y mezclar la mezcla con un componente de monómero etilénicamente insaturado para formar la emulsión de látex compuesta de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico. La mezcla de reacción puede incluir una nanoarcilla y/o un neutralizador.

La presente invención también incluye emulsiones de látex compuestas híbridas de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico. En algunas realizaciones, una emulsión de látex compuesta híbrida de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico se prepara haciendo reaccionar una mezcla de una emulsión de látex compuesta de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico con un compuesto de organosilano. La mezcla de reacción puede incluir una nanoarcilla y/o un neutralizador.

El compuesto de organosilano en solitario o junto con un reticulante puede reticular una dispersión en agua híbrida, una emulsión de látex compuesta híbrida de copolímero de organosilano de (poli)etileno y ácido (met)acrílico, o una emulsión de látex compuesta de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico para mejorar resistencia blanqueamiento en retorta.

Se contempla que la doble naturaleza del compuesto de organosilano permite que el compuesto de organosilano reaccione con polímeros tanto inorgánicos como orgánicos, como se muestra en el Esquema 1.



Esquema 1 - Un polímero orgánico ácido reacciona con 3-glicidiloxipropiltrialcoxilano

(R puede ser un grupo metilo o etilo).

En algunas realizaciones, un grupo funcional, tal como un ácido en la cadena de polímero orgánico, puede reaccionar con un grupo funcional orgánico, tal como un epoxi, en el compuesto de organosilano. Los grupos silanol en la fase inorgánica pueden experimentar una reacción de condensación a un alto pH. Las velocidades de

condensación pueden aumentar con el aumento del pH y/o la temperatura, dando como resultado una red altamente reticulada como se muestra en el Esquema 1. La formación de una red de sílice puede mejorar la estabilidad térmica del polímero, la resistencia mecánica y la resistencia al blanqueamiento de la película de revestimiento. La red reticulada puede mejorar la resistencia al blanqueamiento y a la esterilización en retorta.

Los productos de la presente invención pueden comprender una estructura de partícula de dispersión en agua relativamente homogénea y/o una estructura de partícula de dispersión en agua no homogénea. La estructura de partícula de dispersión en agua híbrida puede controlarse mediante los procesos de polimerización incluyendo, para un ejemplo no limitante, un proceso de polimerización multi-etapa. Tales estructuras de partícula normalmente se preparan mediante una serie de secuencias consecutivas de polimerización en emulsión con diferentes tipos de monómeros, donde el monómero de la segunda etapa se polimeriza en presencia de partículas de siembra en dispersión en agua.

Los productos de la invención pueden incluir aditivos convencionales conocidos por los expertos en la materia, tales como, sin que ello pretenda ser limitante, aditivos para controlar la espuma, reducir la tensión superficial en equilibrio y dinámica, o controlar la reología y la lubricidad de la superficie. Las cantidades pueden variar dependiendo de la aplicación de revestimiento y del rendimiento deseados, de cualquier manera conocida por los expertos en la materia.

Pueden aplicarse una o más composiciones de revestimiento de la invención a un sustrato en algunas realizaciones, tales como, para un ejemplo no limitante, latas, latas metálicas, extremos de fácil apertura de cerveza y bebida, envases, recipientes, receptáculos, extremos de lata, o cualquier parte de las mismas usada para contener o tocar cualquier tipo de alimento o bebida. En algunas realizaciones, se aplica una o más composiciones de revestimiento además de la composición de revestimiento de la presente invención, tal como, para un ejemplo no limitante, puede aplicarse un revestimiento de imprimación entre el sustrato y una composición de revestimiento de la presente invención.

Pueden aplicarse las composiciones de revestimiento a sustratos de cualquier manera conocida por los expertos en la materia. En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento se pulverizan sobre un sustrato. Cuando se pulveriza, la composición de revestimiento puede contener, para un ejemplo no limitante, de aproximadamente 10% a aproximadamente 30% en peso de los sólidos poliméricos con respecto a aproximadamente 70% a aproximadamente 90% de agua, incluyendo otros volátiles tales como, sin que ello pretenda ser limitante, cantidades mínimas de disolventes, si se desea. Para algunas aplicaciones, típicamente aquellas distintas de pulverización, las dispersiones poliméricas acuosas pueden contener, para un ejemplo no limitante, de aproximadamente 20% a aproximadamente 60% en peso de los sólidos del polímero. Pueden utilizarse disolventes orgánicos en algunas realizaciones para facilitar la pulverización u otros métodos de aplicación y tales disolventes pueden incluir, sin que ello pretenda ser limitante, n-butanol, 2-butoxi-etanol-1, xileno, tolueno, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se usa n-butanol junto con 2-butoxi-etanol-1. Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden estar pigmentadas y/u opacificadas con pigmentos y opacificantes conocidos, en algunas realizaciones. Para muchos usos, incluyendo uso alimentario para un ejemplo no limitante, el pigmento puede ser dióxido de titanio. Pueden aplicarse las composiciones de revestimiento acuosas resultantes en algunas realizaciones por métodos convencionales conocidos en la industria del revestimiento. Por lo tanto, para un ejemplo no limitante, pueden usarse métodos de aplicación de revestimiento de pulverización, laminado, inmersión y aspersión para películas tanto transparentes como pigmentadas. En algunas realizaciones, después de la aplicación sobre un sustrato, el revestimiento puede curarse térmicamente a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 215°C a aproximadamente 250°C y, alternativamente, mayores, durante un tiempo suficiente para efectuar el curado completo así como volatilizar cualquier componente fugitivo en su interior.

Para sustratos concebidos como recipientes para bebida, pueden aplicarse las composiciones de revestimiento en algunas realizaciones a una tasa en el intervalo de aproximadamente 0,0775 a aproximadamente 2,325 miligramos por centímetro cuadrado (de 0,5 a 15 miligramos por pulgada cuadrada) de revestimiento de polímero por pulgada cuadrada (1 pulgada cuadrada = 6,452 cm²) de superficie de sustrato expuesta. En algunas realizaciones, la composición de revestimiento dispersable en agua puede aplicarse a un espesor de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 micrómetros.

En comparación con los materiales comerciales epoxi-acrílicos convencionales, la presente invención ofrece simplicidad de fabricación, de manera que puede usarse un único polímero en un proceso de polimerización en emulsión. Un único aspecto de la invención es que pueden usarse los reticulantes en las composiciones de revestimiento para contribuir a que las películas de revestimiento tengan resistencia al blanqueamiento y resistencia a la esterilización en retorta con agua aceptables.

Para sustratos concebidos como extremos de fácil apertura para bebida, se aplican los revestimientos en algunas realizaciones a una tasa en el intervalo de aproximadamente 0,2325 a aproximadamente 2,325 mg/cm² (de 1,5 a 15 miligramos de revestimiento de polímero por pulgada cuadrada) de superficie de sustrato expuesta. Se aplican composiciones de revestimiento de envases convencionales al metal a aproximadamente 232 a aproximadamente 247°C. Algunas de las composiciones de revestimiento de la actual invención consiguen 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, usadas para extremos de fácil apertura. Esto permite también reciclar los extremos junto con el cuerpo de la lata.

Ejemplos

- 5 La invención se describirá adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Debe entenderse que los expertos en la materia pueden hacer variaciones y modificaciones de estos ejemplos sin alejarse del espíritu y alcance de la invención.

Se preparó una dispersión en agua híbrida mediante el siguiente proceso.

Ejemplo 1 - Preparación de una mezcla de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico

- | | | |
|----|------------------------|---------|
| 10 | Ingrediente | Peso |
| | A) Agua desionizada | 58,53 g |
| | B) Primacor® 5980i | 24,39 g |
| | C) Dimetil etanolamina | 2,93 g |
| | D) Agua desionizada | 14,15 g |
- 15 Se cargaron los Grupos A y B en un matraz y se calentaron a 40°C bajo un burbujeo de nitrógeno. Se conectó la agitación. Se añadió el Grupo C a la mezcla con agitación. La mezcla se calentó a 98°C hasta que el Primacor se disolvió completamente. Se añadió el Grupo D y la mezcla se enfrió a 40°C. El contenido de sólidos totales de la mezcla era de 24,39%.

Ejemplo 2- Preparación de una mezcla de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico

- | | | |
|----|------------------------|---------|
| 20 | Ingrediente | Peso |
| | A) Agua desionizada | 58,53 g |
| | B) Nucrel® 925 | 24,39 g |
| | C) Dimetil etanolamina | 3,5 g |
| | D) Agua desionizada | 35,53 g |
- 25 Se cargaron los Grupos A y B en un matraz y se calentaron a 40°C bajo un burbujeo de nitrógeno. Se conectó la agitación. Se añadió el Grupo C a la mezcla con agitación. La mezcla se calentó a 98°C hasta que el Nucrel se disolvió completamente. Se añadió el Grupo D y la mezcla se enfrió a 40°C. El contenido de sólidos totales de la mezcla era de 20%.

Ejemplo 3 - Preparación de una mezcla de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico

- | | | |
|----|----------------------------|--------|
| 30 | Ingrediente | Peso |
| | A) Agua desionizada | 1950 g |
| | B) Primacor® 5980i | 850 g |
| | C) NaOH al 50% (% en peso) | 114 g |
| | D) Agua desionizada | 703 g |
- 35 Se cargaron los Grupos A y B en un matraz y se calentaron a 40°C bajo un burbujeo de nitrógeno. Se conectó la agitación. Se añadió el Grupo C a la mezcla con agitación. La mezcla se calentó a 98°C hasta que el Primacor se disolvió completamente. Se añadió el Grupo D y la mezcla se enfrió a 40°C. El contenido de sólidos totales de la mezcla era de 23,5%.

Ejemplo 4 - Preparación de una mezcla de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico en un reactor a presión

- | | | |
|----|---------------------|-------|
| 40 | Ingrediente | Peso |
| | A) Agua desionizada | 540 g |
| | B) Primacor® 5980i | 250 g |

C) Dimetil etanolamina 20,8 g

1. Se cargaron los Grupos A, B y C en un reactor a presión
2. Se giró la válvula de salida de nitrógeno.
3. Se conectó la agitación.
- 5 4. El reactor se calentó a 90°C.
5. Se mantuvo a 90°C durante 30 minutos.
6. Se cerró la válvula de salida de gas. La presión se acumularía por la presión de agua caliente.
7. Se ajustó la temperatura del reactor a 120°C.
8. Se mantuvo el reactor durante 3 horas a 120°C.
- 10 9. Se enfrió el reactor después de 3 horas de mantenimiento.
10. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 95°C, se abrió la válvula de salida del reactor para liberar la presión.
11. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 40°C, se desconectó la agitación. El contenido de sólidos totales de la mezcla era de 30,8%

15 Ejemplo 5 - Emulsión de látex de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico del ejemplo 1 con 37% (basado en el sólido de polímero total) de Primacor 5980i y 63% de acrilato

	Ingrediente	Peso
	A) Ejemplo 1	169,5 g
	A) Agua desionizada	150,0 g
	B) Metil metacrilato (MMA)	122,21 g
20	B) Divinilbenceno	2,72 g
	B) Butil acrilato	17,07 g
	B) Ejemplo 1	169,5 g
	B) Agua desionizada	155 g
	C) Agua desionizada	100 g
25	D) Persulfato de amonio	1,5 g
	D) Agua desionizada	35 g
	E) Agua desionizada	50,0 g
	F) Ácido ascórbico	0,15 g
	F) Agua desionizada	3,0 g
30	F) Sulfato de hierro (II)	0,00001 g
	G) t-butil perbenzoato	0,25 g
	G) Agua desionizada	2,0 g

1. Se cargó el Grupo A en un matraz y se calentó a 80°C bajo un burbujeo de nitrógeno. Se conectó la agitación. Se cambió el burbujeo de nitrógeno por una capa cuando la temperatura alcanzó 80°C.
- 35 2. Se mezcló el grupo B en el recipiente.
3. Se agitó el grupo B a una menor velocidad de cizalla durante 10 minutos para promover el flujo másico usando una mezcladora Ross con rotor de alta cizalla.
4. Se mantuvo el mezclado a alta velocidad de cizalla durante 10 minutos con enfriamiento con un baño de agua y hielo.

5. Se usó el Grupo C para lavar la mezcladora Ross.
6. Se añadieron 50 g del grupo B+C al reactor
7. Se añadieron 10 g de grupo D al matraz
8. Se mantuvo el lote durante 15 minutos a 80°C
- 5 9. El resto del grupo B + C se bombeó al matraz durante 180 minutos.
10. El resto del grupo D se bombeó al reactor durante 180 minutos
11. Se usó el Grupo E para lavar la bomba mientras bombeaba este al matraz.
12. Se mantuvo el lote durante 15 minutos a 80°C.
13. Se añadió F y se mantuvo durante 5 minutos.
- 10 14. El reactor se enfrió después a 70°C.
15. Se añadió G durante 20 minutos y se mantuvo durante 15 minutos a 70°C
16. Se enfrió el lote a 38°C y se filtró

15 La mini-emulsión es una dispersión de aceite-en-agua relativamente estable, que típicamente se obtiene sometiendo a cizalla un sistema que contiene monómero(s), agua, y estabilizador. Las gotas de monómero pueden variar de diámetro de 50-500 nm. Debido a su pequeño tamaño, las grandes áreas superficiales globales de las gotas pueden competir eficazmente por la captura de radicales. Como resultado, las gotas de monómero en una mini-emulsión se convierten en el sitio dominante para la nucleación de partículas. El sólido total es 23%. No quedó ninguna cuadrícula sobre el tamiz de ensayo convencional de 45 micrómetros. El tamaño de partícula es 23 nm (peso volumétrico medio) y la distribución del tamaño de partícula es monomodal.

20 Ejemplo 6 - Emulsión de látex nanocompuesta de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico del Ejemplo 3 con 50% (basado en el sólido de polímero total) de Primacor 5980i, 46,1% de acrilato y 3,9% de nanoarcilla Cloisite 30B

	Ingrediente	Peso
	A) Ejemplo 3	60 g
	A) Agua desionizada	50 g
25	B) Divinilbenceno	2,0 g
	B) Metil metacrilato (MMA)	100 g
	B) Butil acrilato	15 g
	B) Cloisite 30 B	9,8 g
	C) Ejemplo 3	480 g
30	C) Agua desionizada	130 g
	D) Agua desionizada	100 g
	E) Persulfato de amonio	1,7 g
	E) Agua desionizada	50 g
	F) Agua desionizada	20 g
35	G) Ácido ascórbico	0,15 g
	G) Agua desionizada	3,0 g
	G) Sulfato de hierro (II)	0,00001 g
	H) t-butil perbenzoato	0,25 g
	H) Agua desionizada	2,0 g

- 40 1. Se mezcló el grupo B durante 24 horas con agitación.

2. Se cargó el Grupo A en un matraz y se calentó a 80°C bajo un burbujeo de nitrógeno. Se conectó la agitación. El burbujeo de nitrógeno se cambió por una capa cuando la temperatura alcanzó 80°C.
3. Se agitó el grupo B +C a una menor velocidad de cizalla durante 10 minutos para promover el flujo másico usando una mezcladora Ross con rotor de alta cizalla.
- 5 4. Se mantuvo el mezclado a una velocidad de cizalla media durante 10 minutos con enfriamiento con un baño de agua y hielo.
5. Se mantuvo el mezclado a alta velocidad de cizalla durante 10 minutos con enfriamiento con un baño de agua y hielo.
6. Se usó el Grupo D para lavar la mezcladora Ross.
- 10 7. Se añadieron 60 g del grupo B+C+D al reactor
8. Se añadieron 15 g del grupo E al matraz
9. Se mantuvo el lote durante 15 minutos a 80°C
10. Se ajustó la temperatura de la reacción a 85°C después de la reacción exotérmica.
11. El resto del grupo B + C+D se bombeó al matraz durante 180 minutos a 85°C.
- 15 12. El resto del grupo E se bombeó al reactor durante 180 minutos
13. Se usó el Grupo F para lavar la bomba mientras se bombeaba este al matraz.
14. Se mantuvo el lote durante 15 minutos a 88°C.
15. Se añadió F y se mantuvo durante 5 minutos.
16. El reactor se enfrió después a 70°C.
- 20 17. Se añadió G durante 20 minutos y se mantuvo durante 15 minutos a 70°C
18. Se enfrió el lote a 38°C y se filtró.

El sólido total es 24,86%. No quedó ninguna cuadrícula sobre el tamiz de ensayo convencional de 45 micrómetros.

- 25 Esto significa que se incorpora la nanoarcilla en la matriz de polímero. El tamaño de partícula es de 25 nm (peso volumétrico medio). La temperatura de transición vítrea es muy amplia (de 47°C a 85°C). La emulsión de látex compuesta se revistió sobre una preforma de PET y se sopló una botella de 0,5 litros. No hubo grietas. La película de revestimiento tiene excelente flexibilidad. La botella era transparente. Esto significa que la nanoarcilla se había exfoliado y distribuido por toda la matriz orgánica.

Ejemplo 7 - Preparación de una dispersión en agua híbrida con 10% en peso de un compuesto de organosilano

	Dispersión en agua de acrilato	% en peso
30	A) Mezcla del Ejemplo 1	38,73
	B) Dynasilan® Glymo (3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano)	1,93
	B) Propilenglicol	8,17
	C) Agua desionizada	8,17

- 35 A temperatura ambiente, se añadió el Grupo B al Grupo A con agitación. Se añadió el Grupo C a la mezcla de Grupos A y B. La dispersión en agua híbrida tenía un contenido de sólidos de 21,87%. El Dynasilan® Glymo era 10% en peso del peso de Primacor® (sólidos).

Ejemplo 8 - Preparación de una dispersión en agua híbrida con 5% en peso de un compuesto de organosilano

Se repitió el Ejemplo 7, excepto que se redujo el % en peso del Dynasilan® Glymo de 10% a 5% en peso.

- 40 Ejemplo 9 - Preparación de una dispersión en agua híbrida con 5% en peso de un sorbitol glicidil éter

Se repitió el Ejemplo 8, excepto que se reemplazó el Dynasilan® Glymo por Erisys™ GE- 60. Erisys™ GE-60 es un

sorbitol glicidil éter disponible en Emerand Performance Materials.

Ejemplo 10 - Preparación de una dispersión en agua híbrida con 5% en peso de 1,4 ciclohexanodimetanol diglicidil éter

Se repitió el Ejemplo 8, excepto que se reemplazó el Dynasilan® Glymo por 1,4-ciclohexanodimetanol diglicidil éter.

5 Ejemplo 11 - Análisis de las composiciones de revestimiento

Se aplicaron las dispersiones en agua híbridas de los Ejemplos 7-10 sobre 211 sustratos TFS y se cocieron durante 9 segundos a una temperatura de metal pico de 232°C. Los espesores de revestimiento eran de aproximadamente 3-4 µm.

Los paneles revestidos se ensayaron de la siguiente manera.

- 10 La resistencia al blanqueamiento mide la capacidad de un revestimiento de resistir el ataque por diversas soluciones. Típicamente, se mide el blanqueamiento por la cantidad de agua absorbida en una película revestida. Cuando la película absorbe agua, esta generalmente se hace turbia o parece blanca. Las composiciones de revestimiento se evaluaron con agua desionizada esterilizada en retorta (90 minutos sumergidas en agua a 121,1°C (250°F)). Se midió el blanqueamiento por esterilización en retorta 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 completamente blanca.

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

- 20 La fabricación de la copa Ericksen embutida mide la capacidad de un sustrato revestido de retener su integridad cuando simula el proceso de formación para producir un extremo de lata de bebida. Es una medida de la presencia de grietas o fracturas en las perlas. Ericksen Cupper fabricó copas estirada de 2,54 x 2,54 cm (1x1 pulgadas).

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

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

	Compuesto de organosilano /o compuesto de epoxi	% en peso de compuesto de organosilano basado en Primacor	Resistencia al blanqueamiento	Frotados MEK	Copa Ericksen embutida	Ampollas
Ejemplo 8	Dynasilan Glymo	5	1	50	0	No
Ejemplo 7	Dynasilan Glymo	10	0	>100	0	No
Ejemplo 9	Erisys GE-60	5	4	n/a	3	Sí
Ejemplo 10	1,4-ciclohexanodimetanol diglicidil éter	5	4	n/a	3	Sí

- 30 Como se muestra en la tabla anterior, los compuestos de organosilano de la presente invención producían composiciones de revestimiento con propiedades mejoradas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento que comprende una emulsión de látex compuesta de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico preparada por un método que comprende:
 - a) mezclar un copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico y un neutralizador en agua para formar una mezcla; y
 - b) mezclar la mezcla con un componente de monómero etilénicamente insaturado para formar una emulsión de látex compuesta de copolímero de (poli)etileno y ácido (met)acrílico.
2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde la mezcla de reacción comprende además un compuesto de organosilano.
3. La composición de revestimiento de la reivindicación 2, en donde el compuesto de organosilano comprende un grupo orgánico reactivo y un grupo metoxisililo inorgánico hidrolizable.
4. La composición de revestimiento de la reivindicación 2, en donde el compuesto de organosilano comprende 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, o una combinación de los mismos.
5. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde la mezcla de reacción comprende una nanoarcilla.
6. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde la mezcla de reacción comprende además un reticulante.
7. La composición de revestimiento de la reivindicación 6, en donde el reticulante comprende una resina fenólica, urea-formaldehído, fenol-formaldehído, benzoguanamina formaldehído, hidróxidos de metal alcalino, complejos de zinc/zirconio y epoxi o una combinación de los mismos.
8. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el componente de monómero etilénicamente insaturado comprende tripropilenglicol di(met)acrilato, dietilenglicol di(met)acrilato, etil glicol di(met)acrilato, 1,6-hexanodiol di(met)acrilato, glicerol di(met)acrilato, glicidil metacrilato, 1,4-butanodiol di(met)acrilato, hidroxipropil (met)acrilato, ácido (met)acrílico, un monómero de vinilo, un monómero acrílico, un monómero alílico, un monómero de acrilamida, un éster de vinilo, un haluro de vinilo, un hidrocarburo aromático de vinilo, un monómero de hidrocarburo alifático de vinilo, un alquil éter de vinilo, un monómero acrílico, 1,3-butilen glicol (met)acrilato, polialquilen glicol di(met)acrilato, dialil ftalato, trimetilolpropano tri(met)acrilato, divinilbenceno, diviniltolueno, trivinilbenceno, divinilnaftaleno, o una combinación de los mismos.
9. Un sustrato revestido con la composición de revestimiento de la reivindicación 1.