

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 713**

51 Int. Cl.:

**C08F 265/04** (2006.01)

**C08F 251/02** (2006.01)

**C09D 125/14** (2006.01)

**C09D 151/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.02.2015 PCT/US2015/014390**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15120005**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2015 E 15704907 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 3102620**

54 Título: **Dispersiones acrílicas acuosas para revestimientos de recipientes**

30 Prioridad:

**04.02.2014 US 201414171799**

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

**19.10.2018**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)  
3800 West 143rd Street  
Cleveland, Ohio 44111, US**

72 Inventor/es:

**BAO, HANZHEN y  
MOUSSA, YOUSSEF**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 686 713 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Dispersiones acrílicas acuosas para revestimientos de recipientes

### 5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de polímeros acrílicos de injerto que comprenden una parte hidrófoba y una parte hidrófila y al uso de dichas dispersiones en revestimientos para recipientes.

### 10 **Antecedentes de la invención**

Se han usado una amplia diversidad de revestimientos para revestir superficies de recipientes de alimentos y bebidas. Por ejemplo, en ocasiones, las latas metálicas revestidas mediante el uso de operaciones de revestimiento de bobina o revestimiento de lámina, es decir, un plano o bobina o lámina de un sustrato apropiado, por ejemplo, acero o aluminio, se reviste con una composición apropiada y se somete a curado. A continuación, el sustrato curado se conforma para dar lugar al cuerpo de la lata o final de lata. Alternativamente, se puede aplicar la composición de revestimiento, por ejemplo, mediante revestimiento por pulverización, inmersión o rodillos, a la lata formada y posteriormente se puede curar. Los revestimientos para recipientes de bebidas y alimentos deberían preferentemente ser susceptibles de aplicación de alta velocidad al sustrato y de proporcionar las propiedades necesarias cuando se curan para llevar a cabo el uso final demandado. Por ejemplo, el revestimiento debería ser seguro para el contacto con el alimento y debería tener una adhesión excelente al sustrato.

El documento US 3644584 divulga un copolímero de injerto obtenido por medio de reacción de un polímero de adición vinílico hidrófobo que contiene grupos colgantes o etilénicamente insaturados terminales y una mezcla de monómeros vinílicos que incluyen un monómero vinílico que contiene grupos de ácido carboxílico. El copolímero de injerto es útil como revestimiento para latas.

El documento US 3676526 divulga una dispersión que comprende un copolímero de injerto que tiene un componente de cadena principal de dieno polimérico y un componente de injerto que es un ácido insaturado, concretamente ácido acrílico o ácido metacrílico o ácido itacónico o fumárico. La dispersión se aplica en forma de revestimiento a una lata de bebidas.

El documento WO 2013092539 divulga un copolímero de injerto obtenido por medio de polimerización de una mezcla monomérica que comprende ácido metacrílico sobre polibd600E, que es un polibutadieno de epóxido con terminación de hidroxilo que aún contiene insaturaciones colgantes. El copolímero de injerto a continuación se neutraliza al menos parcialmente con dimetiletanolamina. La dispersión se usa para preparar una composición de revestimiento que se aplica sobre una lata de bebida o alimento.

Muchas de las composiciones de revestimiento para recipientes de bebidas o alimentos están basadas en resinas epoxi que son poli(éteres de glicidilo) de bisfenol A. El bisfenol A en los revestimientos de recipientes, ya sea como bisfenol A propiamente dicho (BPA) o derivados del mismo, tales como éteres diglicídicos de bisfenol A (BADGE), resinas epoxi de novolaca y polioles preparados con bisfenol A y bisfenol F son problemáticos. Aunque el equilibrio de evidencia científica disponible hasta la fecha indica que las pequeñas cantidades de traza de BPA o BADGE que podrían liberarse de los revestimientos existentes no representan riesgo para la salud de los humanos, no obstante, estos compuestos no se perciben como nocivos para la salud humana por algunas personas. Por consiguiente, existe un fuerte deseo de eliminar estos compuestos de los revestimientos para recipientes de bebidas y alimentos. Por consiguiente, lo que se desea es una composición para revestimiento de recipientes para alimentos o bebidas que no contenga cantidades de BPA, BADGE u otros derivados de BPA que sean susceptibles de trefilado, y que todavía presente propiedades excelentes tales como excelente adhesión al sustrato.

### 50 **Sumario de la invención**

La presente invención proporciona un artículo que comprende una parte de cuerpo o una parte final de una lata para alimentos y bebidas y una composición de revestimiento dispuesta sobre la misma, en la que la composición de revestimiento comprende una dispersión acuosa que es el producto de reacción de:

- (a) un polímero de adición vinílico hidrófobo que contiene grupos colgantes etilénicamente insaturados, preparados a partir de una mezcla de monómeros vinílicos que contienen dos o más grupos etilénicamente insaturados de diferente reactividad;
- (b) una mezcla de monómeros vinílicos que incluyen un monómero vinílico que contiene grupos de ácido carboxílico;

presentando el producto de reacción grupos de hidrógeno activo y estando al menos parcialmente neutralizado con una base y dispersado en un medio acuoso; estando la dispersión acuosa sustancialmente libre de bisfenol A y derivados del mismo.

La invención además proporciona un método que comprende:

- (a) proporcionar una composición acuosa que comprende la dispersión acuosa anteriormente mencionada,  
 (b) aplicar la composición de revestimiento a un sustrato metálico antes o después de conformar el sustrato metálico para dar lugar a una lata para alimentos o bebidas o una parte de la misma.

### Descripción detallada

Tal y como se usa en la presente memoria, a menos que se indique expresamente lo contrario, todos los números tales como los que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes se pueden leer como si fueran precedidos por la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece de forma expresa. Además, debería apreciarse que los términos en plural y/o las frases engloban sus equivalentes en singular y vice versa. Por ejemplo, "un" polímero, "un" agente de reticulación, y cualquier otro componente hacen referencia a uno o más de estos componentes.

Cuando se hace referencia a cualquier intervalo numérico de valores, se comprende que dichos intervalos incluyen cada número y todos los números y/o fracciones entre el máximo y el mínimo del intervalo comentado.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "polímero" hace referencia ampliamente a oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros. El término "resina" se usa de forma intercambiable con "polímero".

Los términos "acrílico" y "acrilato" se usan de forma intercambiable (a menos que no alteren el significado pretendido) e incluyen ácidos acrílicos, anhídridos, y derivados de los mismos, tales como ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> de los mismos, ácidos acrílicos con sustitución de alquilo inferior, por ejemplo ácidos acrílicos con sustitución C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, tales como ácido metacrílico, ácido etacrílico, etc, y sus ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, a menos que se indique claramente lo contrario. Se pretende que los términos "(met)acrílico" o "(met)acrilato" incluyan las formas tanto acrílica/acrilato como metacrílica/metacrilato del material indicado, por ejemplo, un monómero de (met)acrilato. La expresión "polímero (met)acrílico" hace referencia a polímeros preparados a partir de uno o más monómeros (met)acrílicos.

El término "ácido" incluye sales de ácido.

El término "alimento" incluye tanto alimentos como bebidas.

La expresión "polímero de adición vinílico hidrófobo" hace referencia a un polímero que no es auto-dispersable con amina en agua.

Tal y como se usa en la presente memoria, los pesos moleculares se determinan por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando un patrón de poliestireno. A menos que se indique lo contrario, los pesos moleculares están en una base de media en peso.

El polímero de adición vinílico hidrófobo se prepara a partir de una mezcla de monómeros vinílicos que incluyen un monómero vinílico que proporciona grupos colgantes o etilénicamente insaturados, que contienen dos o más grupos etilénicamente insaturados de diferente reactividad, por ejemplo de funcionalidad de (met)alilo y funcionalidad de (met)alilo. Los ejemplos de dichos monómeros son (met)acrilato de (met)alilo tal como acrilato de alilo y metacrilato de alilo. En la presente memoria, se describen monómeros que contienen insaturación de (met)acrilato y una insaturación etilénica menos reactiva, que son macromonómeros tales como condensados de hidroxialquil(met)acrilatos tales como hidroxietil(met)acrilato y ácidos dicarboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados tales como ácido maleico o anhídrido y ácido itacónico.

El monómero vinílico que proporciona la insaturación etilénica terminal o colgante está presente en la mezcla de monómeros vinílicos en (a) cantidades de 5 a 40, tales como de 10 a 30 por ciento en peso, basado en el peso total de monómeros vinílicos en (a).

Los otros monómeros vinílicos de la mezcla de monómeros vinílicos de (a) pueden ser monómeros vinílicos aromáticos tales como estireno y vinil tolueno, hidroxialquil(met)acrilatos que contienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo e hidroxibutilo. Los hidroxialquil(met)acrilatos están normalmente presentes en (a) cantidades de 20 a 60, tal como de 30 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de los monómeros vinílicos usados en la preparación de (a).

El polímero (a) de adición vinílico hidrófobo normalmente tiene un peso molecular numéricamente medio de 3.000 a 50.000, tal como de 10.000 a 40.000, y un peso equivalente de grupo colgante o terminal etilénicamente insaturado de 5.000 a 20.000, tal como de 7.000 a 15.000.

El polímero de adición vinílico hidrófobo está presente en la dispersión acuosa en cantidades de 30 a 80, tal como de 50 a 70 por ciento en peso, basado en el peso total de los monómeros usados en la preparación de (a) y (b).

El polímero de adición vinílico hidrófobo (a) se prepara usando métodos conocidos de polimerización por radicales libres llevados a cabo en un disolvente orgánico. Los ejemplos de disolventes apropiados son alcoholes tales como n-butanol, isopropanol y éteres monoalquílicos de glicol tales como 2-butoxi-etanol, incluyendo mezclas de los mismos. Los ejemplos de iniciadores de radicales libres incluyen peróxidos, perésteres y azobiscarbonatos. Los ejemplos específicos son peróxidos de t-butilo, peroctoato de t-butilo y 2,2'-azobis(2-metil isobutironitrilo). Normalmente, se añaden una mezcla monomérica y un iniciador al recipiente de reacción durante un período de aproximadamente 0,5 a 3 horas con una temperatura de polimerización de 80 a 150 °C.

Como se ha comentado anteriormente, se hace reaccionar una mezcla de monómeros vinílicos que incluye un monómero vinílico que contiene grupos de ácido carboxílico con el polímero de adición vinílico hidrófobo. Los ejemplos de monómeros que contienen grupos de ácido carboxílico son ácido (met)acrílico, ácido itacónico y ácido crotónico. Estos monómeros se usan normalmente en cantidades de 20 a 60 por ciento en peso, basado en el peso total de los monómeros vinílicos presentes en la mezcla de monómeros vinílicos (b). Normalmente, se incluyen otros monómeros en la mezcla de monómeros vinílicos de (b). Los ejemplos incluyen monómeros vinílicos aromáticos, tales como estireno y vinil tolueno, y ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico que contienen de 1 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los ejemplos específicos incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo y (met)acrilato de laurilo.

Normalmente, el producto de (a) con (b) se obtiene por medio de adición de la mezcla de monómeros vinílicos (b) con el iniciador de radicales libres como se ha descrito anteriormente al polímero de adición vinílico hidrófobo disuelto o dispersado en el disolvente orgánico tal como los mencionados anteriormente. El tiempo y la temperatura de la reacción son generalmente como se ha descrito anteriormente.

Las cantidades relativas de (a) y (b) están normalmente dentro del intervalo de 50 a 80 por ciento de (a) y de 20 a 50 por ciento de (b), estando los porcentajes basados en el peso total de (a) y (b).

Normalmente, el producto de reacción tiene un peso molecular numéricamente medio de 5.000 a 70.000, tal como de 15.000 a 50.000, y un valor de ácido de 40 a 200, tal como de 60 a 120. Normalmente, el producto de reacción contiene hidrógenos activos tales como hidroxilo y tiene un valor de hidroxilo de 80 a 200, tal como de 100 a 150. El valor de hidroxilo y el valor de ácido se basan en sólidos de resina del producto de reacción.

El producto de reacción se dispersa en el medio acuoso, normalmente por medio de la adición del producto de reacción al agua que contiene una base tal como hidróxido de sodio o una amina terciaria tal como dimetiletanolamina para neutralizar, al menos parcialmente, los grupos de ácido carboxílico. El pH de la dispersión es normalmente de 8 a 10. La dispersión tiene un contenido de sólidos de resina de 10 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión.

Las dispersiones poliméricas acuosas de la invención son sistemas líquidos estables. Forman películas y, por tanto, se pueden usar como aglutinantes para composiciones de revestimiento pigmentadas y no pigmentadas que se usan para revestir recipientes tales como latas de bebidas.

Las composiciones de revestimiento para revestimientos de recipientes se formulan normalmente con un agente de curado que es reactivo con los grupos funcionales del polímero formador de película.

Normalmente, los agentes de curado son fenolplastos o resinas de fenol-formaldehído y aminoplasto o resinas de triazina-formaldehído. Preferentemente, las resinas de fenol-formaldehído son de tipo resol. Los ejemplos de fenoles apropiados son el propio fenol, butil fenol, xilenol y cresol. Con frecuencia, se usan resinas de cresol-formaldehído, normalmente eterificadas con butanol. Para la química de la preparación de resinas fenólicas, hace referencia a "The Chemistry and Application of Phenolic Resins or Phenoplasts", Vol. V, Parte I, editado por Dr. Olding; John Wiley & Sons/Cita Technology Limited, Londres, 1997. Los ejemplos de resinas comercialmente disponibles son PHENODUR® PR285 y BR612 y las resinas comercializadas con los nombres comerciales BAKELITE®, normalmente BAKELITE 6581LB.

Los ejemplos de resinas de aminoplasto son aquellas que se forman por medio de reacción de una triazina tal como melamina o benzoguanamina con formaldehído. Preferentemente, estos condensados se eterifican normalmente con metanol, etanol, y butanol incluyendo las sales de los mismos. Para la preparación química y uso de resinas de aminoplasto, véase "The Chemistry and Applications of Amino Crosslinking Agents or Aminoplast", Vol. V, Parte II, página 21 ff., editado por Dr. Oldring; John Wiley & Sons/Cita Technology Limited, Londres, 1998. Estas resinas se encuentran comercialmente disponibles con el nombre comercial MAPRENAL® tales como MAPRENAL MF980 y el nombre comercial CYMEL® tal como CYMEL 303 y CYMEL 1128, disponibles en Cytec Industries.

Normalmente, el polímero formador de película se usa en cantidades de 30 a 95, tal como de 70 a 90 por ciento en peso, y el agente de reticulación está presente en cantidades de 5 a 70, tal como de 10 a 30 por ciento en peso, estando los porcentajes en peso basados en el peso de sólidos totales de resina en la composición de revestimiento.

La composición de revestimiento puede contener resinas auxiliares tales como poli(poliol de éster), poli(poliol de

éter) y poli(poliol de uretano) para maximizar determinadas propiedades del revestimiento resultante. Cuando está presente, la resina auxiliar se usa en cantidades de hasta 50, normalmente de 2 a 50 por ciento en peso basado en el peso de sólidos de resina de la composición de revestimiento.

5 Otro ingrediente opcional que está normalmente presente en la composición de revestimiento es un catalizador para aumentar la tasa de curado o reticulación de las composiciones de revestimiento. Generalmente, se puede usar un catalizador ácido y está normalmente presente en cantidades de aproximadamente 0,05 a 5 por ciento en peso. Los ejemplos de catalizador apropiado son ácido dodecil benceno sulfónico, ácido metanol sulfónico, ácido paratoluen sulfónico, ácido dinonil naftalen sulfónico y ácido fenil fosfónico. Se ha encontrado que la cantidad de catalizador  
10 ácido en las composiciones de revestimiento de la invención no es tan grande como cabría esperar de forma normal, debido a la presencia del producto de reacción del ácido fosforoso con el poli(éter glicídico) de ciclohexano dimetanol. Este producto de reacción es ácido y se ha encontrado que contribuye al curado de la composición de revestimiento.

15 También se puede usar un lubricante que facilite la fabricación de los recipientes metálicos confiriendo lubricidad a las láminas del sustrato metálico revestido usado en la conformación de recipientes. Los ejemplos de lubricantes incluyen cera de carnauba y lubricantes de tipo polietileno. Si se usa, el lubricante preferentemente está presente en las composiciones de revestimiento en al menos 0,1 por ciento en peso, basado en el peso de sólidos de resina de la composición de revestimiento.

20 Otro ingrediente opcional útil es un pigmento tal como dióxido de titanio. Si se usa, el pigmento está presente en las composiciones de revestimiento en cantidades no mayores de 70 por ciento en peso, preferentemente no mayores de 40 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de la composición de revestimiento.

25 Los tensioactivos se pueden incluir en la composición de revestimiento para contribuir al flujo y la humectación del sustrato. Los ejemplos de tensioactivos apropiados incluyen, pero sin limitación, poliéter de nonil fenol y sales. Si se usa, el tensioactivo está presente en cantidades de al menos 0,01 por ciento y no mayores de 10 por ciento, basado en el peso de sólidos de resina en la composición de revestimiento.

30 Las composiciones usadas en la práctica de la invención se encuentran sustancialmente libres, puede estar esencialmente libres y pueden estar completamente libres de bisfenol A y derivados o residuos del mismo, incluyendo bisfenol A ("BPA") y éter diglicídico de bisfenol A ("BADGE"). En ocasiones, se hace referencia a dichas composiciones como "sin intención de BPA" debido a que no añade de forma intencionada BPA, incluyendo  
35 derivados y residuos del mismo, pero puede estar presente en cantidades de traza debido a contaminación no deseada procedente del entorno. Las composiciones también pueden estar sustancialmente libres y pueden estar esencialmente libres y pueden estar completamente libres de bisfenol F y derivados y residuos del mismo, incluyendo bisfenol F y éter diglicídico de bisfenol F ("BPFGE"). La expresión "sustancialmente libre", tal y como se usa en el contexto, hace referencia a composiciones que contienen menos de 1000 partes por millón (ppm), "esencialmente libre" hace referencia a menos de 100 ppm y "completamente libre" hace referencia a menos de 20  
40 partes por billón (ppb) de cualesquiera compuestos mencionados anteriormente, derivados o residuos de los mismos.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden aplicarse a recipientes de todo tipo y se adaptan particularmente bien al uso sobre latas de alimentos y bebidas (por ejemplo, latas de dos piezas, latas de tres piezas). Unas realizaciones particulares que explican la invención se muestran en la reivindicación 12. Además de los recipientes para alimentos y bebidas, las composiciones de revestimiento se pueden aplicar a recipientes para aplicaciones de aerosol tales como pulverizaciones de desodorante y capilares.

Las latas de dos piezas se fabrican uniendo un cuerpo de lata (normalmente un cuerpo metálico trefilado) con un  
50 final de lata (normalmente un extremo metálico trefilado). Los revestimientos de la presente invención son apropiados para su uso en situaciones de contacto con bebidas o alimentos y se pueden usar en el interior o exterior de dichas latas. Son apropiados para aplicación por pulverización, revestimientos para líquidos, revestimientos por lavado, revestimientos de lámina, revestimientos de barniz y revestimientos de junta lateral.

55 El revestimiento por pulverización incluye la introducción de la composición de revestimiento en el interior o exterior de un recipiente de envase pre-conformado. Los recipientes típicos de envase pre-conformado apropiados para el revestimiento por pulverización incluyen latas para alimentos, recipientes para cerveza y bebidas. Posteriormente, se somete el recipiente pre-conformado sometido a pulverización a calentamiento para retirar los disolventes residuales y endurecer el revestimiento.

60 Un revestimiento helicoidal se describe como el revestimiento, normalmente por medio de aplicación de revestimiento por rodillos, de un serpentín continuo formado por un metal (por ejemplo, acero o aluminio). Una vez revestido, serpentín de revestimiento se somete a un ciclo corto de curado térmico, ultravioleta y/o electromagnético, para el endurecimiento (por ejemplo, secado y curado) del revestimiento. Los revestimientos helicoidales proporcionan un sustratos metálicos revestidos (por ejemplo, acero y/o aluminio) que se pueden fabricar para dar  
65 lugar a artículos conformados, tales como latas para alimentos trefiladas de dos piezas, latas para alimentos de tres

piezas, extremos de latas para alimentos, latas forradas de hierro y trefiladas, extremos de latas para bebidas.

Un revestimiento de lavado se describe comercialmente como el revestimiento del exterior de latas forradas de hierro y trefiladas de dos piezas ("D&I") con una capa fina de revestimiento protector. El exterior de estas latas D&I está "revestidos por lavado" haciendo pasar las latas D&I de dos piezas pre-conformadas bajo una cortina de una composición de revestimiento. Se invierten las latas, es decir, el extremo abierto de la lata se encuentra en la posición "hacia abajo" cuando se hace pasar a través de la cortina. Esta cortina de composición de revestimiento adopta el aspecto de "tipo cascada de agua". Una vez que las latas pasan bajo esta cortina de la composición de revestimiento, el material de revestimiento para líquidos reviste de forma eficaz el exterior de cada lata. Se retira el revestimiento en exceso a través del uso de una "cuchilla de aire". Una vez que se ha aplicado la cantidad deseable de revestimiento al exterior de cada lata, se hace pasar ésta a través de un horno de curado térmico, ultravioleta y/o electromagnético para endurecer (por ejemplo, secar y curar) el revestimiento. El tiempo de residencia de la lata revestida dentro de los confines del horno de curado es normalmente de 1 minuto a 5 minutos. La temperatura de curado dentro de este horno varía normalmente de 150 a °C.

Se describe un revestimiento de lámina como el revestimiento de piezas separadas de diversos materiales (por ejemplo, acero o aluminio) que se ha pre-cortado para dar lugar a "láminas" cuadradas o rectangulares. Las dimensiones típicas de estas láminas son de aproximadamente un metro cuadrado. Una vez revestida, cada lámina se somete a curado. Una vez endurecidas (por ejemplo, secadas y curadas), las láminas del sustrato revestido se recogen y preparan para la fabricación posterior. Los revestimientos de lámina proporcionan un sustrato metálico revestido que se puede fabricar de forma satisfactoria para dar lugar a artículos, tales como latas para bebidas trefiladas de dos piezas, latas para alimentos de tres piezas, extremos de latas para alimentos, latas forradas con hierro y trefiladas, extremos de latas para bebidas.

Un revestimiento de junta lateral se describe como la aplicación de pulverización de un revestimiento para líquidos sobre el área soldada de las latas para alimentos de tres piezas conformadas. Cuando se preparan latas para alimentos de tres piezas, se conforma una pieza rectangular de sustrato revestido para dar lugar a un cilindro. La formación del cilindro se vuelve permanente debido a la soldadura de cada lado del rectángulo por medio de soldadura térmica. Una vez soldado, cada uno normalmente requiere una capa de revestimiento para líquidos, que protege la "soldadura" expuesta frente a la corrosión posterior u otros efectos del alimento que se encuentra en el interior. Los revestimientos para líquidos que funcionan en este sentido se denominan "rayas de junta lateral". Las rayas de junta lateral se aplican por pulverización y se curan de forma rápida por medio del calor residual procedente de la operación de soldadura además de un horno térmico pequeño, ultravioleta y/o electromagnético.

## 35 Ejemplos

Se ofrecen los siguientes ejemplos para contribuir a la comprensión de la presente invención y no se pretende que limiten el alcance de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes están en peso.

### 40 Ejemplo 1

El siguiente ejemplo muestra la preparación de una dispersión acuosa que se prepara a partir del producto de reacción de (a) un polímero de adición vinílico hidrófobo que tiene grupos colgantes etilénicamente insaturados; (b) una mezcla de monómeros vinílicos que incluyen ácido metacrílico. El producto de reacción se neutralizó parcialmente con una amina y se dispersión en agua.

Se introdujeron 43,67 partes de n-butanol, 143,29 partes de 2-butoxi-etanol y 100,0 partes de isopropanol en un matraz de cuatro bocas de fondo redondo de tres litros equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo. Se calentó el matraz gradualmente hasta reflujo a aproximadamente 98 °C. Se mantuvo el reflujo durante la polimerización. En un recipiente por separado, se preparó una mezcla de monómero/iniciador que contenía 251,57 partes de estireno, 201,59 partes de metacrilato de hidroxietilo, 6,90 partes de metacrilato de alilo y 16,67 partes de peroctoato de terc-butilo. A 98 °C, se añadió la mezcla de monómero/iniciador al reactor con una tasa estacionaria durante 2,5 horas. Cuando la adición de la mezcla de monómero/iniciador fue completa, se aclaró el recipiente de mezcla de monómero/iniciador con 11,67 partes de 2-butoxi-etanol que se añadió al matraz. Se mantuvo el lote a 98 °C durante 30 minutos. Tras el tiempo de retención, se instaló un aparato de Dean-Stark junto con el condensador de reflujo. Se aumentó la temperatura del lote hasta 128 °C y se separaron aproximadamente 91,88 partes de isopropanol y se recogieron en el aparato de Dean-Stark. Durante la separación, en un recipiente por separado, se preparó la mezcla de monómero/iniciador/disolvente que comprendía 112,38 partes de ácido metacrílico, 112,38 partes de metacrilato de n-butilo, 25,01 partes de estireno, 6,13 partes de peracetato de terc-butilo (solución acuosa al 50 %), 139,05 partes de n-butanol y 74,90 partes de 2-butoxi-etanol. Una vez separado el isopropanol, se retiró el aparato de Dean-Stark y se modificó de nuevo la configuración a un condensador de reflujo directo. A continuación, se añadió la mezcla de monómero/iniciador/disolvente al reactor con una tasa estacionaria durante 2 horas al tiempo que se mantenía la temperatura en aproximadamente 128 °C. Cuando la adición de la mezcla de monómero/iniciador/disolvente fue completa, se aclaró el recipiente de mezcla de monómero/iniciador/disolvente con 7,89 partes de 2-butoxi etanol que posteriormente se añadió al reactor. Se mantuvo el lote a 128 °C durante 1 hora. Posteriormente, se enfrió el lote.

Cuando el lote alcanzó 100 °C, se introdujeron 59,76 partes de dimetil etanolamina durante 5 minutos. Posteriormente, se introdujeron 1001,15 partes de agua desionizada durante 20 minutos. Este lote dio lugar a una dispersión polimérica con 33,33 % de NV, un tamaño de partícula de  $0,119 \pm 0,026 \mu\text{m}$ , una viscosidad de 15.380 centipoise, y un peso molecular numéricamente medio de 15.093.

5

### Ejemplo 2

El siguiente Ejemplo es similar al Ejemplo 1 pero sustituyendo el metacrilato de hidroxietilo por metacrilato de hidroxipropilo.

10

15

20

25

30

35

Se introdujeron 43,67 partes de n-butanol, 143,29 partes de 2-butoxi-etanol y 100,0 partes de isopropanol en un matraz de cuatro bocas de fondo redondo de tres litros equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo. Se calentó el matraz gradualmente hasta reflujo a aproximadamente 98 °C. Se mantuvo el reflujo durante la polimerización. En un recipiente por separado, se preparó una mezcla de monómero/iniciador que contenía 251,57 partes de estireno, 201,59 partes de metacrilato de hidroxietilo, 6,90 partes de metacrilato de alilo y 16,67 partes de peroxoato de terc-butilo. A 98 °C, se añadió la mezcla de monómero/iniciador al reactor con una tasa estacionaria durante 2,5 horas. Cuando la adición de la mezcla de monómero/iniciador fue completa, se aclaró el recipiente de mezcla de monómero/iniciador con 11,67 partes de 2-butoxi-etanol que se añadió al matraz. Se mantuvo el lote a 98 °C durante 30 minutos. Tras el tiempo de retención, se instaló un aparato de Dean-Stark junto con el condensador de reflujo. Se aumentó la temperatura del lote hasta 128 °C y se separaron aproximadamente 83,75 partes de isopropanol y se recogieron en el aparato de Dean-Stark. Durante la separación, en un recipiente por separado, se preparó la mezcla de monómero/iniciador/disolvente que comprendía 112,38 partes de ácido metacrílico, 112,38 partes de metacrilato de n-butilo, 25,01 partes de estireno, 6,13 partes de peracetato de terc-butilo (solución acuosa al 50 %), 139,05 partes de n-butanol y 74,90 partes de 2-butoxi-etanol. Una vez separado el isopropanol, se retiró el aparato de Dean-Stark y se modificó de nuevo la configuración a un condensador de reflujo directo. A continuación, se añadió la mezcla de monómero/iniciador/disolvente al reactor con una tasa estacionaria durante 2 horas al tiempo que se mantenía la temperatura en aproximadamente 128 °C. Cuando la adición de la mezcla de monómero/iniciador/disolvente fue completa, se aclaró el recipiente de mezcla de monómero/iniciador/disolvente con 7,89 partes de 2-butoxi etanol que posteriormente se añadió al reactor. Se mantuvo el lote a 128 °C durante 1 hora. Posteriormente, se enfrió el lote. Cuando el lote alcanzó 100 °C, se introdujeron 59,76 partes de dimetil etanolamina durante 5 minutos. Posteriormente, se introdujeron 1001,15 partes de agua desionizada durante 20 minutos. Este lote dio lugar a una dispersión polimérica con 31,26 % de NV, un tamaño de partícula de  $0,117 \pm 0,025 \mu\text{m}$ , una viscosidad de 6.250 centipoise, y un peso molecular numéricamente medio de 14.199.

### Ejemplo 3

El siguiente Ejemplo es similar al Ejemplo 1 pero usando la misma temperatura en ambas etapas de polimerización.

40

45

50

55

60

Se introdujeron 43,67 partes de n-butanol, 143,29 partes de 2-butoxi-etanol y 100,0 partes de isopropanol en un matraz de cuatro bocas de fondo redondo de tres litros equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo. Se calentó el matraz gradualmente hasta reflujo a aproximadamente 98 °C. Se mantuvo el reflujo durante la polimerización. En un recipiente por separado, se preparó una mezcla de monómero/iniciador que contenía 251,57 partes de estireno, 201,59 partes de metacrilato de hidroxietilo, 6,90 partes de metacrilato de alilo y 16,67 partes de peroxoato de terc-butilo. A 98 °C, se añadió la mezcla de monómero/iniciador al reactor con una tasa estacionaria durante 2,5 horas. Cuando la adición de la mezcla de monómero/iniciador fue completa, se aclaró el recipiente de mezcla de monómero/iniciador con 11,67 partes de 2-butoxi-etanol que se añadió al matraz. Se mantuvo el lote a 98 °C durante 30 minutos. Durante el tiempo de retención, en un recipiente por separado, se preparó una mezcla de monómero/iniciador/disolvente que comprendía 112,38 partes de ácido metacrílico, 112,38 partes de metacrilato de n-butilo, 25,01 partes de estireno, 6,13 partes de peracetato de terc-butilo (solución acuosa al 50 %), 139,05 partes de n-butanol y 74,90 partes de 2-butoxi-etanol. Tras el período de retención sin separar el isopropanol para elevar la temperatura, posteriormente se añadió la mezcla de monómero/iniciador/disolvente al reactor en un estado estacionario durante 2 horas al tiempo que se mantenía la temperatura en aproximadamente 98 °C. Cuando la adición de monómero/iniciador/disolvente fue completa, se aclaró la mezcla de monómero/iniciador/disolvente con 7,98 partes de 2-butoxi etanol que posteriormente se añadió al reactor. Se mantuvo el lote a 98 °C durante 1 hora. Posteriormente, se enfrió el lote y se introdujeron 59,76 partes de dimetil etanolamina durante 5 minutos. Posteriormente, se introdujeron 1001,15 partes de agua desionizada durante 20 minutos. Este lote dio lugar a una dispersión polimérica con 31,43 % de NV, un tamaño de partícula de  $0,164 \pm 0,038 \mu\text{m}$ , una viscosidad de 10.280 centipoise, y un peso molecular numéricamente medio de 16.719.

### Ejemplo 4

El siguiente Ejemplo es similar al Ejemplo 1 pero se usó metacrilato de hidroxietilo en ambas etapas de la polimerización.

65

Se introdujeron 43,67 partes de n-butanol, 143,29 partes de 2-butoxi-etanol y 100,0 partes de isopropanol en un matraz de cuatro bocas de fondo redondo de tres litros equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo. Se calentó el matraz gradualmente hasta reflujo a aproximadamente 98 °C. Se calentó gradualmente el matraz a reflujo a aproximadamente 98 °C. Se mantuvo el reflujo durante la polimerización. En un recipiente por separado, se preparó una mezcla de monómero/iniciador que contenía 251,57 partes de estireno, 201,59 partes de metacrilato de hidroxietilo, 6,90 partes de metacrilato de alilo y 16,67 partes de peroxoato de terc-butilo. A 98 °C, se añadió la mezcla de monómero/iniciador al reactor durante 2,5 horas. Cuando la adición de la mezcla de monómero/iniciador fue completa, se aclaró el recipiente de mezcla de monómero/iniciador con 11,67 partes de 2-butoxi-etanol que se añadió al matraz. Se mantuvo el lote a 98 °C durante 30 minutos. Después del tiempo de retención, se instaló un aparato de Dean-Stark junto con el condensador de reflujo. Se elevó la temperatura del lote a 128 °C y se separaron aproximadamente 79,17 partes de isopropanol y se recogieron en el aparato de Dean-Stark. Durante la separación, en un recipiente por separado, se preparó una mezcla de monómero/iniciador/disolvente que comprendía 112,38 partes de ácido metacrílico, 91,93 partes de metacrilato de n-butilo, 20,46 partes de estireno, 25,00 partes de metacrilato de hidroxietilo, 6,13 partes de peracetato de terc-butilo (solución acuosa al 50 %), 139,05 partes de n-butanol y 74,90 partes de 2-butoxi-etanol. Tras separar el isopropanol, se retiró el aparato de Dean-Stark y se volvió a adoptar la configuración de condensador de reflujo directo. Posteriormente, se añadió la mezcla de monómero/iniciador/disolvente al reactor en estado estacionario durante 2 horas al tiempo que se mantenía la temperatura en aproximadamente 128 °C. Cuando la adición de la mezcla de monómero/iniciador/disolvente fue completa, se aclaró la mezcla de monómero/iniciador/disolvente con 7,98 partes de 2-butoxi etanol que se añadieron posteriormente al reactor. Se mantuvo el lote a 128 °C durante 1 hora. Posteriormente, se enfrió el lote. Cuando el lote alcanzó 100 °C, se introdujeron 59,76 partes de dimetil etanolamina durante 5 minutos. A continuación, se introdujeron 1001,15 partes de agua desionizada durante 20 minutos. Este lote dio lugar a una dispersión polimérica con un 31,94 % de NV, un tamaño de partícula de  $0,117 \pm 0,043 \mu\text{m}$ , una viscosidad de 20.240 centipoise, y un peso molecular numéricamente medio de 16.588.

#### Ejemplo Comparativo 5

El siguiente Ejemplo es similar al Ejemplo 1 pero sin usar metacrilato de alilo en la primera etapa de polimerización.

Se introdujeron 66,49 partes de n-butanol y 218,19 partes de 2-butoxi-etanol en un matraz de cuatro bocas de fondo redondo de tres litros equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo. Se calentó el matraz gradualmente hasta reflujo a aproximadamente 98 °C. Se calentó gradualmente el matraz a reflujo a aproximadamente 110 °C. En un recipiente por separado, se preparó una mezcla de monómero/iniciador que contenía 313,71 partes de estireno, 251,38 partes de metacrilato de hidroxietilo y 28,38 partes de peroxoato de terc-butilo. A 110 °C, se añadió la mezcla de monómero/iniciador al reactor en estado estacionario durante 2,5 horas. Cuando la adición de la mezcla de monómero/iniciador fue completa, se aclaró el recipiente de mezcla de monómero/iniciador con 11,67 partes de 2-butoxi-etanol que se añadió al matraz. Se mantuvo el lote a 110 °C durante 30 minutos. Después del tiempo de retención, se elevó la temperatura del lote a 128 °C. Durante la elevación de temperatura, en un recipiente por separado, se preparó una mezcla de monómero/iniciador/disolvente que comprendía 60,83 partes de ácido metacrílico, 60,83 partes de metacrilato de n-butilo, 13,54 partes de estireno, 6,64 partes de peracetato de terc-butilo (solución acuosa al 50 %), 116,23 partes de n-butanol y 8,18 partes de agua desionizada. A 128 °C, se introdujo posteriormente la mezcla de monómero/iniciador/disolvente en el reactor en estado estacionario durante 4 horas al tiempo que se mantenía la temperatura en 128 °C. Cuando la adición de la mezcla de monómero/iniciador/disolvente fue completa, se aclaró la mezcla de monómero/iniciador/disolvente con 7,98 partes de 2-butoxi etanol que posteriormente se añadieron al reactor. El lote se mantuvo en 128 °C durante 1 hora. Posteriormente, se enfrió el lote. Cuando el lote alcanzó 100 °C, se introdujeron 32,35 partes de dimetil etanolamina durante 5 minutos. Posteriormente, se introdujeron 1001,15 partes de agua desionizada en 20 minutos. Este lote dio lugar a una suspensión polimérica con un tamaño de partícula de  $16,39 \pm 5,666 \mu\text{m}$ , una viscosidad de 50 centipoise, y un peso molecular numéricamente medio de 8.264. Se separó la fase de dispersión durante la noche.

#### Ejemplo Comparativo 6

El siguiente Ejemplo es similar al Ejemplo 1, no obstante se llevó a cabo la polimerización en una etapa en lugar de dos etapas.

Se introdujeron 43,67 partes de n-butanol y 143,29 partes de 2-butoxi-etanol y 8,12 partes de isopropanol en un matraz de cuatro bocas de fondo redondo de tres litros equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo. Se calentó el matraz gradualmente hasta reflujo a aproximadamente 128 °C. En un recipiente por separado, se preparó una mezcla de monómero/iniciador/disolvente que contenía 276,58 partes de estireno, 201,59 partes de metacrilato de hidroxietilo, 6,90 partes de metacrilato de alilo, 112,38 partes de ácido metacrílico, 112,38 partes de metacrilato de n-butilo, 16,67 partes de peroxoato de terc-butilo, 6,13 partes de peracetato de terc-butilo (solución acuosa al 50 %), 139,05 partes de n-butanol y 74,90 partes de 2-butoxi etanol. A 128 °C, se añadió la mezcla de monómero/iniciador/disolvente al reactor en estado estacionario durante 4,5 horas. Cuando la adición de la mezcla de monómero/iniciador/disolvente fue completa, se aclaró el recipiente de



mezcla de monómero/iniciador/disolvente con 19,56 partes de 2-butoxi etanol que se añadieron al reactor. Se mantuvo el lote a 128 °C durante 1,5 horas. Tras el tiempo de retención, posteriormente se enfrió el lote. Cuando el lote alcanzó 100 °C, se introdujeron 59,76 partes de dimetil etanolamina durante 5 minutos. A continuación, se introdujeron 1001,15 partes de agua desionizada en 20 minutos. Este lote dio lugar a una solución polimérica con 32,20 % de NV, una viscosidad de 10.360 centipoise, y un peso molecular numéricamente medio de 11.048.

Se formularon composiciones de revestimiento apropiadas con las dispersiones resinosas acuosas de los Ejemplos 1-3 tal y como se resume en las Tablas 1, 3 y 5 siguientes. Se formuló una composición de revestimiento a partir del Ejemplo Comparativo 6 como se describe generalmente en los Ejemplos 1-3. No obstante, se separó la fase de composición poco después de la preparación. Se pulverizaron las composiciones de revestimiento en latas de plancha de estaño de 2 piezas y se calentaron durante 2 minutos y 15 segundos a 250 °F (121 °C) y posteriormente durante 2 minutos y 30 segundos a 425 °F (218 °C). Las latas se envasaron en caliente con Sopa de Pollo & Arroz y Pasta de Tomate Acidificada, y se sometieron a un tratamiento de retorta a 250 °F (121 °C) durante 60 minutos. Posteriormente, se almacenaron las latas envasadas en un entorno caliente a 120 °F (49 °C). Se calificaron la corrosión, la adhesión y la aparición de manchas, de forma periódica, y los resultados se resumen en las Tablas 2, 4 y 6 siguientes. Los resultados están basados en mediciones por triplicado.

En las Tablas 2, 4 y 6, adhesión hace referencia a la adhesión de la parte del cuerpo mientras que adhesión del borde plegado hace referencia a adhesión sobre el área del borde de la parte inferior. Se usó el método de ensayo de adhesión cuadrículada para evaluar la adhesión del borde plegado y de la parte del cuerpo. Se usó una escala de 0-10 para la evaluación de la adhesión, en la que la puntuación de "10" indica sin pérdida de adhesión y la puntuación de "0" indica pérdida de adhesión completa. Para la evaluación de la aparición de manchas y corrosión, se usó un sistema de rejilla con el fin de determinar visualmente el número de cuadrados de fallo, y posteriormente se calculó una escala de puntuación numérica de 0-10. Para la aparición de manchas, una puntuación de "10" indica sin manchas en cualquiera de los cuadrados y una puntuación de "0" indica un cambio completo de color de la película en todo el sistema de rejilla. Para la corrosión, una puntuación de "10" indica que no hubo corrosión visible alguna en ninguno de los cuadrados y una puntuación de "0" indica un 100 % de cubrimiento de corrosión en todo el sistema de rejilla. Las películas presentadas en la Tabla 2 mostraron buenos rendimientos de envase en la Sopa de Pollo & Arroz. Se observaron la resistencia total a la corrosión, la resistencia a la aparición de manchas y la adhesión, exceptuando las áreas de la parte inferior. Se puede apreciar ligero fallo de adhesión y cierta corrosión sobre la parte inferior de las latas, sin embargo se apreciaron excelentes propiedades en el área de Tomate Acidificada. La resistencia a la corrosión, la adhesión y la resistencia a las manchas fueron excepcionales.

**TABLA 1**

| Composición                               | Peso (g) | Sólidos (g) |
|---|----------|-------------|
| Dispersión acrílica injertada (Ejemplo 1) | 1162,57  | 387,48      |
| Agente de reticulación fenólico           | 624,99   | 387,49      |
| Agua desionizada                          | 1109,83  | --          |
| 2-butoxi etanol                           | 69,46    | --          |
| Dimetil etanolamina                       | 9,30     | --          |
| Surfynol 104 <sup>1</sup>                 | 32,80    | 32,80       |

<sup>1</sup> Agente tensioactivo no iónico de Air Products.

**TABLA 2**

| Rendimiento de envase       |                           | Semana 1 | Semana 4 | Semana 8 | Semana 14 |
|-----------------------------|---------------------------|----------|----------|----------|-----------|
| Sopa de Pollo & Arroz       | Corrosión                 | > 7      | > 4      | > 6      | > 3       |
|                             | Adhesión                  | 10       | 10       | 10       | > 6       |
|                             | Adhesión de Borde Plegado | > 7      | > 6      | > 6      | > 3       |
|                             | Manchas                   | 10       | > 5      | > 6      | > 1       |
| Pasta de Tomate Acidificada | Corrosión                 | > 6      | > 8      | > 7      | > 7       |
|                             | Adhesión                  | 10       | 10       | 10       | 10        |
|                             | Adhesión de Borde Plegado | > 7      | 10       | > 6      | > 9       |
|                             | Manchas                   | > 8      | > 4      | 10       | 10        |

Las composiciones de revestimiento formuladas con la dispersión de resina del Ejemplo 2 se presentan en la Tabla 3 siguiente. Los resultados de corrosión, adhesión y manchas se presentan en la Tabla 4 siguiente. Las películas revestidas mostraron un buenos rendimientos de envasado en la Sopa de Pollo & Arroz. El revestimiento tuvo rendimientos similares a los del Ejemplo 1. Se apreció una corrosión ligeramente mejor en la parte inferior. En la Pasta de Tomate Acidificada, las películas de revestimiento tuvieron una corrosión ligeramente peor sobre la parte inferior, pero sobre todo los rendimientos fueron excepcionales.

TABLA 3

| Composición                               | Peso (g) | Sólidos (g) |
|---|----------|-------------|
| Dispersión acrílica injertada (Ejemplo 2) | 1204,87  | 376,64      |
| Fenólico (Tabla 1)                        | 607,54   | 376,64      |
| Agua desionizada                          | 1003,73  | --          |
| 2-butoxi etanol                           | 67,49    | --          |
| Dimetil etanolamina                       | 7,0      | --          |
| Surfynol 104 <sup>1</sup>                 | 31,93    | 31,93       |

TABLA 4

| Rendimiento de envase       |                           | Semana 1 | Semana 4 | Semana 8 | Semana 14 |
|-----------------------------|---------------------------|----------|----------|----------|-----------|
| Sopa de Pollo & Arroz       | Corrosión                 | > 5      | > 7      | > 5      | > 3       |
|                             | Adhesión                  | 10       | 10       | 10       | > 9       |
|                             | Adhesión de Borde Plegado | > 8      | > 7      | > 7      | > 8       |
|                             | Manchas                   | 10       | > 6      | > 5      | > 5       |
| Pasta de Tomate Acidificada | Corrosión                 | > 7      | > 4      | > 4      | > 5       |
|                             | Adhesión                  | 10       | 10       | 10       | 10        |
|                             | Adhesión de Borde Plegado | > 9      | > 9      | > 8      | > 8       |
|                             | Manchas                   | > 7      | > 5      | > 8      | > 9       |

- 5 Las composiciones de revestimiento formuladas con la dispersión de resina del Ejemplo 3 se presentan en la Tabla 5 siguiente. Los resultados de corrosión, adhesión y manchas se presentan en la Tabla 6 siguiente. En la Sopa de Pollo & Arroz, las películas de revestimiento tuvieron la peor corrosión y manchas en la parte inferior. Las otras áreas, por ejemplo, el espacio de cabecera, las perlas, tuvieron un rendimiento igual que en los Ejemplos 1 y 2. No obstante, en la Pasta de Tomate Acidificada, las películas de revestimiento presentaron el mejor rendimiento de envase. No se apreciaron fallos por corrosión, manchas o adhesión.

TABLA 5

| Composición                               | Peso (g) | Sólidos (g) |
|---|----------|-------------|
| Dispersión acrílica injertada (Ejemplo 3) | 1168,66  | 389,51      |
| Fenólico (Tabla 1)                        | 628,11   | 389,51      |
| Agua desionizada                          | 1115,49  | --          |
| 2-butoxi etanol                           | 69,79    | --          |
| Dimetil etanolamina                       | 5,50     | --          |
| Surfynol 104 <sup>1</sup>                 | 32,92    | 32,80       |

TABLA 6

| Rendimiento de envase       |                           | Semana 1 | Semana 4 | Semana 8 | Semana 14 |
|-----------------------------|---------------------------|----------|----------|----------|-----------|
| Sopa de Pollo & Arroz       | Corrosión                 | > 1      | > 3      | > 4      | > 0       |
|                             | Adhesión                  | 10       | > 6      | 10       | > 8       |
|                             | Adhesión de Borde Plegado | > 6      | > 6      | > 7      | > 1       |
|                             | Manchas                   | 10       | 10       | > 5      | > 3       |
| Pasta de Tomate Acidificada | Corrosión                 | > 8      | > 8      | > 8      | > 6       |
|                             | Adhesión                  | 10       | 10       | 10       | 10        |
|                             | Adhesión de Borde Plegado | > 8      | 10       | > 7      | 10        |
|                             | Manchas                   | 10       | > 9      | > 9      | > 7       |

- 15 Mientras se han descrito realizaciones particulares de la presente invención anteriormente con fines de ilustración, resultará evidente para los expertos en la técnica que se pueden llevar a cabo numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.
- 20 Aunque se han descrito diversas realizaciones de la invención en términos de "comprender", las realizaciones que consisten esencialmente o que consisten también se encuentran dentro del alcance de la presente invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Un artículo que comprende una parte de cuerpo y una parte de extremo de una lata para alimentos o bebidas y una composición de revestimiento dispuesta sobre el mismo, en donde la composición de revestimiento comprende una dispersión acuosa que comprende el producto de reacción de:
- 5
- (a) un polímero de adición vinílico hidrófobo que contiene grupos colgantes o terminales etilénicamente insaturados, preparado a partir de una mezcla de monómeros vinílicos que incluyen monómeros vinílicos que contienen dos o más grupos etilénicamente insaturados de diferente reactividad;
- 10
- (b) una mezcla de monómeros vinílicos que incluye un monómero vinílico que contiene grupos de ácido carboxílico;
- conteniendo el producto de reacción grupos de hidrógeno activo y estando al menos parcialmente neutralizado con una base y dispersado en un medio acuoso; estando la dispersión acuosa sustancialmente libre de bisfenol A y derivados del mismo.
- 15
2. El artículo de la reivindicación 1, en el que el polímero de adición vinílico hidrófobo no es auto-dispersable con amina en agua.
- 20
3. El artículo de la reivindicación 1, en el que
- los hidrógenos activos son hidroxilo y el producto de reacción tiene un valor de hidroxilo de 80 a 200 basado en los sólidos de resina del producto de reacción; o
  - (a) contiene grupos de hidrógeno activo; o
  - 25 - (a) tiene un peso molecular numérico medio, medido mediante cromatografía de permeabilidad de gel usando un patrón de poliestireno de 3.000 a 50.000; o
  - (a) tiene un peso equivalente de grupo colgante o terminal etilénicamente insaturado de 5.000 a 20.000.
- 30
4. El artículo de la reivindicación 1, en el que el producto de reacción tiene
- un valor de ácido de 40 a 200; o
  - un peso molecular numéricamente medio de 5.000 a 70.000.
- 35
5. El artículo de la reivindicación 1 en el que (a) se prepara a partir de una mezcla de monómeros vinílicos seleccionados entre la clase que consiste en (i) monómeros vinílicos aromáticos, (ii) (met)acrilatos de hidroxialquilo que contienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, y (iii) monómeros que contienen tanto insaturación de (met)acrilato como insaturación etilénica menos reactiva.
- 40
6. El artículo de la reivindicación 5 en el que
- (ii) está presente en la mezcla de monómeros vinílicos en una cantidad del 5 al 40 por ciento en peso basado en el peso total de los monómeros vinílicos, o
  - (iii) está seleccionado entre el grupo que consiste en (met)acrilato de (met)alilo y condensados de (met)acrilato de hidroxialquilo y ácidos dicarboxílicos alfa, beta etilénicamente insaturados.
- 45
7. El artículo de la reivindicación 1 en el que (b) contiene monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en monómeros vinílicos aromáticos y (met)acrilatos de alquilo que contienen de 1 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo.
- 50
8. El artículo de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento adicionalmente contiene un agente de reticulación que es reactivo con los grupos de hidrógeno activo.
9. El artículo de la reivindicación 8, en el que el agente de reticulación está seleccionado entre el grupo que consiste en aminoplasto y fenoloplasto.
- 55
10. El artículo de la reivindicación 9, en el que el agente de reticulación está presente en la dispersión acuosa en cantidades del 5 al 70 por ciento en peso, basado en el peso de los sólidos de resina de la dispersión acuosa.
- 60
11. El artículo de la reivindicación 1, en el que la dispersión acuosa tiene un contenido de sólidos de resina del 10 al 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión acuosa.
- 65
12. El artículo de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento, cuando está presente en un extremo de lata para bebidas con un espesor de película de 4 miligramos por pulgada cuadrada (6,45 centímetros cuadrados), pasa menos de 2 miliamperios de corriente tras exposición durante 10 segundos a una solución de electrolito a temperatura ambiente que contiene el 1 % en peso de NaCl disuelto en agua.

13. Un método que comprende:

(a) proporcionar una composición de revestimiento que comprende una dispersión acuosa que comprende el producto de reacción de:

- 5
- (i) un polímero de adición vinílico hidrófobo que contiene grupos colgantes o terminales etilénicamente insaturados, preparado a partir de una mezcla de monómeros vinílicos que incluyen monómeros vinílicos que contienen dos o más grupos etilénicamente insaturados de diferente reactividad;
  - 10 (ii) una mezcla de monómeros vinílicos que incluyen un monómero vinílico que contiene grupos de ácido carboxílico;

presentando el producto de reacción grupos de hidrógeno activo y estando al menos parcialmente neutralizado con una base y dispersado en un medio acuoso; estando la dispersión acuosa sustancialmente libre de bisfenol A y derivados del mismo;

15 (b) aplicar la composición de revestimiento a un sustrato metálico antes o después de la formación del sustrato metálico en una lata para alimentos o bebidas o en una parte de la misma.

14. El método de la reivindicación 13, en el que la composición de revestimiento se aplica a un extremo de una lata.

20 15. El método de la reivindicación 13 en el que

- 25
- (i) de la dispersión acuosa tiene un peso equivalente de grupo colgante o terminal etilénicamente insaturado de 5.000 a 20.000; o
  - el producto de reacción de la dispersión acuosa tiene un peso molecular numéricamente medio de 5.000 a 70.000; o
  - la composición de revestimiento contiene un agente de reticulación que es reactivo con los grupos de hidrógeno activo; o
  - el agente de reticulación está seleccionado entre el grupo que consiste en aminoplasto y fenolplasto.