

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 159**

51 Int. Cl.:

C08F 289/00	(2006.01) <i>C08G 65/14</i>	(2006.01)
C09D 191/00	(2006.01) <i>B32B 27/28</i>	(2006.01)
C09D 151/00	(2006.01)	
C08L 61/06	(2006.01)	
C08L 61/24	(2006.01)	
C08L 61/28	(2006.01)	
C08L 67/00	(2006.01)	
C08L 69/00	(2006.01)	
C08L 71/02	(2006.01)	
C08L 61/26	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2010 PCT/EP2010/052576**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.09.2010 WO10100121**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2010 E 10705610 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2403885**

54 Título: **Copolímeros de injerto acrílicos de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo**

30 Prioridad:

05.03.2009 US 157732 P
14.05.2009 EP 09160286

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.12.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CRAUN, GARY, P.;
STELLA, GUY, J.;
GARDNER, KENNETH, J. y
TELFORD, DAVID, J.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 693 159 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

Copolímeros de injerto acrílicos de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo

Antecedentes de la invención**1. Campo de la invención**

- 5 La presente invención hace referencia a copolímeros de injerto acrílicos de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo, composiciones de revestimiento formadas a partir de los copolímeros de injerto acrílicos de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo, métodos de revestimiento de sustratos con las composiciones de revestimiento, y sustratos revestidos con dichas composiciones de revestimiento.

2. Descripción del Arte relacionado

- 10 La técnica actual se basa principalmente en tecnología de resina epoxi curada con resinas amino y fenólicas. Se han utilizado composiciones de revestimiento formadas a partir de resinas epoxi a base de bisfenol A para revestir envases y recipientes para alimentos y bebidas. Sin embargo, existe un deseo entre algunos consumidores y propietarios de marca de composiciones de revestimiento libres, o sustancialmente libres, de bisfenol A para envases y recipientes para alimentos y bebidas.

- 15 La patente de EE.UU. N° 5,728,796 describe un proceso que hace reaccionar un compuesto que contiene epóxido con un compuesto que contiene hidroxilo alifático en presencia de un catalizador de ácido sulfónico. Este proceso se utiliza para formar resinas epoxi que tengan pesos moleculares elevados.

- La Patente de EE.UU. N° 4,012,559 describe una composición de revestimiento curable por radiación que tiene un copolímero acrílico, un compuesto polifuncional que tiene un peso molecular no mayor que 2.000, y un aceite vegetal epoxidado. Se explica que las composiciones curadas pueden ser aplicadas como revestimiento sobre metal para formar productos de metal pre-revestidos.
- 20

- En *Guo, et al., Rigid Polyurethane Foams Based on Soybean Oil*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 77, 467-473 (2000) se describe la reacción de un aceite de soja epoxidado con metanol para formar un poliol de aceite de soja epoxidado que se utiliza para preparar espumas de poliuretano para su uso en el aislamiento térmico y en el envasado.
- 25

- La publicación de solicitud de patente N° 2008/0302694 describe una composición de revestimiento curable por radiación que tiene un oligómero de aceite vegetal epoxidado preparado a partir de la reacción de un aceite vegetal epoxidado y un acrilato con funcionalidad hidroxilo o un metacrilato con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador de ácido sulfónico. Esta composición puede ser utilizada como un revestimiento para materiales de envasado en el almacenamiento de alimentos.
- 30

La memoria GB 2428678 describe una preparación de un triglicérido de aceite de colza modificado a partir de metacrilato de polietilenglicol y aceite de colza modificado en presencia de un catalizador ácido, en donde el triglicérido de aceite de colza modificado se mezcla con una solución de ácido acrílico y persulfato de potasio.

- La patente WO 2006/096321 describe un aceite de linaza epoxidado que se mezcla con un ácido acrílico, seguido por la reacción del aceite de linaza acetilado con metacrilato de hidroxilo en presencia de peróxido de benzoilo.
- 35

El artículo titulado "Ethoxylated Soybean Polyols for Polyurethanes", por Ionescu (J. Polym. Environ. (2007) 15:237-243) describe la preparación de poliéoles de soja por reacciones por apertura de anillo de aceite de soja epoxidado con compuestos activos de hidrógeno.

- La patente de EE.UU. N° 4,212,781 describe procesos para modificar una resina epoxi a través de una reacción con un monómero copolimerizable en presencia de un iniciador. Un polímero de injerto se forma a partir de una resina epoxi injertando un polímero de adición en la cadena principal alifática de la resina epoxi. Se describe que el proceso es útil para realizar mezclas poliméricas para composiciones de revestimiento.
- 40

- Existe el deseo de producir revestimientos para envases que no contengan bisfenol A o que estén sustancialmente libres de bisfenol A. Los copolímeros de injerto acrílicos de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo de la invención pueden ser utilizados en la preparación de composiciones de revestimiento adecuadas, entre otras cosas, como revestimientos de envasado para envases y recipientes para alimentos y bebidas. Pueden ser formulados para proporcionar mayor contenido en sólidos para una aplicación y una resistencia a la corrosión mejorada en comparación con algunos sistemas comerciales de revestimiento con epoxi.
- 45

Compendio de la invención

- 50 La tecnología de la presente invención tiene la capacidad de proporcionar una mejor resistencia a la corrosión y revestimientos con mayor contenido en sólidos que algunas de las composiciones de la técnica actual. Un mayor contenido en sólidos permite un grado más amplio de revestimiento en una operación de una única pasada.

La presente invención incluye procesos para producir un copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo. Dichos procesos pueden realizarse en un único reactor o en múltiples reactores. En algunas realizaciones de la invención, se prepara un copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo por un método que comprende los pasos de hacer reaccionar un aceite vegetal epoxidado con un material con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido para formar un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo, y hacer reaccionar el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar el copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo.

La presente invención también describe composiciones de revestimiento que comprenden un copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo preparado por un método que comprende hacer reaccionar un aceite vegetal epoxidado con un material con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido para formar un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo, hacer reaccionar el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar un copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo, y reticular el copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un agente reticulante para formar la composición de revestimiento.

En algunas realizaciones, la presente invención incluye métodos de revestimiento de un sustrato mezclando el copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un reticulante para formar una mezcla, aplicando la mezcla al sustrato, y reticulando la mezcla. También se describen sustratos revestidos con la composición de revestimiento. En algunas realizaciones, el sustrato es una lata o un envase.

20 Descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra los extremos de lata empleados en la evaluación del Ejemplo 6.

Descripción detallada de la invención

Tal como se utiliza en las realizaciones discutidas anteriormente y en otras realizaciones de la descripción y las reivindicaciones descritas en la presente memoria, los siguientes términos tienen en general el significado según lo indicado, pero estos significados no pretenden limitar el alcance de la invención si el beneficio de la invención se logra infiriendo un significado más amplio a los siguientes términos.

Aparte de en los ejemplos operativos, o en los que casos que se indica de otro modo, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, y así sucesivamente utilizados en la especificación y en las reivindicaciones han de entenderse como si estuvieran modificados en todos los casos con el término “aproximadamente”. Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente especificación y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se busca obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debería ser interpretado a la luz del número de dígitos significativos y de las aproximaciones del redondeo habitual. A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se describen de forma tan precisa como es posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente ciertos errores que son necesariamente resultado de la desviación estándar observada en sus respectivas mediciones de ensayo. A menos que se indique de otro modo, todos los porcentajes, relaciones y proporciones en la presente memoria son en peso y en particular, a menos que se especifique de otro modo, las proporciones de los componentes en las composiciones descritas se proporcionan en porcentajes pertenecientes a la masa total de la mezcla de estos componentes.

También en la presente memoria, las indicaciones de intervalos numéricos con valores finales incluyen todos los números subsumidos dentro de ese intervalo (p.ej., 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.).

También en la presente memoria, “uno”, “una”, “el/la”, “al menos uno”, y “uno o más” se utilizan de forma intercambiable.

También en la presente memoria, el término “comprende” y variaciones del mismo no tienen un significado limitativo en los casos en los que estos términos aparecen en la descripción y las reivindicaciones.

Los términos “por ejemplo”, “sin limitación”, y similares, además de los ejemplos de compuestos, intervalos, parámetros y similares descritos a lo largo de la solicitud y las reivindicaciones, pretenden identificar realizaciones de la invención de una manera no limitativa. Pueden ser empleados otros compuestos, intervalos, parámetros y similares por aquellos expertos en el arte sin apartarse del espíritu y el alcance de la invención.

La presente invención incluye sustratos revestidos al menos en parte con una composición de revestimiento de la invención y métodos para revestir los sustratos. El término “sustrato” tal como se utiliza en la presente memoria incluye, sin limitación, latas, latas de metal, envases, recipientes, receptáculos, o cualquier parte de los mismos utilizados para contener, tocar o entrar en contacto con cualquier tipo de comida o bebida. También, los términos “sustrato”, “lata(s) de comida”, “recipientes para comida” y similares incluyen, como ejemplos no limitativos,

“extremos de latas” que pueden estamparse a partir de un lote de extremos de lata y utilizarse en el envasado de comida y bebidas.

La presente invención incluye métodos para preparar copolímeros de injerto acrílicos de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo haciendo reaccionar un aceite vegetal epoxidado con un material con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido para formar un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo, y hacer reaccionar el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar el copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo. Los copolímeros de injerto acrílicos de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo pueden utilizarse, entre otras cosas, en la preparación de revestimientos de envasado. En algunas realizaciones de la invención, los copolímeros de injerto acrílicos de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo se reticularan con un reticulante para formar una composición de revestimiento para envases y recipientes para comida y bebidas.

En algunas realizaciones de la invención los copolímeros de injerto acrílicos de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo se realizan en forma de composiciones de revestimiento a base de disolvente y a base de agua. Las composiciones de revestimiento a base de disolvente en algunas realizaciones contienen, como ejemplos no limitativos, un componente de monómero etilénicamente insaturado que incluye, sin limitación, monómeros etilénicamente insaturados no funcionales tales como, a modo de ejemplo no limitativo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, estireno, y similares, y opcionalmente con menores cantidades de monómeros funcionales tales como, a modo de ejemplo no limitativo, hidroxipropil metacrilato, hidroxietil acrilato, glicidil metacrilato, ácido acrílico, ácido metacrílico y similares, además de mezclas de los mismos. En algunas realizaciones de la invención, los monómeros con funcionalidad hidroxilo se añaden a un nivel de aproximadamente 0 a aproximadamente 30% en peso de la mezcla del componente de monómero etilénicamente insaturado, y los monómeros funcionales ácidos se añaden a un nivel de aproximadamente 0 a aproximadamente 30% en peso de la mezcla del componente de monómero etilénicamente insaturado. Las composiciones de revestimiento a base de agua en algunas realizaciones de la invención contienen monómeros no funcionales y con funcionalidad hidroxilo tal como se detalla anteriormente, con niveles más elevados de monómero funcional ácido para volver la composición dispersable en agua. En algunas realizaciones, aproximadamente 10 a aproximadamente 50% en peso de la mezcla del componente de monómero etilénicamente insaturado es un monómero funcional ácido. En algunas realizaciones, el monómero funcional ácido es ácido metacrílico. En ese caso, el copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo se prepara por inversión de fase en agua en algunas realizaciones añadiendo una base neutralizante, tal como, sin limitación, amoniaco o una amina terciaria tal como, sin limitación, dimetiletanolamina, y agua. El NV final (contenido no volátil en peso) es de aproximadamente 15 a aproximadamente 40% en peso en algunas realizaciones.

El aceite vegetal epoxidado puede utilizarse solo o en combinación con otros aceites vegetales epoxidados. Los aceites vegetales epoxidados se pueden preparar a partir de aceites vegetales, como ejemplo no limitativo, añadiendo peróxido de hidrógeno y ácido fórmico o acético al aceite vegetal, y a continuación manteniendo la mezcla a una temperatura elevada hasta que algunos o todos los dobles enlaces carbono-carbono se conviertan en grupos epóxido.

Los aceites vegetales contienen principalmente glicéridos que son triésteres de glicerol y ácidos grasos con grados variables de insaturación. Como ejemplo no limitativo, los aceites vegetales epoxidados para su uso en la invención se pueden preparar a partir de aceites vegetales (triglicéridos de ácidos grasos) tales como, sin limitación, ésteres de glicerol y ácidos grasos que tienen una cadena alquílica de aproximadamente 12 a aproximadamente 24 átomos de carbono. Los glicéridos de ácidos grasos que son triglicéridos en aceites de glicéridos insaturados se denominan generalmente aceites secantes o aceites semisecantes. Entre los aceites secantes se incluyen, como ejemplo no limitativo, aceite de linaza, aceite de perilla y combinaciones de los mismos, mientras que entre los aceites semisecantes se incluyen, sin limitación, Tall-oil (aceite de bogol), aceite de soja, aceite de cártamo y combinaciones de los mismos. Los aceites de triglicéridos en algunas realizaciones tienen cadenas de ácidos grasos idénticas, o alternativamente tienen diferentes cadenas de ácidos grasos unidas a la misma molécula de glicerol. En algunas realizaciones, los aceites tienen cadenas de ácidos grasos que contienen enlaces dobles no conjugados. En algunas realizaciones, se utilizan cadenas de ácido graso de doble enlace sencillo o de doble enlace conjugado en cantidades menores. La insaturación de doble enlace en glicéridos se puede medir por el valor de yodo (número) que indica el grado de insaturación de doble enlace en las cadenas de ácidos grasos. Los aceites de glicéridos de ácidos grasos insaturados empleados en algunas realizaciones de la invención tienen un valor de yodo mayor que aproximadamente 25 y alternativamente entre aproximadamente 100 y aproximadamente 210.

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

Entre los aceites de glicéridos insaturados se incluyen, sin limitación, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de semilla de uva, aceite de cáñamo, aceite de linaza, aceite de mostaza silvestre, aceite de cacahuete, aceite de perilla, aceite de semilla de amapola, aceite de colza, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de canola, tall oil, y mezclas de los mismos. Entre los glicéridos de ácidos grasos para su uso en la invención se incluyen, como ejemplo no limitativo, aquellos que contienen cadenas de ácido graso linoleico y linolénico, aceites tales como, sin limitación, aceite de cáñamo, aceite de linaza, aceite de perilla, aceite de semilla de amapola, aceite de cártamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de canola, tall oil, aceite de semilla de uva, aceite de semilla de brotes de caña, aceite de maíz y aceites similares que contienen altos niveles de glicérido de ácido graso linoleico y linolénico. Los glicéridos pueden contener menores cantidades de ácidos grasos saturados en algunas realizaciones. Como ejemplo no limitativo, se puede emplear aceite de soja que contenga predominantemente glicéridos de ácidos grasos linoleicos y linolénicos. Se emplean combinaciones de tales aceites en algunas realizaciones de la invención. Los aceites vegetales pueden epoxidarse total o parcialmente por procedimientos conocidos, tales como, a modo de ejemplo no limitativo, la utilización de ácidos tales como, sin limitación, el peroxiacido para la epoxidación de enlaces dobles insaturados del aceite vegetal insaturado. Entre los aceites de glicéridos insaturados empleados en algunas realizaciones se incluyen mono-, diglicéridos y mezclas de los mismos con triglicéridos o ésteres de ácidos grasos, de ácidos grasos saturados e insaturados.

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

Se utilizan fuentes comercialmente disponibles de aceites vegetales epoxidados en algunas realizaciones de la invención tales como, a modo de ejemplo no limitativo, aceite de soja epoxidado a la venta bajo las denominaciones comerciales "VIKOLOX" y "VIKOFLEX 7170" disponible en Arkema, Inc, "DRAPEX 6.8" disponible en Chemtura Corporation, y "PLAS-CHECK 775" disponible en Ferro Corp. Otros aceites vegetales epoxidados para su uso en la invención incluyen, como ejemplo no limitativo, aceite de linaza epoxidado a la venta bajo las denominaciones comerciales "VIKOFLEX 7190" disponible en Arkema, Inc. y "DRAPEX 10.4" disponible en Chemtura Corporation, aceite de semilla de algodón epoxidado, aceite de cártamo epoxidado y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones se emplea el aceite de soja epoxidado.

En algunas realizaciones de la invención, el material con funcionalidad hidroxilo incluye, sin limitación, propilenglicol, etilenglicol, 1,3-propanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano, dietilenglicol, un poliéter glicol, un poliéster, un policarbonato, una poliolefina, una poliolefina con funcionalidad hidroxilo, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el material con funcionalidad hidroxilo incluye un alcohol tal como, sin limitación, n-butanol, 2-etilhexanol, alcohol bencílico, y similar, solo o en combinación con dioles o polioles.

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

El catalizador ácido empleado para facilitar la reacción del aceite vegetal epoxidado con el material con funcionalidad hidroxilo puede ser un catalizador ácido fuerte en algunas realizaciones de la invención, tal como, como ejemplo no limitativo, uno o más ácidos sulfónicos u otro ácido fuerte (un ácido con un pKa de aproximadamente 3 o menos), un ácido triflico, una sal de triflato de un metal del Grupo IIA, IIB, IIIA, IIIB o VIIIA de la Tabla Periódica de Elementos (de acuerdo con la convención IUPAC de 1970), una mezcla de dichas sales de triflato, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, la cantidad de catalizador ácido puede encontrarse en un intervalo de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 10.000 ppm, y alternativamente de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 1.000 ppm, en base al peso total de la mezcla de reacción. Entre los catalizadores se incluyen, como ejemplo no limitativo, los catalizadores de triflato de metal del Grupo IIA tales como, sin limitación, triflato de magnesio, los catalizadores de triflato de metal del Grupo IIB tales como, sin limitación, el triflato de zinc y cadmio, los catalizadores de triflato de metal del Grupo IIIA tales como, sin limitación, triflato de lantano, los catalizadores de triflato de metal del Grupo IIIB tales como, sin limitación, triflato de aluminio, y los catalizadores de triflato de metal del Grupo VIIIA tales como, sin limitación, triflato de cobalto, y combinaciones de los mismos. La cantidad del catalizador de triflato de metal puede encontrarse en un intervalo, como ejemplo no limitativo, de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000 ppm, alternativamente de 10 a aproximadamente 200 ppm, en base al peso total de la mezcla de reacción. Algunas realizaciones de la invención emplean un catalizador de triflato de metal en forma de una solución en un disolvente orgánico. Entre los ejemplos de disolventes se incluyen, sin limitación, agua, alcoholes tales como n-butanol, etanol, propanol, y similares, así como disolventes de hidrocarburos aromáticos, disolventes cicloalifáticos polares tales como, como ejemplo no limitativo, cetonas

cicloalifáticas (p. ej. ciclohexanona), disolventes alifáticos polares tales como, como ejemplo no limitativo, alcohalcanoles, 2- metoxietanol, disolventes sin funcionalidad hidroxilo, y mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones, el aceite vegetal epoxidado y el material con funcionalidad hidroxilo se calientan en presencia de un catalizador ácido a una temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente 200°C. Opcionalmente, puede incluirse un disolvente en la síntesis del aceite vegetal epoxidado y el material con funcionalidad hidroxilo para ayudar a controlar la viscosidad. En algunas realizaciones, el disolvente incluye, como ejemplo no limitativo, una cetona tal como, sin limitación, metilamilcetona, un disolvente aromático tal como, sin limitación, xileno o Aromático 100, un disolvente de éster u otro disolvente sin funcionalidad hidroxilo, y mezclas de los mismos. Se emplea de aproximadamente 0 a aproximadamente 90% de un disolvente en base a la mezcla de reacción del peso total en diversas realizaciones de la invención, y alternativamente se emplea aproximadamente de 5 a aproximadamente 30%. Después de 2 a aproximadamente 3 horas, >90% de los grupos epóxidos se consumen en algunas realizaciones. Pueden añadirse disolventes seleccionados de entre los descritos anteriormente, además de otros disolventes incluyendo, sin limitación, disolventes con funcionalidad hidroxilo, tras el enfriamiento. En algunas realizaciones, es deseable tener un NV final (contenido no volátil en peso) de aproximadamente 30 a aproximadamente 80.

En algunas realizaciones, un componente de monómero etilénicamente insaturado y un iniciador se hacen reaccionar con un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo, para formar un copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo. El componente de monómero etilénicamente insaturado y el iniciador se pueden añadir después de que se enfríe el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo. En algunas realizaciones, el componente de monómero etilénicamente insaturado y el iniciador se añaden durante aproximadamente 2 horas. En algunas realizaciones, el producto de la reacción del poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo, el componente de monómero etilénicamente insaturado y el iniciador se enfrían después de un período de retención de aproximadamente 1 hora, para formar el copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo. Aunque el término "acrílico" se utiliza a la hora de describir el copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo, el término acrílico se utiliza en su sentido más amplio para incluir todos los componentes de monómero etilénicamente insaturado.

El componente de monómero etilénicamente insaturado puede estar compuesto por un solo monomero o una mezcla de monómeros. El componente de monómero etilénicamente insaturado incluye, sin limitación, uno o más o una mezcla de monómeros de vinilo, monómeros acrílicos, monómeros alifáticos, monómeros de acrilamida, ésteres de vinilo que incluyen, sin limitación, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butiratos de vinilo, benzoatos de vinilo, acetatos de vinil isopropilo, y ésteres de vinilo similares, haluros de vinilo que incluyen, sin limitación, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo y cloruro de vinilideno, hidrocarburos aromáticos de vinilo que incluyen, sin limitación, estireno, metil estirenos y alquil estirenos inferiores similares, cloroestireno, vinil tolueno, vinil naftaleno, monómeros de hidrocarburo alifático de vinilo que incluyen, sin limitación, alfa olefinas tales como, a modo de ejemplo no limitativo, etileno, propileno, isobutileno, y ciclohexano, así como dienos conjugados tales como, a modo de ejemplo no limitativo, 1,3-butadieno, metil-2-butadieno, 1,3-piperileno, 2,3 dimetil butadieno, isopreno, ciclohexano, ciclopentadieno y dicitlopentadieno. Los vinil alquil éteres incluyen, sin limitación, metil vinil éter, isopropil vinil éter, n-butil vinil éter e isobutil vinil éter. Los monómeros acrílicos incluyen, sin limitación, monómeros tales como, a modo de ejemplo no limitativo, ésteres de alquilo inferior de ácido acrílico o metacrílico, que tienen una parte de alquil éster que contiene entre aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, así como derivados aromáticos de ácido acrílico y metacrílico. Los monómeros acrílicos incluyen, a modo de ejemplo no limitativo, acrilato y metacrilato de metilo, acrilato y metacrilato de etilo, acrilato y metacrilato de butilo, acrilato y metacrilato de propilo, acrilato y metacrilato de 2-etil hexilo, acrilato y metacrilato de ciclohexilo, acrilato y metacrilato de decilo, acrilato y metacrilato de isodecilo, acrilato y metacrilato de bencilo, diversos éteres de glicidilo que se han hecho reaccionar con ácidos acrílico o metacrílico, acrilatos y metacrilatos de hidroxilo-alquilo tales como, sin limitación, acrilatos y metacrilatos de hidroxietilo e hidroxipropilo, acrilato y metacrilato de glicidilo, y amino acrilatos y metacrilatos.

En algunas realizaciones, la relación en peso de componente del monómero etilénicamente insaturado con respecto al poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo es de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 99:1, alternativamente de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 95:5, y alternativamente de aproximadamente 30:70 a aproximadamente 70:30.

Se pueden emplear diversos iniciadores solos o en combinación en algunas realizaciones de la invención. En algunas realizaciones, se emplean iniciadores con alta eficacia de injerto. Entre los iniciadores se incluyen, sin limitación, compuestos azo tales como, a modo de ejemplo no limitativo, 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo), y 1-t-butil-azocianociclohexano), hidroperóxidos tales como, a modo de ejemplo no limitativo, hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno, peróxidos tales como, a modo de ejemplo no limitativo, peróxido de benzoilo, peróxido de caprililo, peróxido de di-t-butilo, butirato de 3,3'-di(t-butilperoxi) etilo, butirato de 3,3'-di(t-amilperoxi) etilo, hexanoato de t-amilperoxi-2-etilo, hexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutil-peroxy-2-etilo, y pivalato de t-butilperoxi, perésteres tales como, a modo de ejemplo no limitativo, paracetato de t-butilo, perftalato de t-butilo, y perbenzoato de t-butilo, así como percarbonatos, tales como, a modo de ejemplo no limitativo, dicarbonato de di(1-ciano-1-metiletil)peroxi, perfosfatos, peroctoato de t-butilo y similares, y mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones, el iniciador se encuentra presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15%, y alternativamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5%, en base al peso de la mezcla de monómero.

5 La temperatura seleccionada para realizar el injerto del componente de monómero etilénicamente insaturado puede variar con la vida media del iniciador seleccionado en algunas realizaciones de la invención. A modo de ejemplo no limitativo, el peroxi benzoato de t-butilo a 130°C tiene una vida media de aproximadamente 30 minutos y se puede emplear para realizar el injerto. El peróxido de dibenzoilo tiene una vida media de 30 minutos a 100°C, y 100°C podría ser una temperatura para injertar el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con peróxido de dibenzoilo, en algunas realizaciones de la invención. En general, dependiendo de la vida media del iniciador utilizado, la reacción se puede llevar a cabo de aproximadamente 50 a aproximadamente 200°C.

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

15 En algunas realizaciones, el poliol de aceite acrílico injertado con funcionalidad hidroxilo se mezcla con un reticulante para formar una composición de revestimiento curable. Una lista no limitativa de reticulantes para su uso en la invención incluye benzoguanamina, benzoguanamina formaldehído, glicolurilo, melamina formaldehído, un reticulante fenólico, fenol formaldehído, urea formaldehído, un isocianato, un isocianato bloqueado, y mezclas de los mismos. En diversas realizaciones, la relación de reticulante con respecto al copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo es de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 90:10, y alternativamente de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 60:40. Opcionalmente, la mezcla de copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo y un reticulante puede tener lugar en presencia de un catalizador de curado. Entre los catalizadores de curado se incluyen, a modo de ejemplo no limitativo, ácido dodecibenceno sulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido fosfórico, y similares y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se pueden mezclar otros polímeros tales como, sin limitación, poliéteres, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos y similares, así como mezclas de los mismos. Las condiciones de curado para revestimientos de envasado en algunas realizaciones son de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 segundos a una temperatura de aproximadamente 260°C (500 °F) a aproximadamente 315°C (600 °F), y alternativamente de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 20 minutos a una temperatura de aproximadamente 121°C (250 °F) a aproximadamente 260°C (500 °F).

20 Los copolímeros de injerto acrílicos de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo y las composiciones de revestimiento de la invención pueden incluir aditivos convencionales conocidos por los expertos en la técnica tales como, sin limitación, agentes de flujo, agentes tensioactivos, antiespumantes, aditivos anti-cráteres, lubricantes, aditivos desmoldantes de carne, y catalizadores de curado.

25 Los copolímeros de injerto acrílicos de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo pueden ser reticulados con un reticulante para formar composiciones de revestimiento. En algunas realizaciones de la invención, una o más composiciones de revestimiento se aplican a un sustrato, tales como, a modo de ejemplo no limitativo, latas, latas de metal, envases, recipientes, receptáculos, extremos de lata, o cualquier parte de los mismos utilizadas para contener o estar en contacto con cualquier tipo de alimento o bebida. En algunas realizaciones, se aplican uno o más revestimientos además de las composiciones de revestimiento de la presente invención, tal como, a modo de ejemplo no limitativo, se puede aplicar una capa de imprimación entre el sustrato y la composición de revestimiento.

30 Las composiciones de revestimiento pueden ser aplicadas a sustratos de cualquier manera conocida por los expertos en la técnica. En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento se aplican por pulverización o por revestimiento con rodillo sobre un sustrato.

35 Cuando se aplican, las composiciones de revestimiento contienen, a modo de ejemplo no limitativo, entre aproximadamente 10% y aproximadamente 30% en peso de sólidos poliméricos en relación a aproximadamente del 70% hasta aproximadamente el 90% de agua, incluyendo otros volátiles tales como, sin limitación, cantidades mínimas de disolventes, si se desea. Para algunas aplicaciones, habitualmente para otras distintas a la pulverización, las dispersiones poliméricas a base de disolvente pueden contener, a modo de ejemplo no limitativo, entre aproximadamente 20% y aproximadamente 60% en peso de sólidos poliméricos. Se utilizan disolventes orgánicos en algunas realizaciones, para facilitar el revestimiento por rodillo u otros métodos de aplicación y dichos disolventes pueden incluir, sin limitación, n-butanol, 2-butoxi-1-etanol, xileno y otros disolventes aromáticos y disolventes de éster y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se utiliza n-butanol en combinación con 2-butoxi-1-etanol. En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden pigmentar y/u opacar con pigmentos y opacificantes conocidos. Para muchos usos, incluyendo un uso alimentario a modo de ejemplo no limitativo, el pigmento puede ser óxido de titanio, negro carbón o dióxido de titanio. Las composiciones de revestimiento resultantes se aplican en algunas realizaciones mediante métodos convencionales conocidos en la industria del revestimiento. Por lo tanto, a modo de ejemplo no limitativo, los métodos de aplicación del revestimiento por pulverización, rodillo, inmersión y flujo se pueden utilizar tanto para películas transparentes

como para las pigmentadas. En algunas realizaciones, tras su aplicación sobre un sustrato, la composición de revestimiento se cura térmicamente a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 250 °C, y alternativamente más elevadas durante un tiempo suficiente para efectuar un curado completo, además de volatilizar cualquier componente fugitivo.

- 5 Para los sustratos destinados a contener bebidas, el revestimiento se aplica en algunas realizaciones, a una tasa en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15 miligramos de revestimiento polimérico por pulgada cuadrada de superficie de sustrato expuesta. En algunas realizaciones, el revestimiento dispersable en agua se aplica a un grosor entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1 mil.

Ejemplos

- 10 La invención se describirá con más detalles por referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1

Preparación de Polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo

- 15 Se agitó bajo nitrógeno 11,0 gramos de propilenglicol, 112,0 gramos de aceite de soja epoxidado, 30,9 gramos de metil amil cetona y 0,036 gramos de Nacure A-218 (disponible de King Industries) y se calentó a 150°C. El exotermo inicial se controló a < 155°C, y la mezcla se mantuvo a 150°C durante aproximadamente 2 horas y a continuación se enfrió. La titulación del oxirano indicó una conversión de >99,9% de los grupos epóxidos.

Preparación del copolímero de injerto acrílico de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo.

- 20 Se mezcló 100 gramos de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo con 80 gramos de Aromatic 100 y 60 gramos de metil amil cetona y se calentó a 130°C bajo nitrógeno. Se alimentaron 6,4 gramos de metacrilato de hidroxipropilo, 36,8 gramos de estireno, 36,8 gramos de acrilato de butilo y 1,6 gramos de benzoato de peroxi t-butilo a la mezcla durante 2 horas. La mezcla resultante se mantuvo durante 1 hora a 130°C y se enfrió.

Preparación de la composición de revestimiento de copolímero de injerto acrílico de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo

- 25 Se mezclaron 15 gramos de copolímero de injerto acrílico de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo con 5,0 gramos de Cymel 1123 (disponible de Cytec Industries) y 1,0 gramos de ácido dodecilbenzeno sulfónico (10% en butanol), para formar una composición de revestimiento de copolímero de injerto acrílico de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo.

Propiedades de la composición de revestimiento

- 30 La composición de revestimiento de copolímero de injerto acrílico de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo se extendió en un panel de aluminio y se sometió a cocción a 305 °C (580 °F) durante 20 segundos. La película era brillante, baja en color y dura. La película se retiró con 20 dobles frotados con MEK. La película no presentó rubor tras 1 minuto en agua hirviendo, y se plegó a aproximadamente 2T sin agrietamiento o pérdida de adhesión.

Ejemplo 2

Preparación de Polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo

- 35 Se añadieron 50,9 gramos de dietilenglicol y 150 gramos de aceite de soja epoxidado a un matraz de 1 litro. Se añadió 0,02 gramos de Nacure A-218 (disponible de King Industries) al matraz a 20°C y la mezcla se agitó bajo nitrógeno y se calentó a 160 °C. El exotermo inicial se controló a < 165°C, y la mezcla se mantuvo a 160°C durante aproximadamente 3 horas. La titulación del oxirano indicó una conversión de > 99,9% de los grupos epóxidos. Se añadieron 50,3 gramos de butil cellosolve y se enfriaron para obtener 80% de NV.

Ejemplo 3

Preparación de Polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo

- 45 Se añadieron 50,0 gramos de neopentilnglicol y 150 gramos de aceite de soja epoxidado en un matraz de 1 litro. Se añadió 0,02 gramos de Nacure A-218 (disponible de King Industries) al matraz a 20°C y la mezcla se agitó bajo nitrógeno y se calentó a 160 °C. El exotermo inicial se controló a < 165°C, y la mezcla se mantuvo a 160°C durante aproximadamente 3 horas. La titulación del oxirano indicó una conversión > 99,9% de los grupos epóxidos. Se añadieron 50,3 gramos de butil cellosolve y se enfrió para obtener 80% de NV.

Ejemplo 4A

Preparación de Polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo

5 Se agitaron 185,500 gramos de propilenglicol, 812,450 gramos de aceite de soja epoxidado y 0,206 gramos de Nacure A-218 (disponible de King Industries) bajo nitrógeno y la mezcla se calentó a 150°C (141 gramos de propilenglicol permanecieron como disolvente sin reaccionar). El exotermo inicial se controló a < 155°C, y la mezcla se mantuvo 150°C durante aproximadamente 2 horas y luego se enfrió. La titulación del oxirano indicó una conversión de > 99,9% de los grupos epóxidos.

Ejemplo 4B

Preparación del copolímero de injerto acrílico de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo

10 Se mezclaron 998,156 gramos de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo del Ejemplo 4A con 1.000 gramos de butil cellosolve y la mezcla se calentó a 100°C bajo nitrógeno. Se alimentaron 100,000 gramos de metacrilato de hidroxipropilo, 450,000 gramos de metacrilato de butilo, y 20,000 gramos de peróxido de benzoilo a la mezcla durante 2 horas. La mezcla resultante se mantuvo durante 1 hora a 100°C, se añadió 677 g de metil amil cetona, y la mezcla resultante se enfrió para formar un copolímero de injerto acrílico de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo.

15

Ejemplo 5A

Preparación de la emulsión del copolímero de injerto acrílico de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo

20 Se cargaron 62,5 gramos de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo del Ejemplo 4A, 27,5 gramos de n-butanol y 30 gramos de butil cellosolve en un matraz y se calentó a 100°C. Se añadieron 40 gramos de metacrilato de metilo, 40 gramos metacrilato de butilo, 20 gramos de ácido metacrílico y 3,5 gramos de peróxido de benzoilo al matraz durante dos horas mientras se mantuvo la temperatura a 100°C. La mezcla resultante se mantuvo durante una hora adicional a 100°C. Se añadieron 16,6 gramos de dimetiletanolamina y 30 gramos de agua desionizada a la mezcla resultante durante 30 minutos, mientras se dejó que la temperatura bajara hasta 80°C. Se añadieron 331 gramos de agua desionizada a la mezcla resultante durante una hora mientras se dejó que la temperatura bajara hasta 40°C para formar una emulsión de copolímero de injerto acrílico de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo.

25

Ejemplo 5B

Preparación de una composición de revestimiento de copolímero de injerto acrílico de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo

30 Se mezclaron 180 gramos de emulsión de copolímero de injerto acrílico de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo con 20 gramos de Santolink EP-560 (disponible de Cytec Industries) y 5 gramos de resina fenólica HRJ 15766 (disponible del Grupo S1) para formar una composición de revestimiento de copolímero de injerto acrílico de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo.

Ejemplo 6

35 Preparación de una composición de revestimiento de copolímero de injerto acrílico de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo

40 Se mezclaron 59,501 gramos de copolímero de injerto acrílico de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo del Ejemplo 4B con 0,329 gramos de agente acrílico Modaflow (disponible de Cytec Industries), 0,966 gramos de antiespumante Contra Air Poly (disponible de Ulrich GmbH), 0,04 gramos de antiespumante Byk 310 (disponible de BYK Chemie), 0,867 gramos de una dispersión de cera de carnauba, 13,867 gramos de resina fenólica RSO199 (disponible de Cytec Industries), 8,258 gramos de resina fenólica Santolink EP-560 (disponible de Cytec Industries), 0,383 de Cymel 303, 1,913 gramos de Resimene 745 (disponible de INEOS Melaminas), 1,235 gramos de Cymel 27-809 (Cytec Industries), 3,925 gramos de n-butanol, 3,925 gramos de disolvente Aromatic 100, 3,925 gramos de butil cellosolve y 0,867 gramos de una dispersión de cera de polietileno para formar una composición de revestimiento de copolímero de injerto acrílico de polioli de aceite con funcionalidad hidroxilo.

45 Las composiciones de revestimiento preparadas mediante el método descrito en el Ejemplo 6 se aplicaron como revestimiento sobre láminas de metal y se sometieron a cocción durante 12 minutos a 205°C (400°F). Las láminas fueron estampadas a continuación para formar extremos de latas, se sometieron a diversas soluciones, y se evaluaron para determinar las propiedades que se muestran en las siguientes Tablas. El perfil de los extremos de lata empleados en las evaluaciones se ilustra en la Figura 1. Se identifican la sección plana y las localizaciones de rebordes de los extremos de la lata. Se observó que el reborde nº 2 resultó el reborde más marcado.

50

ES 2 693 159 T3

Hojalata electrolítica – extremos estándar (procesado 130°C / 1h)				
		Ejemplo 6 (Inv.)		640CRT260 (Comp.)
Sal 1%				
Ataque		1 (1, 1, 1, 1)		1 (1, 1, 1, 1)
Adhesión		1 (1, 1, 1, 1)		1 (1, 1, 1, 1)
Rubor		1		1
Ácido Cítrico (1%) + Sal (1%)				
Ataque		1 (1, 3, 1, 1)		1 (1, 1, 1, 1)
Adhesión		1 (1, 1-2, 1, 1)		4 (2, 2, 2, 2)
Rubor		1		4
Ácido Tartárico 2%				
Ataque		1 (1, 2-3, 1, 1)		1 (1, 1, 1, 1)
Adhesión		1 (1, 1-2, 1, 1)		4 (2, 2, 2, 2)
Rubor		1		5
Guisantes				
Ataque		2 (3, 3, 3, 3)		2 (2-3, 2-3, 2-3, 2-3)
Adhesión		1 (1, 1, 1, 1)		1 (1, 1, 1, 1)
Rubor		1		1
Ácido Láctico (1%)				
Ataque		1 (1, 2-3, 1, 1)		3-4 (3-4, 3-4, 3-4, 3-4)
Adhesión		1 (1, 1, 1, 1)		3-4 (3-4, 3-4, 3-4, 3-4)
Rubor		1		1

Acero libre de hojalata – extremos estándar (procesado 130°C / 1h)				
		Ejemplo 6 (Inv.)		640CRT260 (Comp.)
Sal 1%				
Ataque		4 (4, 4, 4, 4)		1 (1, 1, 1, 1)
Adhesión		3 (4, 4, 4, 4)		3-4 (4, 4, 4, 4)
Rubor		2		2
Ácido Tartárico 2%				
Ataque		1 (1, 2-3, 1, 1)		1 (1, 1, 1, 1)
Adhesión		1 (1, 1-2, 1, 1)		4 (2, 2, 2, 2)
Rubor		1		5

	Ejemplo 6		640CRT260	
	(Inv.)		(Comp.)	
Humectación	OK		OK	
Resistencia a MEK	2-3DR		40DR	
Deslizamiento	0,06		0,04-0,05	
Dureza (g)	500		700-800	
Ensayo de adherencia "Cross hatch"	100% OK		100% OK	
Adhesión de revestimiento doble	OK		OK	
WB + CuSO ₄	68%		87%	
A.box + CuSO ₄	Borde 1	Borde 4	Borde 1	Borde 4
Antes de la cinta	3/4 ok	1/4 ok	OK	1/3 ok
Después de la cinta	3/4 ok	1/4 ok	1/2 ok	1/4 ok
Extremos + CuSO ₄ (4 rebordes)	1 2-3 1 1		1 1 1 1	
Transferencia	Ligera transferencia		Ninguna transferencia	
Bloqueo	Ninguno		Ninguno	
Adhesión del polvo a la Banda lateral				
Antes del procesamiento	Ligera pérdida		OK	
Después (agua/vapor)	Pérdida total		OK	
Adhesión del líquido a la Banda lateral				
Antes del procesamiento	OK		OK	
Después (agua/vapor)	OK		OK	

Leyenda: - Las evaluaciones se realizaron visualmente y se clasificaron en una escala de 1 a 5, donde 1 indica un rendimiento aceptable y 5 indica un rendimiento no aceptable.

- 5 - 640CRT260 está disponible de AkzoNobel y contiene bisfenol A.
- 640CRT260 tienen un NV del 36,5%
- El ejemplo 6 tiene un NV del 44,5%

Ejemplo 7

Preparación de copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo

- 10 Se cargaron 188,223 gramos de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo del Ejemplo 4A y 190,36 gramos de butil cellosolve en un matraz y se calentó a 100°C. Se alimentaron 39,4148 gramos de metacrilato de metilo, 104,168 gramos de metacrilato de butilo, 45,7493 gramos de ácido metacrílico y 3,78664 gramos de peróxido de dibenzoilo a la mezcla durante 2 horas a 100°C. La mezcla resultante se mantuvo durante 30 minutos a 100°C, después se
- 15 añadieron 1,41999 gramos de peroxoato de t-butilo y 1,41999 gramos de metil amil cetona, seguido de un tiempo de retención de 30 minutos a 100°C. A continuación, se añadieron 1,41999 gramos de peroxoato de t-butilo y 1,41999 gramos de metil amil cetona a la mezcla resultante seguido de un tiempo de retención de 30 minutos a 100°C. Tras el tiempo de retención, se añadieron 1,41999 gramos de peroxoato de t-butilo y 1,41999 gramos de metil amil cetona seguido de otro período de retención de 90 minutos a 100°C. Se añadió 677 g de metil amil cetona, y la mezcla resultante se enfrió para formar un copolímero de injerto acrílico de poliol de aceite con funcionalidad
- 20 hidroxilo.

Ejemplo 8

Preparación de una composición de revestimiento de copolímero de injerto acrílico de polioliol de aceite con funcionalidad hidroxilo

- 5 Se mezclaron 145,83 gramos del copolímero de injerto acrílico de polioliol de aceite con funcionalidad hidroxilo del Ejemplo 7 con 0,65 gramos de agente de flujo acrílico Modaflow (disponible de Cytec Industries), 1,91 gramos de antiespumante Contra Air Poly (disponible de Ulrich GmbH), 0,08 gramos de antiespumante Byk 310 (disponible de BYK Chemie), 1,71 gramos de una dispersión de cera de polietileno, 1,71 gramos de cera de carnauba, 31,25 gramos de resina fenólica RSO199 (disponible de Cytec Industries), 20,83 gramos de resina fenólica Santolink EP-560 (disponible de Cytec Industries), 7,77 gramos de n-butanol, 7,77 gramos de disolvente Aromatic 100, y 7,77
- 10 gramos de butil cellosolve para formar una composición de revestimiento de copolímero de injerto acrílico de polioliol de aceite con funcionalidad hidroxilo.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de injerto de monómero etilénicamente insaturado de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo, preparado mediante un método que comprende:
- 5 a) hacer reaccionar un aceite vegetal epoxidado con un material con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido para formar un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo;
- b) hacer reaccionar el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar el copolímero de injerto de monómero etilénicamente insaturado de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo.
- 10 2. El copolímero de injerto de monómero etilénicamente insaturado de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo según la reivindicación 1, en donde el aceite vegetal epoxidado se deriva de un glicérido de ácido graso insaturado.
3. El copolímero de injerto de monómero etilénicamente insaturado de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo según la reivindicación 1, en donde el material con funcionalidad hidroxilo comprende propilenglicol, 1,3-propanodiol, etilenglicol, neopentilglicol, trimetilolpropano, dietilenglicol, un poliéter glicol, alcohol bencílico, 2-etil hexanol, un poliéster, un policarbonato, una poliolefina con funcionalidad hidroxilo, o una mezcla de los mismos.
- 15 4. El copolímero de injerto de monómero etilénicamente insaturado de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo según la reivindicación 1, en donde el catalizador ácido comprende un ácido fuerte tal como un ácido sulfónico, un ácido tríflico, una sal de triflato de un metal del Grupo IIA, IIB, IIIA, IIIB o VIIIA de la Tabla Periódica de los Elementos (según la convención IUPAC de 1970), una mezcla de dichas sales de triflato, o una combinación de los mismos.
- 20 5. El copolímero de injerto de monómero etilénicamente insaturado de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo según la reivindicación 1, en donde la relación en peso del componente de monómero etilénicamente insaturado con respecto al poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo es de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 95:5.
- 25 6. El copolímero de injerto de monómero etilénicamente insaturado de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo según la reivindicación 1, en donde el iniciador comprende peroxibenzoato de t-butilo, peroctoato de t-butilo, peróxido de dibenzoilo, hexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutil-peroxy-2-etilo, o una mezcla de los mismos.
7. El copolímero de injerto de monómero etilénicamente insaturado de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo según la reivindicación 1, en donde el iniciador se encuentra presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15% en peso del componente de monómero etilénicamente insaturado.
- 30 8. El copolímero de injerto de monómero etilénicamente insaturado de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo según la reivindicación 1, en donde la etapa a) de reacción se realiza en presencia de un disolvente.
9. El copolímero de injerto de monómero etilénicamente insaturado de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo según la reivindicación 8, en donde el disolvente comprende de aproximadamente 0 a aproximadamente 90% en base al peso total de la mezcla de reacción.
- 35 10. Una composición de revestimiento que comprende un copolímero de injerto de monómero etilénicamente insaturado de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo mediante un método que comprende:
- a) hacer reaccionar un aceite vegetal epoxidado con un material con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido para formar un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo;
- b) hacer reaccionar el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar un copolímero de injerto de monómero etilénicamente insaturado de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo; y
- 40 c) reticular el copolímero de injerto de monómero etilénicamente insaturado de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un reticulante para formar la composición de revestimiento.
11. La composición de revestimiento según la reivindicación 10, en donde el reticulante comprende fenol formaldehído, melamina formaldehído, urea formaldehído, benzoguanamina formaldehído, un isocianato bloqueado, o una mezcla de los mismos.
- 45 12. Un método de revestimiento de un sustrato que comprende:
- a) preparar un copolímero de injerto de monómero etilénicamente insaturado de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo por un método que comprende:
- 50 i) hacer reaccionar un aceite vegetal epoxidado con un material con funcionalidad hidroxilo en presencia de un catalizador ácido para formar un poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo; y

ii) hacer reaccionar el poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar un copolímero de injerto de monómero etilénicamente insaturado de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo;

5 b) mezclar el copolímero de injerto de monómero etilénicamente insaturado de poliol de aceite con funcionalidad hidroxilo con un reticulante para formar una mezcla;

c) aplicar la mezcla al sustrato; y

d) reticular la mezcla.

13. Un sustrato revestido con la composición de revestimiento según la reivindicación 10.

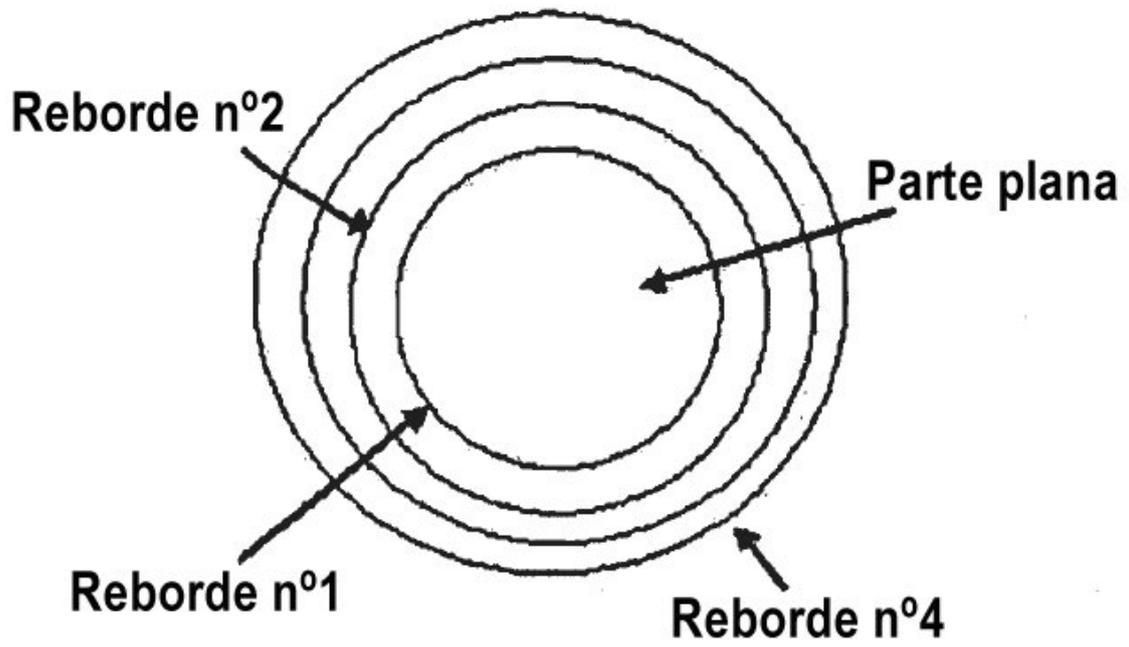


FIGURA 1