

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 820**

51 Int. Cl.:

**C09D 133/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.05.2016 PCT/US2016/034276**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.12.2016 WO16196174**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2016 E 16730100 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3303490**

54 Título: **Envase recubierto de un polímero de látex polimerizado en emulsión**

30 Prioridad:

**29.05.2015 US 201562168040 P**  
**29.05.2015 US 201562168134 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.03.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SINGER, DEBRA L.;**  
**DUHAMEL, DARY;**  
**LOCK, KAM LUN;**  
**LI, QIN;**  
**BAO, HANZHEN;**  
**DUDIK, JOHN M.;**  
**MILLERO, JR., EDWARD R. y**  
**RETSCH, JR., WILLIAM H.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 750 820 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**

Envase recubierto de un polímero de látex polimerizado en emulsión

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un envase recubierto al menos en parte de un polímero de látex polimerizado en emulsión preparado a partir de un tensioactivo polimerizable y un monómero en emulsión, y opcionalmente un ácido fosforoso.

10

**Antecedentes de la invención**

La aplicación de varios recubrimientos poliméricos a sustratos metálicos, incluidos recipientes metálicos para alimentos y bebidas, para retrasar o inhibir la corrosión es algo bien establecido. Los recubrimientos se aplican al interior de tales recipientes para evitar que el contenido entre en contacto con el metal del recipiente. El contacto entre el metal y el producto o la bebida puede provocar la corrosión del recipiente metálico, que a su vez puede contaminar el alimento o la bebida. Esto es particularmente cierto cuando el contenido del recipiente es de tipo ácido, tales como los productos de tomate y los refrescos carbonatados.

15

20

Determinados revestimientos, especialmente en la industria del envasado, deben someterse a tensiones extremas durante la preparación y el uso de recipientes para envasado. Además de la flexibilidad, los envases de revestimiento también pueden necesitar resistencia a sustancias químicas, disolventes y procesos de pasteurización utilizado en el envasado de la cerveza y otras bebidas, y también puede necesitar soportar las condiciones de cocción habitualmente utilizados en el envasado de alimentos. Además de la protección contra la corrosión, los revestimientos para recipientes de alimentos y bebida deberán ser no tóxicos, y no deberán afectar negativamente al sabor del alimento o bebida en la lata. La resistencia al "reventón", "velado" y/o "formación de ampollas" también puede ser deseable.

25

30

El bisfenol A ("BPA") contribuye a muchas de las propiedades deseadas de los productos para revestimiento de envases. El uso del BPA y productos relacionados tales como el bisfenol A diglicidiléter ("BADGE"), sin embargo, se ha cuestionado actualmente en la industria del envasado. Por tanto, se desean revestimientos exentos de BPA que tengan propiedades comparables a revestimientos que comprenden BPA. La industria del envasado también está también interesado en eliminar o minimizar otros monómeros, tales como estireno, y componentes, tales como formaldehído, en revestimientos.

35

Los documentos 2015/002961, WO 2015/002958, EP-A 1777 241, WO 2006/045017 y WO 99/51696 divulgan una composición de revestimiento, entre otras, para su uso como materiales de revestimiento de envases que con contienen hidroxialquilamida y/o reticulantes de hidroxialquil urea.

40

**Sumario de la invención**

La presente invención proporciona un envase con una composición de revestimiento depositada sobre al menos una parte de la misma en la que la composición comprende:

45

(a) un polímero de látex que comprende el producto de polimerización en emulsión de

(i) un componente de monómeros en emulsión que comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado polimerizado en presencia de

50

(ii) un tensioactivo que se puede polimerizar con al menos un monómero etilénicamente insaturado, y

(b) un agente de curado, en el que el agente de curado comprende una hidroxialquilamida y/o hidroxialquil urea.

La presente invención también proporciona un método que comprende:

55

(a) aplicar la composición de revestimiento anteriormente descrita a un sustrato antes o después de la conformación del sustrato en un envase; y

(b) calentar el sustrato revestido a una temperatura y por un tiempo suficiente para curar la composición de revestimiento.

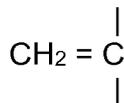
60

**Descripción detallada de la invención**

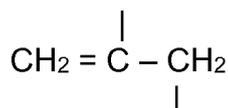
Como se usa en el presente documento, el término "grupo alifático" significa un grupo hidrocarburo lineal o ramificado saturado o insaturado. El término "grupo alquilo" significa un grupo hidrocarburo lineal o ramificado saturado o insaturado que incluye, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, t-butilo, heptilo, dodecilo, octadecilo, amilo, 2-etilhexilo, y similares.

65

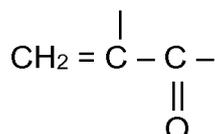
El término "grupo alqueno" significa un grupo hidrocarburo lineal o ramificado saturado o insaturado con uno o más dobles enlaces carbono-carbono tal como un grupo vinilo



5 grupo (met)alilo



10 y grupo (met)acrilato



15 El término "grupo aromático" significa un grupo hidrocarburo de anillo cerrado con enlaces sigma y electrones pi deslocalizados entre átomos de carbono que forman el anillo y que puede incluir heteroátomos.

Un grupo que puede ser el mismo o diferente se dice que es "independientemente" algo.

20 Se anticipa la sustitución de los grupos alquilo, alqueno y aromáticos de los compuestos de la presente invención. Así, cuando se utiliza el término "grupo" para describir un material químico, el material químico descrito incluye el grupo no sustituido y dicho grupo sustituidos con átomos de O, N, Si, o S. Por ejemplo, se pretende que la expresión "grupo alquilo" incluya no solo sustituyentes alquilo de hidrocarburo saturado de cadena abierta, tal como metilo, etilo, propilo, t-butilo y similares, sino también sustituyentes alquilo que llevan otros sustituyentes conocidos en la técnica, tales como hidroxilo, alcoxi, alquilsulfonilo, átomos de halógeno, ciano, nitro, amino, carboxilo, etc. Así, "grupo alquilo" incluye grupos éter, haloalquilos, nitroalquilos, carboxialquilos, hidroxialquilos, sulfoalquilos, etc.

25 El término "reticulante" o "agente de curación" se refiere a una molécula capaz de formar un enlace covalente entre polímeros o entre dos regiones diferentes del mismo polímero.

30 La expresión "disperso en un medio acuoso" significa que un polímero o los componentes resinosos de la composición de revestimiento utilizados en la práctica de la invención se pueden mezclar con medio acuoso para formar una mezcla estable, es decir, la mezcla no se separa en capas miscibles en el plazo de una hora después del mezclado.

35 El término "medio acuoso" significa agua o una mezcla de agua y disolvente orgánico.

La expresión "componentes resinosos" significa que los polímeros, reticulantes y componentes orgánicos no volátiles de la composición de revestimiento que se pueden usar en la práctica de la invención.

40 La expresión "sólidos de resina" significa que los componentes orgánicos no volátiles de la composición de revestimiento.

45 La expresión "superficie de contacto con el alimento" se refiere a la superficie de un recipiente tal como una superficie interior de un recipiente para alimentos o bebidas que está en contacto con, o se pretende que esté en contacto con, un producto de alimento o bebida. A modo de ejemplo, una superficie interior de un sustrato metálico de un recipiente para alimentos o bebidas, o una parte del mismo, tal como un extremo del bote o un cuerpo del bote, es una superficie de contacto con el alimento incluso aunque la superficie interior metálica esté revestida con una composición de revestimiento.

50 El término "sobre", cuando se usa en el contexto de un revestimiento aplicado sobre una superficie o sustrato, incluye los revestimientos aplicados tanto directa como indirectamente a la superficie o sustrato. Así, por ejemplo, un revestimiento aplicado a una capa de imprimación que recubre un sustrato constituye un revestimiento aplicado sobre el sustrato.

A menos que se indique otra cosa, el término "polímero" incluye polímeros tanto homopolímeros como copolímeros (por ejemplo, polímeros de dos o más monómeros diferentes) y oligómeros. La resina se utilizó simultáneamente con polímero.

5 Los monómeros acrílicos y metacrílicos y polímeros se designan como monómeros y polímeros (met)acrílicos.

Los pesos moleculares están en una base de promedio en número o promedio en peso como se indica y como se determina mediante cromatografía de exclusión molecular usando tetrahidrofurano como disolvente y usando patrones de poliestireno.

10 Como se usa en el presente documento, salvo que se especifique expresamente de otra forma, 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. El singular abarca el plural y viceversa. Por ejemplo, aunque en el presente documento se hace referencia a "un" tensioactivo polimérico, "una" emulsión de látex polimerizado o "una" emulsión de polímero de látex polimerizado, "un" látex, "un" polímero de látex, "un" monómero en emulsión, "un" ácido fosforoso, uno o más de estos y cualquier otro componente. "Que incluye", "por ejemplo", "tal como" y términos similares significan que incluyen, por ejemplo, tal como, aunque no de forma limitativa.

20 La expresión "tensioactivo reactivo" o "tensioactivo polimerizable" significa cualquier tensioactivo que tenga la capacidad de reaccionar con el componente de monómero en emulsión, tal como, por ejemplo, mediante la formación de un enlace covalente. De forma típica, la reacción entre el tensioactivo polimerizable y la superficie de la partícula de látex es lo suficientemente fuerte para evitar la separación y migración entre los anteriores.

25 La expresión "tensioactivo no reactivo" significa un tensioactivo que se adsorbe (en oposición a fijarse o reaccionar) sobre la superficie de la partícula de látex. Durante las operaciones de revestimiento de botes a alta velocidad, los tensioactivos no reactivos normalmente se desorben o se arrastran de la superficie de la partícula de látex.

30 La expresión "componente de monómero en emulsión" significa uno o más monómeros etilénicamente insaturados que son reactivos con el tensioactivo polimerizable usando técnicas de polimerización en emulsión.

La expresión "polimerización en emulsión" significa la polimerización de radicales libres de uno o más monómeros etilénicamente insaturados y tensioactivo disperso en medio acuoso.

35 El término "látex" o la expresión "polímero de látex" significa el polímero resultante de la polimerización en emulsión.

40 El tensioactivo polimerizable usado en la preparación de la emulsión polimerizada de polímero de látex puede ser cualquier tensioactivo que contenga un grupo alqueno capaz de polimerizarse con el componente de monómero en emulsión; es decir, el tensioactivo tiene al menos un resto que puede experimentar la polimerización con al menos un monómero etilénicamente insaturado. El tensioactivo polimerizable puede ser polimérico y pueden tener una parte iónica y no iónica. La parte iónica puede ser, por ejemplo, una sal de ácido, una sal de amina y similares. La funcionalidad de sal de ácido adecuada puede incluir, por ejemplo, funcionalidad de fosfonato, funcionalidad de sulfonato, y/o funcionalidad de carboxilato. La porción no iónica puede ser alifática o aromática. Puede ser deseable utilizar un tensioactivo polimerizable que tenga una parte no iónica que sea generalmente resistente a la hidrólisis.

45 Los tensioactivos polimerizables adecuados también pueden ser exclusivamente no iónicos o exclusivamente iónicos. El tensioactivo polimerizable puede tener un peso molecular promedio en peso ("Mw") de al menos 200, tal como al menos 400 o al menos 500 o tan alto como 5.000 o inferior, tal como 2.000 o inferior o 1.000 o inferior. El Mw puede ser, por ejemplo, de 250 a 850, tal como de 500 a 700.

50 El tensioactivo polimerizable usado de acuerdo con la presente invención se polimeriza para dar la matriz polimérica durante la formación de látex. Esto distingue la presente invención del uso de tensioactivos que no son capaces de reaccionar con los monómeros en emulsión; por tanto, dichos tensioactivos pueden "mover alrededor" del látex, tal como migrar hacia la superficie del revestimiento. Esta migración es muy indeseable, especialmente en aplicaciones de envasado. Por el contrario, los tensioactivos polimerizables de la presente invención polimerizan en el látex, lo que minimiza la capacidad del tensioactivo para migrar después del curado del revestimiento. Esto hace que los presentes revestimientos sean especialmente adecuados para revestimientos de envasado, ya que se minimiza la migración del tensioactivo hacia los alimentos o bebidas o productos de higiene personal.

60 La polimerización del tensioactivo en el látex también puede contribuir a la flexibilidad de los revestimientos fabricados a partir del látex presente, aunque los inventores no desean quedar vinculados a este punto. Por ejemplo, los revestimientos usados de acuerdo con la presente invención pueden tener una flexibilidad, identificada mediante el ensayo de flexión en cuña, del 90 % o superior o 95 % o superior. Esto se describe adicionalmente en la sección de ejemplos, más adelante.

65 Análogamente a los tensioactivos no reactivos, los tensioactivos reactivos o polimerizables son moléculas que tienen normalmente un segmento hidrófobo, tal como un alquilo de C<sub>8</sub> a C<sub>50</sub>, y uno o varios segmentos hidrófilos tales como

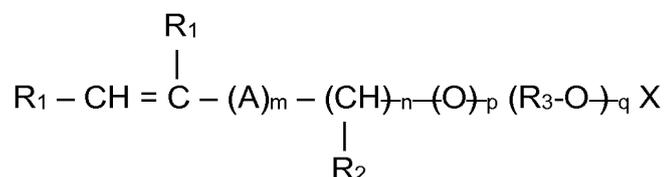
un grupo de sal iónica y/o grupos poli(oxietileno) (hidrofobicidad etoxi). El segmento hidrófobo se absorbe preferentemente sobre la superficie de la partícula de látex durante y después de la polimerización de la partícula. El grupo hidrófilo se extiende a la fase normalmente en solución acuosa y, de esta forma, proporciona una barrera estérica contra la coagulación de partículas. A diferencia de sus análogos no reactivos, los tensioactivos reactivos contienen un grupo reactivo, de forma típica un grupo alqueno, en el segmento hidrófobo que puede unirse covalentemente a la superficie de látex. La longitud y composición del segmento hidrófobo del tensioactivo reactivo se selecciona para corresponder sustancialmente con la química superficial y las necesidades reológica de la partícula de látex. Los grupos iónicos pueden ser aniónicos o catiónicos. Los grupos funcionales aniónicos adecuados incluyen, por ejemplo, iones sulfonato, fosfonato y carboxilato. Los grupos funcionales catiónicos adecuados incluyen, por ejemplo, iones amonio. Un tensioactivo reactivo iónico representativo para una reacción de este tipo es MAXEMUL™ 6106 (disponible de Uniquema), que tiene una hidrofiliencia tanto de fosfonato como de etoxi, y una cadena alquílica nominal C<sub>18</sub> con un grupo alqueno reactivo. Otro tensioactivo reactivo representativo con grupos iónicos e hidrofiliencia de etoxi es el Reasoap SR10 que contiene hidrofiliencia de sulfonato y etoxi y una cadena alquílica C<sub>15</sub> a C<sub>18</sub> con un grupo alilo funcional.

La hidrofiliencia de los tensioactivos reactivos no iónicos es, de forma típica, la que proporcionan los grupos poli(oxietileno).

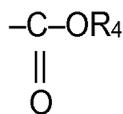
Los ejemplos de tensioactivos no iónicos funcionalizados con alqueno son ésteres de alcoholes grasos insaturados etoxilados tales como el éster metílico del alcohol oleílico etoxilado, específicamente, MAXEMUL 5110 que contiene 24 unidades de óxido de etileno y MAXEMUL 5112 que contiene 32 unidades de óxido de etileno. Otros ejemplos de nonilfenoxi poli(etileno) crotonato, nonilfenoxi poli(etileno) fumarato, nonilfenoxi poli(etileno) acrilato, y nonilfenoxi poli(etileno) metacrilato.

Otros tensioactivos no iónicos funcionalizados con alqueno incluyen metacrilato de cetilo (CEM) polietoxilado, (met)acrilato de estearilo polietoxilado, (met)acrilato de araquidilo polietoxilado, metacrilato de behenilo (BEM) polietoxilado, (met)acrilato de mesililo polietoxilado y (met)acrilato de lacerilo polietoxilado, donde la parte polietoxilada del monómero comprende de aproximadamente 5 a aproximadamente 250, tal como de aproximadamente 15 a aproximadamente 40, y de aproximadamente 15 a aproximadamente 60 unidades de repetición de óxido de etileno.

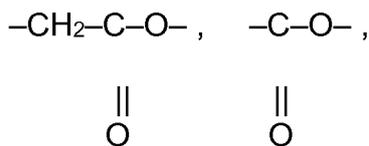
Estructuralmente, el tensioactivo polimerizable tiene normalmente la estructura:



donde R<sub>1</sub> es independientemente H, grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>,



donde R<sub>4</sub> es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>, A es



-O-, -CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>- o Ar,

Ar es un grupo aromático divalente,  
 m es de 0 a 1,  
 R<sub>2</sub> es H, un grupo alquilo que contiene al menos 8 átomos de carbono,  
 n es de 0 a 30,  
 p es de 0 a 1,  
 q es de 2 a 250,

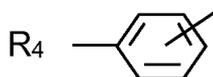
R<sub>3</sub> es -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-, incluyendo mezclas con -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-, y  
X es un grupo de sal iónica o un grupo alquilo.

Más específicamente, el tensioactivo polimerizable puede tener la estructura anterior, donde

- 5 R<sub>1</sub> es independientemente H o CH<sub>3</sub>,  
A es -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-,  
m es 1,  
10 R<sub>2</sub> es un grupo alquilo que contiene al menos 8 átomos de carbono,  
n es 1,  
p es 1,  
R<sub>3</sub> es -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-,  
q es de 2 a 30, y  
15 X es sulfonato o fosfonato.

También, el tensioactivo polimerizable puede tener la estructura anterior, donde

- 20 R<sub>1</sub> es independientemente H o CH<sub>3</sub>,  
A es



- 25 donde R<sub>4</sub> es un grupo alquilo que tiene al menos 8 átomos de carbono,  
m es 1,  
n es 0,  
p es 1,  
R<sub>3</sub> es -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-,  
q es de 2 a 40, y  
30 X es sulfonato o fosfonato.

Además, el tensioactivo polimerizable puede tener la estructura anterior, donde

- 35 R<sub>1</sub> es independientemente H o CH<sub>3</sub>,  
A es -CH<sub>2</sub>-O-,  
m es 1,  
R<sub>2</sub> es un grupo alquilo que tiene al menos 8 átomos de carbono,  
n es 1, p es 1,  
R<sub>4</sub> es -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-,  
q es de 2 a 40, y  
40 X es sulfonato o fosfonato.

Además, el tensioactivo polimerizable puede tener la estructura anterior, donde

- 45 R<sub>1</sub> es independientemente H o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>,  
m es 0,  
R<sub>2</sub> es H,  
n es de 6 a 10,  
p es 1,  
q es de 5 a 40,  
50 R<sub>3</sub> es -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-, y  
X es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

55 El tensioactivo polimerizable está presente en la composición de revestimiento en cantidades de 0,1 a 25, tal como de 0,5 al 15 por ciento en peso basándose en el peso de los sólidos de resina del componente de monómero en emulsión y el tensioactivo polimerizable.

60 Los tensioactivos no iónicos se utilizan de forma típica junto con tensioactivos aniónicos para proporcionar látex estables. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos son los mencionados anteriormente así como los tensioactivos aniónicos no reactivos. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos no reactivos incluyen sales de metales alcalinos y de amonio de alquilsulfatos, sulfonatos y sulfosuccinatos de cadena larga; ésteres de fosfato de metal alcalino y amonio y alquilfenoxipolietoxisulfatos de metal alcalino y amonio, sulfonatos o fosfatos en los que el grupo alquilo contiene de 4 a 18 átomos de carbono y las unidades de oxietileno están comprendidas de 6 a 60. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos específicos incluyen laurilsulfato de sodio, cetilsulfato de sodio, dioctil sulfosuccinato de sodio y nonilfenoxi (polietoxi)<sub>6-60</sub> sulfonato de amonio. Cuando se usan, el tensioactivo no reactivo está presente en

la composición de revestimiento en cantidades de 0,1 a 5,0, tal como de 0,5 al 3,0 por ciento en peso basándose en el peso de los sólidos de resina del tensioactivo polimerizable y el monómero en emulsión.

5 El tensioactivo polimerizable se utiliza junto con el componente de monómero en emulsión que comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado. De acuerdo con la presente invención, se puede excluir específicamente el uso de un monómero de cetoaldehído. El componente de monómero en emulsión puede estar exento de estireno y/o monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos epoxi.

10 El componente de monómero en emulsión puede ser una mezcla de monómeros y/u oligómeros que son capaces de iniciar la polimerización de radicales libres en medio acuoso.

15 Los monómeros y/u oligómeros etilénicamente insaturados adecuados para su inclusión en el componente de monómero etilénicamente insaturado incluyen, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo etilénicamente insaturados, monómeros etilénicamente insaturados que contienen epoxi y diversos monómeros vinílicos. Los ejemplos de ácido etilénicamente insaturado son ácido acrílico y metacrílico. Si se usan, están normalmente presentes en cantidades de hasta 10, tal como de 3 al 8 por ciento en peso basándose en el peso del componente de monómero en emulsión.

20 Los (met)acrilatos de alquilo adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de octilo y (met)acrilato de nonilo.

25 Los (met)acrilatos de alquilo están normalmente presentes en cantidades de hasta 100, tal como de 20 al 80 por ciento en peso basándose en el peso del componente de monómero en emulsión.

30 También se pueden usar los (met)acrilatos de hidroxialquilo. Los ejemplos incluyen acrilato de hidroxietilo (HEA), metacrilato de hidroxietilo (HEMA) y (met)acrilato de hidroxipropilo (HPMA).

Los (met)acrilatos de hidroxialquilo están normalmente presentes en cantidades de hasta el 30 por ciento, tal como de 5 al 15 por ciento en peso basándose en el peso del componente de monómero en emulsión.

35 Los monómeros de (met)acrilato difuncionales se pueden usar también en la mezcla de monómeros. Los ejemplos incluyen di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, metacrilato de alilo y similares. Si están presentes, los monómeros de (met)acrilato difuncionales están presentes en cantidades de hasta el 5 por ciento, tal como de 0,1 al 2 por ciento en peso basándose en el peso del componente de monómero en emulsión.

40 También, los monómeros etilénicamente insaturados que contienen epoxi, tales como el (met)acrilato de glicidilo, pueden estar presente en el componente de monómero etilénicamente insaturado. Si están presentes, están presentes en cantidades de hasta el 30, tal como de 1 al 20 por ciento en peso basándose en el peso del componente de monómero etilénicamente insaturado.

45 Los monómeros de vinilo adecuados incluyen monómeros aromáticos de vinilo, estireno, metil estireno, alfa-metilestireno, haloestireno, vinil tolueno, vinil naftaleno y mezclas de los mismos. El componente de monómero etilénicamente insaturado puede estar exento de monómeros de estireno. Otros monómeros de vinilo incluyen éster de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo y estearato de vinilo. Los monómeros de vinilo, si se usan, están normalmente presentes en cantidades de hasta el 70 por ciento, tal como de 10 al 60 por ciento en peso basándose en el peso total del componente de monómero en emulsión.

50 Otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables adecuados incluyen acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, metacrilonitrilo, N-isobutoximetil acrilamida, N-butoximetil acrilamida, butadieno e isopreno conjugados, y mezclas de los mismos, y que pueden estar presentes en cantidades de hasta 30, tal como de 3 al 20 por ciento en peso basándose en el peso total del componente de monómero en emulsión.

55 El componente de monómero en emulsión puede estar presente en cantidades de 75 a 99,9, tal como de 85 al 99,5 por ciento en peso basándose en el peso del componente de monómero etilénicamente insaturado y tensioactivo reactivo polimerizable.

60 La composición de revestimiento puede contener opcionalmente polímeros de tipo poliolefina funcionalizados con un grupo polar tal como un grupo ácido, tal como un homopolímero o copolímero de polipropileno o polietileno, en el que el polímero se ha modificado con ácido carboxílico.

65 Los ejemplos de poliolefinas incluyen, aunque no de forma limitativa, uno o más homopolímeros o copolímeros de poliolefina termoplásticos de una o más alfa-olefinas tales como etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno, tal como se representa

normalmente mediante polietileno, polipropileno, poli-1-buteno, poli-3-metil-1-buteno, poli-3-metil-1-penteno, poli-4-metil-1-penteno, copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-1-buteno y copolímero de propileno-1-buteno. Dichas poliolefinas ilustrativas pueden tener un peso molecular superior a 800 gramos/mol; por ejemplo, mayor de 5.000 gramos/mol; o como alternativa, mayor de 50.000 gramos/mol.

5 Los polímeros de base anteriormente mencionados comprenden un grupo polar bien como comonómero o bien como monómero injertado. Las poliolerinas polares ilustrativas incluyen, aunque no de forma limitativa, homopolímero o copolímero de polietileno injertado con anhídrido maleico, homopolímero o copolímero de polipropileno injertado con anhídrido maleico, copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) y copolímeros de etileno-ácido metacrílico, tales como los disponibles con los nombres comerciales PRIMACOR™, comercialmente disponible de The Dow Chemical Company, NUCREL™, comercialmente disponible de E.I. DuPont de Nemours, y ESCOR™, comercialmente disponible de ExxonMobil Chemical Company y descrito en las patentes de Estados Unidos con números 4.599.392; 4.988.781 y 5.938.437.

15 El polímero de poliolefina polar tal como el copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA) o de etileno-ácido metacrílico puede estar presente con el tensioactivo reactivo cuando el componente de monómero etilénicamente insaturado se polimeriza en presencia del tensioactivo reactivo o, como alternativa, todo o una parte del mismo se pueden añadir a la composición de revestimiento después de la polimerización del componente de monómero etilénicamente insaturado. La olefina polar está normalmente al menos parcialmente neutralizada con amoníaco o una amina orgánica.

20 La poliolefina polar proporciona una flexibilidad mejorada al revestimiento curado, lo que es especialmente deseable en revestimientos para extremos de botes metálicos y para cuerpos de botes que se forman mediante un proceso de embutido profundo. Las poliolefinas polares están normalmente presentes en la composición de revestimiento en cantidades de 5 a 50, tal como de 20 al 40 por ciento en peso basándose en el peso total de sólidos de resina.

25 La emulsión de látex polimerizado de la presente invención puede prepararse de acuerdo con métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, el componente de monómero etilénicamente insaturado se puede emulsionar con el tensioactivo polimerizable en medio acuoso y la emulsión alimentarse a un medio acuoso precalentado con un iniciador.

30 Con respecto a las condiciones de la polimerización en emulsión, el componente de monómero etilénicamente insaturado se puede polimerizar en medio acuoso con un iniciador de radicales libres soluble en agua en presencia de un tensioactivo reactivo.

35 La temperatura de polimerización es normalmente de 0 °C a 100 °C, tal como de 70 °C a 90 °C. El pH del medio acuoso se suele mantener a un pH de 5 a 12.

40 El iniciador de radicales libres se puede seleccionar entre uno o más peróxidos solubles en agua conocidos por actuar como iniciadores de radicales libres. Los ejemplos incluyen peróxido de hidrógeno e hidroperóxido de t-butilo. Los sistemas iniciadores redox bien conocidos en la materia (por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo, ácido eritórbito y complejos ferrosos) también se pueden utilizar. Los iniciadores de persulfato tales como el persulfato de amonio o el persulfato de potasio se pueden utilizar pero pueden producir bajas propiedades de resistencia al agua del revestimiento curado.

45 Otros ejemplos de iniciadores de la polimerización que se pueden utilizar incluyen iniciadores de la polimerización que se descomponen térmicamente a la temperatura de polimerización para generar radicales libres. Los ejemplos incluyen especies tanto solubles en agua como insolubles en agua. Otros ejemplos de iniciadores de radicales libres que se pueden usar incluyen persulfatos, tales como persulfato de amonio o metal alcalino (potasio, sodio o litio); azocompuestos tales como 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo), y 1-t-butil-azocianociclohexano; hidroperóxidos tales como el hidroperóxido de t-butilo, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-amilo, hidroperóxido de metilo e hidroperóxido de cumeno; peróxidos tales como peróxido de benzoilo, peróxido de caprililo, peróxido de di-t-butilo, 3,3'-di(t-butilperoxi) butirato de etilo, 3,3'-di(t-amilperoxi) butirato de etilo, hexanoato de t-amilperoxi-2-etilo y pivilato de t-butilperóxido; perésteres tales como peracetato de t-butilo, perftalato de t-butilo, y perbenzoato de t-butilo; así como percarbonatos, tales como dicarbonato de di(1-ciano-1-metiletil)peróxido; perfosfatos, y similares; y combinaciones de los mismos.

50 Los iniciadores de la polimerización se pueden usar solos o como el componente oxidante de un sistema redox, que también puede incluir un componente reductor tal como ácido ascórbico, ácido málico, ácido glicólico, ácido oxálico, ácido láctico, ácido tioglicólico, o un sulfito de metal alcalino, más específicamente un hidrosulfito, hiposulfito o metabisulfito, tal como hidrosulfito de sodio, hiposulfito de potasio y metabisulfito de potasio, o formaldehído sulfoxilato de sodio, y combinaciones de los mismos.

55 El iniciador y el acelerador se pueden usar en una proporción de aproximadamente 0,001 % al 5 % cada uno, basado en el peso de los monómeros y tensioactivo reactivo a copolimerizar.

Se pueden usar agentes de transferencia de cadena para controlar el peso molecular, si se desea.

La reacción de polimerización del componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia del tensioactivo reactivo se puede llevar a cabo como una operación discontinua, intermitente o continua. Aunque todos los ingredientes de la polimerización se pueden introducir inicialmente en el recipiente de polimerización, se obtienen normalmente mejores resultados con las técnicas de dosificación proporcional.

De forma típica, el reactor se carga con una cantidad adecuada de agua, iniciador de radicales libres y opcionalmente una porción del tensioactivo reactivo. A continuación, el reactor se calienta hasta la temperatura de iniciación de radicales libres y después se carga con el componente de monómero etilénicamente insaturado emulsionado. Inicialmente se pueden introducir solamente en el recipiente el agua, el iniciador, el tensioactivo reactivo y una parte del componente de monómero etilénicamente insaturado. También puede estar presente algo de disolvente miscible en agua. Después de esta introducción adicional se deja reaccionar durante un periodo de tiempo a la temperatura de polimerización, el resto del componente de monómero etilénicamente insaturado emulsionado se puede añadir de forma incremental, donde la velocidad de adición se varía dependiendo de la temperatura de polimerización, el iniciador en particular que se utiliza, y el tipo y la cantidad de monómeros que se están polimerizando. Una vez que se ha introducido todo el componente de monómero, se lleva a cabo un calentamiento final para completar la polimerización. A continuación el reactor se enfría y el látex se recupera.

Un tamaño de partícula promedio de las partículas de látex puede ser de 0,05 micrómetros, o mayor tal como de 0,08 micrómetros o mayor o de 0,1 micrómetros o mayor y puede ser de hasta 1,0 micrómetros o menor, tal como 0,5 micrómetros o menor o 0,2 micrómetros o menor. El tamaño de partícula promedio puede estar comprendido, por ejemplo, de 0,05 a 1,0 micrómetros, tal como de 0,1 a 0,5 micrómetros, de 0,1 a 0,2 micrómetros, o de 0,08 a 0,2 micrómetros. El Mw de estas partículas, tal como se mide por la cromatografía de exclusión molecular en tetrahidrofurano puede ser, por ejemplo, 50.000 o superior, tal como 100.000 o superior o 400.000 o superior, y puede ser de 1.000.000 o menor, tal como 800.000 o menor o 650.000 o menor. El Mw promedio de estas partículas puede estar comprendido, por ejemplo, de 50.000 a 1.000.000, tal como de 100.000 a 800.000 o de 400.000 a 650.000. Un Mw superior puede aumentar la flexibilidad y/o resistencia del revestimiento de película. Cualesquiera valores comprendidos entre estos amplios intervalos también están incluidos en el alcance de la presente invención, ya sean números superiores o inferiores. Los valores de Tg teóricos (ecuación de Fox) para el látex pueden ser tan bajas como -20 °C o superior, tal como 5 °C o superior o 25 °C o superior y tan altos como 100 °C o inferior, tal como 80 °C o inferior o 40 °C o inferior. El Tg puede estar comprendido, por ejemplo, de -20 °C a 100 °C, tal como de 25 °C a 80 °C o de 5 °C a 40 °C.

Las composiciones de revestimiento usadas de acuerdo con la presente invención pueden comprender, por ejemplo, 10 por ciento en peso del polímero de látex o superior, tal como 20 por ciento en peso o superior o 50 por ciento en peso o superior, y como máximo el 100 por ciento en peso o menos, tal como el 95 por ciento o menos o el 90 por ciento en peso o menos; la cantidad del polímero de látex puede estar comprendida, por ejemplo, de 10 al 100 por ciento en peso, tal como de 20 al 95 por ciento en peso o de 50 al 95 por ciento en peso, con el porcentaje en peso basado en el peso de sólidos totales de la resina.

Se ha descubierto que las composiciones de revestimiento que utilizan los látex anteriormente mencionados que contienen grupos funcionales reactivos tales como hidroxilo y ácido carboxílico se formulan usando uno o más reticulantes seleccionados entre una hidroxialquilamida y/o una hidroxialquileurea. La selección del reticulante en particular depende, de forma típica, del grupo funcional reactivo del polímero de látex y del producto en particular que se está formulando.

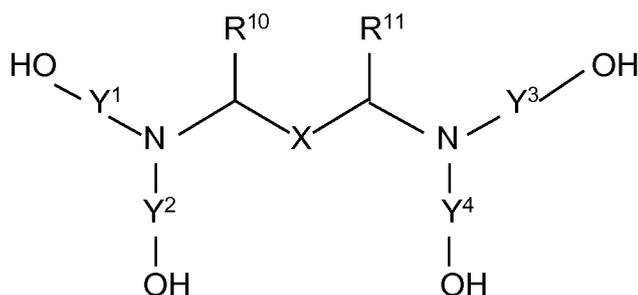
Se puede usar adicionalmente cualesquiera de las resinas de curado bien conocidas para revestimientos de envasado. Por ejemplo, se pueden usar agentes de curado fenoplásticos y aminoplásticos.

Las resinas fenoplásticas incluyen los productos de condensación de aldehídos con fenoles. Los aldehídos especialmente preferidos son formaldehído y acetaldehído. Pueden emplearse diversos fenoles, tales como fenol, cresol, p-fenilfenol, p-*terc*-butilfenol, p-*terc*-amilfenol, y ciclopentilfenol.

Las resinas aminoplásticas son los productos de condensación de aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído con sustancias que contienen grupos amino o amido, tales como urea, melamina, y benzoguanamina.

Los ejemplos de resinas de reticulación adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa, resinas de benzoguanamina-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído esterificadas y resinas de urea-formaldehído. Un ejemplo específico de un reticulante útil es una resina de melamina-formaldehído fuertemente reticulada comercialmente disponible de Allenex con el nombre comercial de CYMEL 303.

El reticulante se selecciona entre materiales de hidroxialquilamida e hidroxialquileurea. Las hidroxialquilamidas tienen normalmente la estructura:



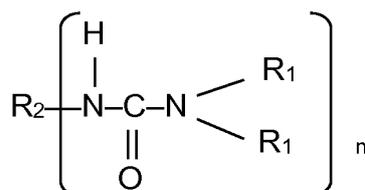
- 5 en la que cada uno de R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup>, independientemente, representa un grupo electroatrayente, tal como carbonilo; Y<sup>1</sup>, cada uno de Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup> e Y<sup>4</sup>, independientemente, representa un grupo alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>; y X representa un grupo alquileo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>.

De manera adecuada, cada uno de Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup> e Y<sup>4</sup> representa un grupo etileno.

- 10 De manera adecuada, X representa un grupo butileno.

El material reticulante puede comprender un reticulante de beta-hidroxi alquilamida comercialmente disponible, tal como, por ejemplo, PRIMID XL-552, es decir, N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxi propil)adipamida, y PRIMID QM-1260 (disponible de EMS Chemie).

- 15 El material reticulante puede comprender un material de hidroxialquileura. Las hidroxialquileuras adecuadas son las que tienen la estructura:



- 20 en la que R<sub>2</sub> es un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>36</sub> sustituido o no sustituido, un grupo aromático, el resto de un isocianurato, biuret, alofanato, glicolurilo, benzoguanamina y/o poliéter amina; en la que cada uno de R<sub>1</sub> es independientemente un hidrógeno, un alquilo que tiene al menos 1 átomos de carbono o un alquilo con funcionalidad hidroxí que tiene 2 o más átomos de carbono y al menos un R<sub>1</sub> es hidroxialquilo que tiene 2 o más átomos de carbono; y n es de 2 a 6.

- 25 El nivel de agente de curado (es decir, reticulante) requerido dependerá del tipo de agente de curado, el tiempo y la temperatura de horneado, y del peso molecular del polímero. Si se usa, el reticulante está normalmente presente en cantidades de 2 al 50, tal como de 5 al 40 por ciento en peso. Estos porcentajes en peso se basan en el peso total de los sólidos de resina en la composición de revestimiento.

- 30 Opcionalmente, la composición de revestimiento puede contener un ácido fosforoso. Se ha descubierto sorprendentemente que el uso de ácido fosforoso en los revestimientos de la presente invención permiten el curado usando una cantidad significativamente reducida de reticulante, tal como el de tipo formaldehído, es decir, fenolplasto y aminoplasto, o incluso sin el uso de nada de reticulante, dando como resultado por tanto una composición que está exenta de formaldehído, es decir, libera el formaldehído durante el curado. El ácido fosforoso se puede usar en cualquier cantidad, tal como un 0,01 % en peso o superior, 0,05 % en peso o superior o 0,1 % en peso o superior y se puede usar en cantidades inferiores a 5 % en peso, inferiores al 1 % en peso o inferiores al 0,05 %, basado en los sólidos totales tal como el peso de sólidos de la resina del revestimiento. El ácido fosforoso puede ser ácido fosfórico usando en una cantidad comprendida de 0,1 al 1,0 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina en la composición de revestimiento.

- 40 El ácido fosforoso usado en la presente invención puede ser un ácido fosfínico (H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>), un ácido fosfónico (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>) y/o un ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). El ácido fosfórico puede estar en forma de una solución acuosa, por ejemplo, una solución acuosa al 85 por ciento en peso, o puede ser ácido fosfórico al 100 por ciento o ácido superfosfórico. El ácido fosforoso también puede estar diluido en un disolvente miscible en agua. La cantidad de ácido fosforoso en porcentaje en peso usado en la presente invención refleja la cantidad del propio ácido, y no la cantidad combinada de ácido y disolvente, si se usa.

- 50 Una composición de revestimiento de la presente invención también puede incluir otros polímeros opcionales que no afectan negativamente a la composición de revestimiento o a una composición de revestimiento curada resultante de la misma. Tales polímeros opcionales se incluyen normalmente en una composición de revestimiento como material

de carga, aunque se puede incluir para proporcionar propiedades deseables. Uno o más polímeros opcionales se pueden incluir en una cantidad suficiente para servir un propósito previsto, pero no en una cantidad tal que afecte negativamente a una composición de revestimiento o a una composición de revestimiento curada resultante de la misma.

5 Dichos materiales poliméricos adicionales pueden ser no reactivos y, por lo tanto, simplemente funcionan como cargas. Dichos polímeros de carga no reactivos opcionales incluyen, por ejemplo, poliésteres, acrílicos, poliamidas y poliéteres. Como alternativa, dichos materiales poliméricos adicionales pueden ser reactivos con otros componentes de la composición (por ejemplo, el agente de curado). Si se desea, se pueden incorporar polímeros reactivos en las  
10 composiciones de la presente invención, para proporcionar funcionalidad adicional para diversos fines, como la reticulación. Los ejemplos de dichos polímeros reactivos incluyen, por ejemplo, poliésteres hidroxifuncionalizados y polímeros acrílicos. Si están presentes, estos materiales poliméricos adicionales están presentes en cantidades de hasta el 20 por ciento en peso basándose en el peso de los sólidos de resina de la composición de revestimiento.

15 Una composición de revestimiento de la presente invención también puede incluir otros ingredientes opcionales que no afectan negativamente a la composición de revestimiento o a una composición de revestimiento curada resultante de la misma. Dichos ingredientes opcionales se incluyen normalmente en una composición de recubrimiento para mejorar la estética de la composición, para facilitar la fabricación, el procesamiento, la manipulación y la aplicación de la composición, y para mejorar adicionalmente una propiedad funcional particular de una composición de  
20 recubrimiento o de una composición de recubrimiento curada resultante de la misma.

Dichos ingredientes opcionales incluyen, por ejemplo, catalizadores, lubricantes, agentes anticorrosión, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, agentes dispersantes, antioxidantes, promotores de la adhesión, estabilizantes de la luz y mezclas de los mismos. Cada ingrediente opcional se incluye en una cantidad suficiente para servir al  
25 propósito pretendido, pero no en una cantidad tal que afecte negativamente a una composición de revestimiento o a una composición de revestimiento curada resultante de la misma. Si están presentes, estos ingredientes opcionales están presentes en cantidades de hasta el 10 por ciento en peso basándose en el peso de los sólidos de resina de la composición de revestimiento.

30 Como se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que transmite color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al recubrimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Se puede usar un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes en los recubrimientos de la presente invención. Los colorantes adecuados se relacionan en la patente de Estados Unidos n.º 8.614.286, columna 7, línea 2 hasta la columna 8,  
35 línea 65, que se incorpora por referencia en el presente documento. Los especialmente adecuados para los recipientes de envasado son los autorizados para el contacto con alimentos, tales como dióxido de titanio; óxidos de hierro, tales como el óxido de hierro negro; negro de carbono; azul ultramar; ftalocianinas, como el azul de ftalocianina y el verde de ftalocianina; óxidos de cromo, tales como el verde de óxido de cromo; fibrillas de grafito; amarillo ferroso; rojo quindo; y combinaciones de los mismos, así como los relacionados en el Artículo 178 .3297 del Código de comercio de Estados Unidos, que se incorpora por referencia en el presente documento.

En general, el colorante puede estar presente en cualquier cantidad suficiente para transmitir el efecto visual y/o efecto de color deseado. El colorante puede comprender de 1 al 65 por ciento en peso de los revestimientos en la presente invención, tal como de 3 a 40 por ciento en peso o de 5 a 35 por ciento en peso, donde el porcentaje en  
45 peso está basado en el peso total de la composición de revestimiento.

En determinadas realizaciones, las composiciones usadas en la práctica de la invención, están prácticamente exentas, pueden estar prácticamente exentas y pueden estar completamente exentas de bisfenol A y sus derivados o residuos, incluyendo bisfenol A ("BPA") y éter diglicidílico de bisfenol A ("BADGE"). A veces, dichas composiciones se denominan "sin intención de BPA" ya que el BPA, que incluye derivados o residuos del mismo, no se añade intencionadamente, pero puede estar presente en cantidades traza debido a la inevitable contaminación del entorno. Las composiciones también pueden estar sustancialmente exentas pueden estar esencialmente exentas y pueden estar completamente exentas de Bisfenol F y sus derivados o residuos, incluyendo bisfenol F y éter diglicidílico de bisfenol F ("BPFG"). La expresión "sustancialmente exenta", tal como se usa en el presente contexto, significa que  
55 las composiciones contienen menos de 1000 partes por millón (ppm), "esencialmente exenta" significa menos de 100 ppm y "completamente exenta" significa menos de 20 partes por billón (ppb) de cualquiera de los compuestos anteriormente mencionados, sus derivados o residuos.

Como se ha analizado anteriormente, la composición de revestimiento de la invención puede incluir agua y puede incluir además uno o más disolventes orgánicos opcionales. De forma típica, la composición de recubrimiento incluye hasta 40, tal como de 10 al 40 por ciento en peso de disolvente orgánico basado en el peso total de disolvente orgánico y agua.

La composición de revestimiento tiene de forma típica un contenido total de sólidos de aproximadamente 10 a  
65 aproximadamente 70, tales como aproximadamente 20 a aproximadamente 50 por ciento en peso basándose en el peso de la composición de revestimiento.

Específicamente, la composición de revestimiento tiene un contenido de sólidos de resina de 5 a 65, tal como de 15 al 45 por ciento en peso, estando el porcentaje en peso basado en el peso total de la composición de revestimiento.

5 Los revestimientos descritos en el presente documento son especialmente adecuados para su uso como revestimiento de envasado. La aplicación de diversos pretratamientos y revestimientos a los envases está bien establecida. Dichos tratamientos y/o revestimientos, por ejemplo, se pueden usar en el vaso de botes metálicos, en los que el tratamiento y/o el revestimiento se puede usar, por ejemplo, para retrasar o inhibir la corrosión, proporcionar un revestimiento decorativo, proporcionar facilidad de manipulación durante el proceso de fabricación, y similares. Los revestimientos se pueden aplicar al interior de dichos botes para evitar que el contenido entre en contacto con el metal del recipiente. El contacto entre el metal y un alimento o bebida, por ejemplo, puede producir la corrosión de un recipiente metálico, que a su vez puede contaminar el alimento o bebida. Esto es particularmente cierto cuando el contenido del bote es de tipo ácido. El revestimiento aplicado al interior de los botes metálicos también ayuda a prevenir la corrosión en el espacio superior de los botes, que es el área entre la línea de llenado del producto y la tapa del bote; la corrosión en el espacio superior es algo especialmente problemático con los productos alimentarios que tienen un elevado contenido de sal. Los revestimientos también se pueden aplicar al exterior de los botes metálicos. Algunos revestimientos de la presente invención son especialmente aplicables para su uso con materiales metálicos enrollados, tales como materiales metálicos enrollados a partir de los que se fabrican los extremos de los botes ("material del extremo del bote"), y se fabrican las cubiertas y cierres ("material de la cubierta/cierre"). Puesto que los revestimientos diseñados para su uso en el material del extremo del bote y el material de la cubierta/cierre se aplican normalmente antes de recortar y estampar la pieza en el material de metal enrollado, suelen ser normalmente flexibles y extensibles. Por ejemplo, dicha materia prima se reviste normalmente en ambos lados. Posteriormente, el material metálico revestido se perfora. Para los extremos del bote, a continuación el material se ranura para la apertura "de tipo anilla" y a continuación se acopla la anilla con un pasador que se fabrica por separado. A continuación, el extremo se aplica al cuerpo del bote mediante un proceso de laminado del borde. Se realiza un procedimiento similar para los extremos de botes de "apertura fácil". Para abrir fácilmente los extremos del bote, un ranurado realizado sustancialmente alrededor del perímetro de la tapa permite una apertura o retirada sencilla de la tapa del bote, normalmente mediante una pestaña de estirado. Para cubiertas y cierres, el material de cubierta/cierre se reviste normalmente, tal como mediante revestimiento con rodillo, y la cubierta o cierre se estampa sobre el material; es posible, sin embargo, revestir la cubierta/cierre después de la conformación. Los revestimientos para botes sometidos a requisitos de temperatura y/o presión relativamente rigurosos pueden ser también, de forma deseable, resistentes al agrietamiento, reventón, corrosión, "velado" y/o "formación de ampollas".

35 En consecuencia, la presente invención se dirige a un envase revestido al menos en parte con cualquiera de las composiciones de revestimiento anteriormente descritas. Un "envase" es cualquier cosa utilizada para contener otro elemento, especialmente para el envío desde un punto de fabricación hasta un consumidor, y para el posterior almacenamiento realizado por el consumidor. Se entenderá por tanto que un envase es algo que se puede sellar de forma que mantenga su contenido libre de deterioro hasta su apertura por un consumidor. El fabricante frecuentemente identificará el periodo de tiempo durante el cual el alimento o bebida estará exento de deterioro, que normalmente está incluido de varios meses a años. Así, el presente "envase" se distingue de un recipiente de almacenamiento o de horneado en el que el consumidor puede elaborar o almacenar alimento; dicho recipiente solo mantendría la frescura o la integridad del elemento alimentario durante un período de tiempo relativamente corto. Un envase de acuerdo con la presente invención puede estar hecho de metal o no de metal, por ejemplo, plástico o estratificado, y puede tener cualquier forma. Un ejemplo de un envase adecuado es un tubo estratificado. Otro ejemplo de un envase adecuado es un bote metálico. La expresión "bote metálico" incluye cualquier tipo de bote metálico, recipiente o cualquier tipo de receptáculo o porción del mismo que se sella el fabricante de alimento/bebida para minimizar o eliminar el deterioro del contenido hasta que el consumidor abre dicho envase. Un ejemplo de un bote de metal en un bote de alimento; la expresión "bote(s) de alimento" se utiliza en el presente documento para hacer referencia a botes, recipientes o cualquier tipo de receptáculo o porción del mismo utilizado para contener cualquier tipo de alimento y/o bebida. La expresión "bote(s) de alimento" incluye específicamente botes de alimento y también incluye específicamente "extremos de botes" incluidos "extremos de abertura tipo E-Z", que normalmente se estampan a partir del material del extremo del bote y se utiliza junto con el envase de alimentos y bebidas. La expresión "botes metálicos" también incluye específicamente las cubiertas y/o cierres metálicos tales como tapones de botellas, cierres y tapas roscados de cualquier tamaño, tapas de presión, y similares. Los botes metálicos también se pueden usar para contener otros elementos, incluyendo, aunque no de forma limitativa, productos de higiene personal, insecticidas, pulverizadores de pintura, y cualquier otro compuesto adecuado para su envasado en un bote de aerosol. Los botes pueden incluir "botes de dos piezas" y "botes de tres piezas", así como botes de una pieza estirados y planchados; tales como los botes de una pieza frecuentemente utilizados con productos en aerosol. Los envases revestidos de acuerdo con la presente invención también pueden incluir botellas de plástico, tubos de plástico, estratificados y envases flexibles, tales como los hechos de PE, PP, PET y similares. Dicho envase puede contener, por ejemplo, alimentos, pasta de dientes, productos de higiene personal, y similares.

65 El revestimiento se puede aplicar al interior y/o el exterior del envase. Por ejemplo, el revestimiento se puede aplicar con un rodillo sobre el metal usado para fabricar un bote de alimento de dos piezas, un bote de alimento de tres piezas, material del extremo del bote y material de la cubierta/cierre. El revestimiento se puede aplicar a una bobina

o lámina mediante revestimiento con rodillo; a continuación, el revestimiento se cura mediante calentamiento o radiación y los extremos del bote se estampan y fabrican para obtener el producto terminado, es decir, los extremos del bote. El revestimiento se puede aplicar como revestimiento de borde en la parte inferior del bote; dicha aplicación puede ser mediante revestimiento con rodillo. El revestimiento del borde actúa para reducir el rozamiento y mejorar la manipulación durante la fabricación continua y/o procesamiento del bote. El revestimiento se puede aplicar a cubiertas y/o cierres; dicha aplicación puede incluir, por ejemplo, un barniz protector que se aplica antes y/o después de la formación de la cubierta/cierre y/o un esmalte pigmentado se aplica posteriormente a la cubierta, especialmente las que tengan una costura ranurada en la parte inferior del tapón. Un material de bote decorado también se puede revestir externamente de forma parcial con el revestimiento descrito en el presente documento, y decorarse, el material de bote revestido usarse para conformar varios botes metálicos. Esto está comprendido en el ámbito del "envase" de acuerdo con la presente invención.

Los envases de la presente invención pueden estar revestidos con cualquiera de las composiciones anteriormente descritas por cualesquiera medios conocidos en la materia, tales como pulverización, revestimiento con rodillo, inmersión, revestimiento en flujo, y similares; el revestimiento también se puede aplicar mediante electrorrevestimiento cuando el sustrato es conductor. Un experto en la materia puede determinar los medios de aplicación adecuados basándose en el tipo de envase que se va a revestir y el tipo de función para la que se utiliza el revestimiento. Los revestimientos anteriormente descritos se pueden aplicar sobre el sustrato como una sola capa o como múltiples capas con múltiples etapas de calentamiento entre la aplicación de cada capa, si se desea. Tras la aplicación al sustrato, la composición de revestimiento se puede curar por cualesquiera medios adecuados.

Los revestimientos descritos en el presente documento se pueden aplicar a cualesquiera sustratos de envasado, que pueden ser metálicos o no metálicos. Los sustratos metálicos incluyen estaño, acero, acero con baño de estaño, acero pasivado con cromo, acero galvanizado, aluminio, papel de aluminio, acero bobinado u otro metal bobinado. Los sustratos no metálicos incluyen sustratos poliméricos, plástico, poliéster, poliolefina, poliamida, materiales celulósicos, poliestireno, poliacrílicos, poli(naftalato de etileno), polipropileno, polietileno, nylon, EVOH, ácido poliláctico, otros sustratos poliméricos "verdes", poli(etilentereftalato) ("PET"), policarbonato, policarbonato/acrilobutadieno estireno ("PC/ABS"), poliamida, vidrio, papel, cartón, tejidos, cuero, tanto sintético como natural y similares. El sustrato puede ser uno que ya haya sido tratado de algún modo, de manera que transmita un efecto visual y/o de color.

Los revestimientos se pueden aplicar hasta un espesor de película seca de 1  $\mu\text{m}$  (0,04 milésimas) o superior, tal como 2,54  $\mu\text{m}$  (0,1 milésimas) o superior o 17,78  $\mu\text{m}$  (0,7 milésimas) o superior y hasta 101,6  $\mu\text{m}$  (4 milésimas) o menos, tal como 50,8  $\mu\text{m}$  (2 milésimas) o menos o 33  $\mu\text{m}$  (1,3 milésimas) o menos, con intervalos adecuados de 1 a 101,6  $\mu\text{m}$  (de 0,04 milésimas a 4 milésimas), tal como de 2,54  $\mu\text{m}$  a 50,8  $\mu\text{m}$  (de 0,1 a 2) o de 17,78  $\mu\text{m}$  a 33  $\mu\text{m}$  (de 0,7 a 1,3 milésimas). Para algunas aplicaciones, los revestimientos se pueden aplicar hasta un espesor de película seca de 2,54  $\mu\text{m}$  (0,1 milésimas) o superior, 12,7  $\mu\text{m}$  (0,5 milésimas) o superior, 25,4  $\mu\text{m}$  (1,0 milésimas) o superior, 50,8  $\mu\text{m}$  (2,0 milésimas) o superior, 127  $\mu\text{m}$  (5,0 milésimas) o superior, o incluso más espesos. Para revestimientos de envasado, el espesor de película seca puede ser, por ejemplo, de 25,4  $\mu\text{m}$  a 508  $\mu\text{m}$  (de 1,0 a 20 micrómetros). Los revestimientos de la presente invención se pueden usar solos, o en combinación con uno o más revestimientos diferentes. Por ejemplo, los revestimientos de la presente invención pueden comprender un colorante o no y se pueden usar como imprimación, capa de base, y/o capa de acabado. Para sustratos revestidos con múltiples revestimientos, uno o más de estos revestimientos pueden ser revestimientos como se describe en el presente documento. Por ejemplo, un revestimiento como se describe en el presente documento se puede pulverizar como capa de acabado sobre una capa de base aplicada con rodillo de una composición diferente para mejorar el comportamiento organoléptico.

### **Ejemplos**

Los siguientes ejemplos están previstos para ilustrar la presente invención y no pretenden limitar la invención de modo alguno.

### **Ejemplos de preparación de látex**

#### **Látex A fabricado con tensioactivo polimerizable**

Un total de 14 gramos de MAXEMUL 6106 (tensioactivo aniónico comercialmente disponible de Croda) se añadió a un matraz Erlenmeyer con 421 gramos de agua desionizada y se agitó bien. Un total de 98 gramos de metacrilato de hidroxietilo, 349 gramos de estireno, 644 gramos de acrilato de etilo y 22 gramos de ácido metacrílico se añadieron en orden al Erlenmeyer mezclando bien. se mezcló hasta que la emulsión de monómero no mostró separación tras reposar. Esto se denomina en lo sucesivo como premezcla de monómero.

Un total de 1431 gramos de agua desionizada se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 5 litros provisto de agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua, dos embudos de adición y un termopar. El agua se calentó a 80 °C con agitación y bajo una manta de gas nitrógeno. Un total de 15 gramos de la premezcla de monómero se añadió al reactor durante 2 minutos. Un total de 0,5 gramos de persulfato de amonio disueltos en 5

gramos de agua se añadieron a continuación durante 1 minuto al reactor. Después de 20 minutos, 4 gramos de persulfato de amonio disueltos en 419 gramos de agua se añadieron al matraz.

5 Los restantes 1554 gramos de la premezcla de monómero y 4,4 gramos de persulfato de amonio disueltos en 419  
gramos de agua se añadieron simultáneamente al matraz durante 150 minutos. Al finalizar la alimentación de  
monómero, la reacción se mantuvo a 80 °C durante 60 minutos más. Una alícuota de 4,5 gramos de peroctoato de t-  
butilo diluido con 22 gramos de Dowanol PM (comercialmente disponible de Dow) se añadió durante 5 minutos como  
10 iniciador de caza al reactor. La reacción se mantuvo con agitación durante 60 minutos más a 80 °C. A continuación  
se dejó enfriar hasta <40 °C. Un total de 11 gramos de dimetiletanolamina en 34 gramos de agua se añadieron  
durante aproximadamente 5 minutos. el contenido del matraz se filtró y se introdujo en un recipiente adecuado. El  
látex final tuvo un contenido medido de sólidos del 33 %, un tamaño de partícula promedio ponderado en superficie  
de 121 nm, una viscosidad Brookfield de 33 centipoise (n.º 4 a 60 rpm) y un aspecto blanco azulado. A menos que  
se indique otra cosa, la viscosidad se mide a 20 °C.

#### 15 **Látex B fabricado con tensioactivo polimerizable**

Un total de 14 gramos de MAXEMUL 6106 se añadió a un matraz Erlenmeyer con 421 gramos de agua desionizada  
y se agitó bien. Un total de 45 gramos de metacrilato de glicidilo, 279 gramos de estireno, 550 gramos de acrilato de  
20 etilo y 18 gramos de ácido metacrílico se añadieron en orden al Erlenmeyer mezclando bien. se mezcló hasta que la  
emulsión de monómero no mostró separación tras reposar. Esta es la premezcla de monómero.

Un total de 1145 gramos de agua desionizada se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 5 litros  
provisto de agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua, dos embudos de adición y un termopar. El agua se  
25 calentó a 80 °C con agitación y bajo una manta de gas nitrógeno. Un total de 12 gramos de la premezcla de  
monómero se añadió después al reactor durante 2 minutos. Un total de 0,39 gramos de persulfato de amonio  
disueltos en 4 gramos de agua se añadieron durante 1 minuto al reactor. Después de 20 minutos, 4 gramos de  
persulfato de amonio disueltos en 335 gramos de agua se añadieron al matraz.

30 Los restantes 1227 gramos de la premezcla de monómero y 3,5 gramos de persulfato de amonio disueltos en 335  
gramos de agua se añadieron simultáneamente al matraz durante 150 minutos. Al finalizar la alimentación de  
monómero, la reacción se mantuvo a 80 °C durante 60 minutos más. Una alícuota de 3,6 gramos de peroctoato de t-  
butilo diluido con 18 gramos de Dowanol PM se añadió durante 5 minutos como iniciador de caza al reactor. La  
reacción se mantuvo con agitación durante 60 minutos más a 80 °C. A continuación se dejó enfriar hasta <40 °C. Un  
35 total de 9 gramos de dimetiletanolamina en 28 gramos de agua se añadieron durante aproximadamente 5 minutos. el  
contenido del matraz se filtró y se introdujo en un recipiente adecuado. El látex final tuvo un contenido medido de  
sólidos del 33 %, un tamaño de partícula promedio ponderado en superficie de 109 nm, una viscosidad Brookfield de  
36 mPas (centipoise) (n.º 4 a 60 rpm) y un aspecto blanco azulado.

#### 40 **Látex C fabricado con tensioactivo polimerizable**

Un total de 11 gramos de MAXEMUL 6106 se añadió a un matraz Erlenmeyer con 337 gramos de agua desionizada  
y se agitó bien. Un total de 45 gramos de metacrilato de glicidilo, 279 gramos de metacrilato de metilo, 550 gramos  
45 de acrilato de etilo y 18 gramos de ácido metacrílico se añadieron en orden al Erlenmeyer mezclando bien. se  
mezcló hasta que la emulsión de monómero no mostró separación tras reposar. Esta es la premezcla de monómero.

Un total de 1147 gramos de agua desionizada se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 5 litros  
provisto de agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua, dos embudos de adición y un termopar. El agua se  
50 calentó a 80 °C con agitación y bajo una manta de gas nitrógeno. Un total de 12 gramos de la premezcla de  
monómero se añadió después al reactor durante 2 minutos. Un total de 0,39 gramos de persulfato de amonio  
disueltos en 4 gramos de agua se añadieron durante 1 minuto al reactor. Después de 20 minutos, 3,5 gramos de  
persulfato de amonio disueltos en 335 gramos de agua se añadieron al matraz.

Los restantes 1227 gramos de la premezcla de monómero y 3,5 gramos de persulfato de amonio disueltos en 335  
55 gramos de agua se añadieron simultáneamente al matraz durante 150 minutos. Al finalizar la alimentación de  
monómero, la reacción se mantuvo a 80 °C durante 60 minutos más. Una alícuota de 3,6 gramos de peroctoato de t-  
butilo diluido con 18 gramos de Dowanol PM se añadió durante 5 minutos como iniciador de caza al reactor. La  
reacción se mantuvo con agitación durante 60 minutos más a 80 °C. A continuación se dejó enfriar hasta <40 °C. Un  
total de 7 gramos de dimetiletanolamina en 22 gramos de agua se añadieron durante aproximadamente 5 minutos. el  
60 contenido del matraz se filtró y se introdujo en un recipiente adecuado. El látex final tuvo un contenido medido de  
sólidos del 33 %, un tamaño de partícula promedio ponderado en superficie de 111 nm, una viscosidad Brookfield de  
32 mPas (centipoise) (n.º 4 a 60 rpm) y un aspecto blanco azulado.

#### **Látex D fabricado con tensioactivo iónico polimerizable**

65 Un total de 5,6 gramos de MAXEMUL 6106 se añadió a un matraz Erlenmeyer con 153 gramos de agua desionizada  
y se agitó bien. Un total de 23 gramos de metacrilato de glicidilo, 139 gramos de metacrilato de metilo, 221 gramos

de acrilato de etilo, 22 gramos de ácido metacrílico y 40 gramos de metacrilato de hidroxietilo se añadieron en orden al Erlenmeyer mezclando bien. El contenido se mezcló hasta que la emulsión de monómero no mostró signos de separación tras reposar. Esta es la premezcla de monómero.

5 Un total de 724 gramos de agua desionizada se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 3 litros provisto de agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua, dos embudos de adición y un termopar. El agua se calentó a 80 °C con agitación y bajo una manta de gas nitrógeno. Un total de 6 gramos de la premezcla de monómero se añadió al reactor durante 2 minutos. Un total de 0,2 gramos de persulfato de amonio disueltos en 2 gramos de agua se añadieron a continuación durante 1 minuto al reactor.

10 Después de agitar la reacción durante 20 minutos, los restantes 599 gramos de la premezcla de monómero y 1,8 gramos de persulfato de amonio disueltos en 167 gramos de agua se añadieron simultáneamente al matraz durante 150 minutos. Al finalizar la alimentación de monómero, la reacción se mantuvo a 80 °C durante 60 minutos más. Una alícuota de 1,8 gramos de peroxoato de t-butilo disuelta en 9 gramos de Dowanol PM se añadió durante 5 minutos como iniciador de caza al reactor. La reacción se mantuvo con agitación durante 60 minutos más a 80 °C. A 15 continuación se dejó enfriar hasta <40 °C. Un total de 9 gramos de dimetiletanolamina en 28 gramos de agua se añadieron durante aproximadamente 5 minutos. el contenido del matraz se filtró y se introdujo en un recipiente adecuado. El látex final tuvo un contenido medido de sólidos del 30 %, un tamaño de partícula promedio en Z de 175 nm, una viscosidad Brookfield de 20 mPas (centipoise) (n.º 4 a 60 rpm) y un aspecto blanco azulado.

#### 20 **Látex E fabricado con tensioactivo iónico polimerizable**

Un total de 4,6 gramos de Adeka Reasoap SR-10 se añadió a un matraz Erlenmeyer con 153 gramos de agua desionizada y se agitó bien. Un total de 23 gramos de metacrilato de glicidilo, 139 gramos de metacrilato de metilo, 25 221 gramos de acrilato de etilo, 22 gramos de ácido metacrílico y 40 gramos de metacrilato de hidroxietilo se añadieron en orden al Erlenmeyer mezclando bien. El contenido se mezcló hasta que la emulsión de monómero no mostró signos de separación tras reposar. Esta es la premezcla de monómero.

30 Un total de 722 gramos de agua desionizada se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 3 litros provisto de agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua, dos embudos de adición y un termopar. El agua se calentó a 80 °C con agitación y bajo una manta de gas nitrógeno. Un total de 6 gramos de la premezcla de monómero se añadió al reactor durante 2 minutos. Un total de 0,2 gramos de persulfato de amonio disueltos en 2 gramos de agua se añadieron a continuación durante 1 minuto al reactor.

35 Después de agitar la reacción durante 20 minutos, los restantes 598 gramos de la premezcla de monómero y 1,8 gramos de persulfato de amonio disueltos en 167 gramos de agua se añadieron simultáneamente al matraz durante 150 minutos. Al finalizar la alimentación de monómero, la reacción se mantuvo a 80 °C durante 60 minutos más. Una alícuota de 1,8 gramos de peroxoato de t-butilo disuelta en 9 gramos de Dowanol PM se añadió durante 5 minutos como iniciador de caza al reactor. La reacción se mantuvo con agitación durante 60 minutos más a 80 °C. A 40 continuación se dejó enfriar hasta <40 °C. Un total de 9 gramos de dimetiletanolamina en 28 gramos de agua se añadieron durante aproximadamente 5 minutos. el contenido del matraz se filtró y se introdujo en un recipiente adecuado. El látex final tuvo un contenido medido de sólidos del 29 %, un tamaño de partícula promedio ponderado en volumen de 145 nm, una viscosidad Brookfield de 22 mPas (centipoise) (n.º 4 a 60 rpm) y un aspecto blanco azulado.

#### 45 **Látex F fabricado con una mezcla de tensioactivo no polimerizable y tensioactivo no iónico polimerizable**

Un total de 5,7 gramos de dioctil sulfosuccinato de sodio con un 75 % de sólidos (AOT-75 de Cytec Solvay Group) y 11,4 gramos de MAXEMUL 5010 se añadió a un matraz Erlenmeyer con 323 gramos de agua desionizada y se agitó 50 bien. Un total de 47 gramos de metacrilato de glicidilo, 279 gramos de metacrilato de metilo, 485 gramos de acrilato de etilo, 45 gramos de ácido metacrílico y 36 gramos de acrilato de hidroxietilo se añadieron en orden al Erlenmeyer mezclando bien. El contenido se mezcló hasta que la emulsión de monómero no mostró separación tras reposar. Esta es la premezcla de monómero.

55 Un total de 1003 gramos de agua desionizada se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 5 litros provisto de agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua, dos embudos de adición y un termopar. El agua se calentó a 80 °C con agitación y bajo una manta de gas nitrógeno. Un total de 0,39 gramos de persulfato de amonio disueltos en 3,9 gramos de agua se añadieron a continuación durante 1 minuto al reactor. Un total de 12 gramos de la premezcla de monómero se añadió después al reactor durante 2 minutos.

60 Después de agitar la reacción durante 20 minutos, los restantes 1219 gramos de la premezcla de monómero y 3,5 gramos de persulfato de amonio disueltos en 335 gramos de agua se añadieron simultáneamente al matraz durante 150 minutos. Al finalizar la alimentación de monómero, la reacción se mantuvo a 80 °C durante 60 minutos más. Una alícuota de 0,9 gramos de peroxoato de t-butilo disuelta en 4,5 gramos de Dowanol PM se añadió durante 5 minutos 65 como iniciador de caza al reactor. La reacción se mantuvo con agitación durante 60 minutos más a 80 °C. A continuación se dejó enfriar hasta <40 °C. Un total de 18 gramos de dimetiletanolamina en 55 gramos de agua se

añadieron durante aproximadamente 5 minutos. el contenido del matraz se filtró y se introdujo en un recipiente adecuado. El látex final tuvo un contenido medido de sólidos del 35 %, un tamaño de partícula promedio ponderado en volumen de 292 nm, una viscosidad Brookfield de 28 mPas (centipoise) (n.º 4 a 60 rpm) y un aspecto blanco azulado.

5

#### **Látex G fabricado con una mezcla de tensioactivos polimerizables iónicos y no iónicos**

Un total de 10,7 gramos de MAXEMUL 6106 y 3,6 gramos de MAXEMUL 5010 se añadió a un matraz Erlenmeyer con 288 gramos de agua desionizada y se agitó bien. Un total de 4 gramos de dimetacrilato de etilenglicol, 262  
10 gramos de metacrilato de metilo, 454 gramos de acrilato de etilo, 42 gramos de ácido metacrílico y 74 gramos de acrilato de hidroxietilo se añadieron en orden al Erlenmeyer mezclando bien. El contenido se mezcló hasta que la emulsión de monómero no mostró separación tras reposar. Esta es la premezcla de monómero.

Un total de 1364 gramos de agua desionizada se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 5 litros provisto de agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua, dos embudos de adición y un termopar. El agua se calentó a 80 °C con agitación y bajo una manta de gas nitrógeno. Un total de 11 gramos de la premezcla de  
15 monómero se añadió después al reactor durante 2 minutos. Un total de 0,37 gramos de persulfato de amonio disueltos en 3,7 gramos de agua se añadieron a continuación durante 1 minuto al reactor.

Después de agitar la reacción durante 20 minutos, los restantes 1126 gramos de la premezcla de monómero y 3,3 gramos de persulfato de amonio disueltos en 314 gramos de agua se añadieron simultáneamente al matraz durante 150 minutos. Al finalizar la alimentación de monómero, la reacción se mantuvo a 80 °C durante 60 minutos más. Una  
20 alícuota de 3,3 gramos de peroctoato de t-butilo disuelta en 17 gramos de Dowanol PM se añadió durante 5 minutos como iniciador de caza al reactor. La reacción se mantuvo con agitación durante 60 minutos más a 80 °C. A continuación se dejó enfriar hasta <40 °C. Un total de 17 gramos de dimetiletanolamina en 52 gramos de agua se  
25 añadieron durante aproximadamente 5 minutos. el contenido del matraz se filtró y se introdujo en un recipiente adecuado. El látex final tuvo un contenido medido de sólidos del 30 %, un tamaño de partícula promedio ponderado en volumen de 121 nm, una viscosidad Brookfield de 42 mPas (centipoise) (n.º 4 a 60 rpm) y un aspecto blanco azulado.

30

#### **Látex H fabricado con tensioactivo iónico polimerizable**

Un total de 11,4 gramos de MAXEMUL 6106 se añadió a un matraz Erlenmeyer con 323 gramos de agua desionizada y se agitó bien. Un total de 47 gramos de metacrilato de glicidilo, 279 gramos de metacrilato de metilo,  
35 485 gramos de acrilato de etilo, 45 gramos de ácido metacrílico y 36 gramos de acrilato de hidroxietilo se añadieron en orden al Erlenmeyer mezclando bien. El contenido se mezcló hasta que la emulsión de monómero no mostró signos de separación tras reposar. Esta es la premezcla de monómero.

Un total de 989 gramos de agua desionizada se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 3 litros provisto de agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua, dos embudos de adición y un termopar. El agua se calentó a 80 °C con agitación y bajo una manta de gas nitrógeno. Un total de 12 gramos de la premezcla de  
40 monómero se añadió al reactor durante 2 minutos. Un total de 0,4 gramos de persulfato de amonio disueltos en 4 gramos de agua se añadieron a continuación durante 1 minuto al reactor.

Después de agitar la reacción durante 20 minutos, los restantes 1214 gramos de la premezcla de monómero y 3,5 gramos de persulfato de amonio disueltos en 335 gramos de agua se añadieron simultáneamente al matraz durante 150 minutos. Al finalizar la alimentación de monómero, la reacción se mantuvo a 80 °C durante 60 minutos más. Una  
45 alícuota de 3,6 gramos de peroctoato de t-butilo disuelta en 18 gramos de Dowanol PM se añadió durante 5 minutos como iniciador de caza al reactor. La reacción se mantuvo con agitación durante 60 minutos más a 80 °C. A continuación se dejó enfriar hasta <40 °C. Un total de 18 gramos de dimetiletanolamina en 55 gramos de agua se  
50 añadieron durante aproximadamente 5 minutos. el contenido del matraz se filtró y se introdujo en un recipiente adecuado. El látex final tuvo un contenido medido de sólidos del 34 %, un tamaño de partícula promedio en Z de 130 nm, una viscosidad Brookfield de 40 centipoise (n.º 4 a 60 rpm) y un aspecto blanco azulado.

#### **Látex I fabricado con tensioactivo iónico polimerizable**

Un total de 18,6 gramos de Adeka Reasoap SR-10 se añadió a un matraz Erlenmeyer con 323 gramos de agua desionizada y se agitó bien. Un total de 46 gramos de metacrilato de glicidilo, 277 gramos de metacrilato de metilo,  
60 482 gramos de acrilato de etilo, 44 gramos de ácido metacrílico y 35 gramos de acrilato de hidroxietilo se añadieron en orden al Erlenmeyer mezclando bien. El contenido se mezcló hasta que la emulsión de monómero no mostró signos de separación tras reposar. Esta es la premezcla de monómero.

Un total de 989 gramos de agua desionizada se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 3 litros provisto de agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua, dos embudos de adición y un termopar. El agua se calentó a 80 °C con agitación y bajo una manta de gas nitrógeno. Un total de 12 gramos de la premezcla de  
65 monómero se añadió al reactor durante 2 minutos. Un total de 0,4 gramos de persulfato de amonio disueltos en 4

gramos de agua se añadieron a continuación durante 1 minuto al reactor.

Después de agitar la reacción durante 20 minutos, los restantes 1214 gramos de la premezcla de monómero y 3,5 gramos de persulfato de amonio disueltos en 341 gramos de agua se añadieron simultáneamente al matraz durante 5 minutos. Al finalizar la alimentación de monómero, la reacción se mantuvo a 80 °C durante 60 minutos más. Una alícuota de 3,6 gramos de peroxoato de t-butilo disuelta en 18 gramos de Dowanol PM se añadió durante 5 minutos como iniciador de caza al reactor. La reacción se mantuvo con agitación durante 60 minutos más a 80 °C. A continuación se dejó enfriar hasta <40 °C. Un total de 18 gramos de dimetiletanolamina en 55 gramos de agua se añadieron durante aproximadamente 5 minutos. el contenido del matraz se filtró y se introdujo en un recipiente adecuado. El látex final tuvo un contenido medido de sólidos del 33 %, un tamaño de partícula promedio en Z de 139 nm, una viscosidad Brookfield de 50 mPas (centipoise) (n.º 4 a 60 rpm) y un aspecto blanco azulado.

### **Dispersiones de polietileno-ácido acrílico**

#### **15 Dispersión J de copolímero iónico de polietileno-ácido acrílico en agua - neutralización al 50 % (TN)**

Un total de 600 gramos de Primacor 5980i (de Dow Chemical Co.) se añadió a un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 3 litros provisto de agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua y un termopar. Un total de 20 gramos de propilenglicol, 1305 gramos de agua y 74 gramos de dimetiletanolamina se añadieron al matraz y el contenido se calentó lentamente a 92 °C con agitación bajo una manta de gas nitrógeno. El contenido se mantuvo a 92 °C durante dos horas, momento en el cual el contenido se enfrió a menos de 60 °C con agitación. A continuación, el contenido se filtró a través de una bolsa de 5 micrómetros en un recipiente adecuado. La dispersión final tuvo un contenido medido de sólidos del 27 % y una viscosidad de 3333 mPas (centipoise) (n.º 4 a 60 rpm).

#### **25 Dispersión J de copolímero iónico de polietileno-ácido acrílico en agua - 50 % (TN)**

Un total de 700 gramos de Primacor 5980i se añadió a un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 5 litros provisto de agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua y un termopar. Un total de 35 gramos de propilenglicol, 2678 gramos de agua y 87 gramos de dimetiletanolamina se añadieron al matraz y el contenido se calentó lentamente a 92 °C con agitación bajo una manta de gas nitrógeno. El contenido se mantuvo a 92 °C durante dos horas, momento en el cual el contenido se enfrió a menos de 60 °C con agitación. A continuación, el contenido se filtró a través de una bolsa de 5 micrómetros en un recipiente adecuado. La dispersión final tuvo un contenido medido de sólidos del 20 %.

#### **35 Combinación de copolímero iónico de polietileno-ácido acrílico**

##### **Combinación L: 85 % Látex H - Dispersión de combinación J al 15 % (relación de peso de sólidos de 85 al 15)**

Un total de 471 gramos de Látex H se introdujo en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 3 litros provisto de agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua y un termopar. El contenido del matraz se calentó hasta 70 °C con agitación bajo una manta de gas nitrógeno. Un total de 127 gramos de Dispersión J se añadió gota a gota al contenido del matraz durante 30 minutos. A continuación, el contenido del matraz se dejó en agitación durante 60 minutos a 70 °C y después se enfrió a menos de 40 °C. El contenido del matraz se filtró a continuación y se vertió en un recipiente adecuado. La combinación final tuvo un contenido de sólidos del 33 %.

##### **45 Combinación M: 85 % Látex I - Dispersión de combinación J al 15 %**

Un total de 566 gramos de Látex I se introdujo en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 3 litros provisto de agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua y un termopar. El contenido del matraz se calentó hasta 70 °C con agitación bajo una manta de gas nitrógeno. Un total de 130 gramos de Dispersión J se añadió gota a gota al contenido del matraz durante 30 minutos. A continuación, el contenido del matraz se dejó en agitación durante 60 minutos a 70 °C y después se enfrió a menos de 40 °C. El contenido del matraz se filtró a continuación y se vertió en un recipiente adecuado. La combinación final tuvo un contenido de sólidos del 34 %.

##### **55 Combinación N: 83 % Látex F - Dispersión de combinación J al 17 %**

Un total de 501 gramos de Látex F se introdujo en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 3 litros provisto de agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua y un termopar. El contenido del matraz se calentó hasta 70 °C con agitación bajo una manta de gas nitrógeno. Un total de 130 gramos de Dispersión J se añadió gota a gota al contenido del matraz durante 30 minutos. A continuación, el contenido del matraz se dejó en agitación durante 60 minutos a 70 °C y después se enfrió a menos de 40 °C. El contenido del matraz se filtró a continuación y se vertió en un recipiente adecuado. La combinación final tuvo un contenido de sólidos del 34 %.

**Látex híbridos****Látex O:**

5 Un total de 5,5 gramos de MAXEMUL 6106 se añadió a un matraz Erlenmeyer con 154 gramos de agua desionizada y se agitó bien. Un total de 6 gramos de benzoína, 230 gramos de metacrilato de metilo, 216 gramos de acrilato de etilo y 14 gramos de metacrilato de glicidilo se añadieron en orden al Erlenmeyer mezclando bien. El contenido se mezcló hasta que la emulsión de monómero no mostró signos de separación tras reposar. Esta es la premezcla de monómero.

10 Un total de 1011 gramos de Dispersión K junto con 159 gramos de agua se introdujo en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 5 litros provisto de agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua, un termopar y dos embudos de adición. El contenido del matraz se calentó hasta 70 °C con agitación bajo una manta de gas nitrógeno. La premezcla de monómero anteriormente descrita y 4,6 gramos de peróxido de hidrógeno al 35 % disueltos en 92  
15 gramos de agua se añadieron simultáneamente a dos corrientes separadas al matraz durante 150 minutos. Al finalizar la alimentación de monómero, la reacción se mantuvo a 70 °C durante 30 minutos. Una alícuota de 0,8 gramos de peróxido de hidrógeno al 35 % disuelta en 16 gramos de agua se añadió durante 20 minutos como iniciador de caza al reactor. La reacción se mantuvo con agitación durante 60 minutos más a 80 °C. Una segunda alícuota de 0,8 gramos de peróxido de hidrógeno al 35 % disuelta en 16 gramos de agua se añadió durante 20  
20 minutos. La reacción se mantuvo durante otra hora más a 70 °C y a continuación se dejó enfriar a menos de 40 °C. El contenido del matraz se filtró y se introdujo en un recipiente adecuado. El látex final tuvo un contenido medido de sólidos del 35 %.

**Látex P:**

25 Un total de 691 gramos de Dispersión K junto con 213 gramos de agua, 0,7 gramos de Adeka Reasoap SR-10 y 4 gramos de benzoína dispersos en 2 gramos de butil cellosolve se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 3 litros provisto de un agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua, un termopar y dos embudos de adición. El contenido del matraz se calentó hasta 70 °C con agitación bajo una manta de gas nitrógeno. La  
30 premezcla de monómero que consiste en una combinación de 165 gramos de metacrilato de metilo, 154 gramos de acrilato de etilo y 10 gramos de metacrilato de glicidilo se introdujeron en un embudo de adición. Un total de 3 gramos de peróxido de hidrógeno al 35 % disueltos en 99 gramos de agua se introdujeron en un segundo embudo de adición. La mezcla de monómero y la mezcla de peróxido de hidrógeno se añadieron simultáneamente a dos corrientes separadas al matraz durante 120 minutos. Al finalizar la alimentación de monómero, la reacción se  
35 mantuvo a 70 °C durante 30 minutos. Una alícuota de 0,6 gramos de peróxido de hidrógeno al 35 % disuelta en 11 gramos de agua se añadió durante 20 minutos como iniciador de caza al reactor. La reacción se mantuvo con agitación durante 60 minutos más a 80 °C. Una segunda alícuota de 0,6 gramos de peróxido de hidrógeno al 35 % disuelta en 11 gramos de agua se añadió durante 20 minutos. La reacción se mantuvo durante otra hora más a 70 °C y a continuación se dejó enfriar a menos de 40 °C. El contenido del matraz se filtró y se introdujo en un  
40 recipiente adecuado. El látex final tuvo un contenido medido de sólidos del 34 % y una viscosidad de 56 mPas (centipoise) (n.º 4 a 60 rpm).

**Látex Q:**

45 Un total de 572 gramos de Dispersión K junto con 155 gramos de agua, 0,6 gramos de AOT-75, 2 gramos de MAXEMUL 5010 y 3 gramos de benzoína dispersos en 3 gramos de butil cellosolve se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 3 litros provisto de un agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua, un termopar y dos embudos de adición. El contenido del matraz se calentó hasta 70 °C con agitación bajo una manta de gas nitrógeno. La premezcla de monómero que consiste en una combinación de 132 gramos de metacrilato de metilo, 124 gramos de acrilato de etilo y 8 gramos de metacrilato de glicidilo se introdujeron en un embudo de adición. Un total de 3 gramos de peróxido de hidrógeno al 35 % disueltos en 79 gramos de agua se introdujeron en un segundo embudo de adición. La mezcla de monómero y la mezcla de peróxido de hidrógeno se añadieron  
50 simultáneamente a dos corrientes separadas al matraz durante 120 minutos. Al finalizar la alimentación de monómero, la reacción se mantuvo a 70 °C durante 30 minutos. Una alícuota de 0,5 gramos de peróxido de hidrógeno al 35 % disuelta en 9 gramos de agua se añadió durante 20 minutos como iniciador de caza al reactor. La reacción se mantuvo con agitación durante 60 minutos más a 80 °C. Una segunda alícuota de 0,5 gramos de peróxido de hidrógeno al 35 % disuelta en 9 gramos de agua se añadió durante 20 minutos. La reacción se mantuvo durante 90 minutos más a 70 °C y a continuación se dejó enfriar a menos de 40 °C. El contenido del matraz se filtró y se introdujo en un recipiente adecuado. El látex final tuvo un contenido medido de sólidos del 33 % y una viscosidad de 80 mPas (centipoise) (n.º 4 a 60 rpm).

**Látex R:**

65 Un total de 572 gramos de Dispersión K junto con 154 gramos de agua, 1,9 gramos de MAXEMUL 5010 y 3 gramos de benzoína dispersos en 3 gramos de butil cellosolve se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 3 litros provisto de un agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua, un termopar y dos embudos de adición. El

contenido del matraz se calentó hasta 70 °C con agitación bajo una manta de gas nitrógeno. La premezcla de monómero que consiste en una combinación de 132 gramos de metacrilato de metilo, 124 gramos de acrilato de etilo y 8 gramos de metacrilato de glicidilo se introdujeron en un embudo de adición. Un total de 3 gramos de peróxido de hidrógeno al 35 % disueltos en 79 gramos de agua se introdujeron en un segundo embudo de adición. La mezcla de monómero y la mezcla de peróxido de hidrógeno se añadieron simultáneamente a dos corrientes separadas al matraz durante 120 minutos. Al finalizar la alimentación de monómero, la reacción se mantuvo a 70 °C durante 30 minutos. Una alícuota de 0,5 gramos de peróxido de hidrógeno al 35 % disuelta en 9 gramos de agua se añadió durante 20 minutos como iniciador de caza al reactor. La reacción se mantuvo con agitación durante 60 minutos más a 80 °C. Una segunda alícuota de 0,5 gramos de peróxido de hidrógeno al 35 % disuelta en 9 gramos de agua se añadió durante 20 minutos. La reacción se mantuvo durante 90 minutos más a 70 °C y a continuación se dejó enfriar a menos de 40 °C. El contenido del matraz se filtró y se introdujo en un recipiente adecuado. El látex final tuvo un contenido medido de sólidos del 34 % y una viscosidad de 180 mPas (centipoise) (n.º 4 a 60 rpm).

#### **Látex S fabricado con tensioactivo iónico polimerizable**

Un total de 8 gramos de MAXEMUL 6106 se añadió a un matraz Erlenmeyer con 168 gramos de agua desionizada y se agitó bien. Un total de 139 gramos de metacrilato de metilo, 240 gramos de acrilato de etilo, 27 gramos de ácido metacrílico y 40 gramos de metacrilato de hidroxietilo se añadieron en orden al Erlenmeyer mezclando bien. El contenido se mezcló hasta que la emulsión de monómero no mostró signos de separación tras reposar. Esta es la premezcla de monómero.

Un total de 708 gramos de agua desionizada se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 5 litros provisto de agitador, condensador de reflujo refrigerado por agua, dos embudos de adición y un termopar. El agua se calentó a 80 °C con agitación y bajo una manta de gas nitrógeno. Un total de 0,2 gramos de persulfato de amonio disueltos en 20 gramos de agua se añadieron durante 1 minuto al reactor. Un total de 6 gramos de la premezcla de monómero se añadió después al reactor durante 2 minutos.

Después de agitar la reacción durante 20 minutos, los restantes 616 gramos de la premezcla de monómero y 1,8 gramos de persulfato de amonio disueltos en 176 gramos de agua se añadieron simultáneamente al matraz durante 150 minutos. Al finalizar la alimentación de monómero, la reacción se mantuvo a 80 °C durante 60 minutos más. Una alícuota de 0,5 gramos de persulfato de amonio disuelta en 2,3 gramos de agua se añadió durante 5 minutos como iniciador de caza al reactor. La reacción se mantuvo con agitación durante 60 minutos más a 80 °C. A continuación se dejó enfriar hasta <40 °C. Un total de 11 gramos de dimetiletanolamina en 33 gramos de agua se añadieron durante aproximadamente 5 minutos. el contenido del matraz se filtró y se introdujo en un recipiente adecuado. El látex final tuvo un contenido medido de sólidos del 29,5 %, un tamaño de partícula promedio en Z de 124 nm, una viscosidad Brookfield de 76 mPas (centipoise) (n.º 4 a 60 rpm) y un aspecto blanco azulado.

#### **Ejemplos de revestimiento**

Las propiedades de los revestimientos se sometieron a ensayo según los siguientes métodos. Los resultados se muestran también en las Tablas 1-2. El ensayo de esterilización con ácido acético se realizó sobre todos los revestimientos. Los resultados se muestran en las Tablas A-B.

#### **Métodos de ensayo**

**Preparación del panel de ensayo:** Las muestras de revestimiento se aplicaron a un panel ETP usando un revestidor de barra con alambre de arrastre para proporcionar un peso de 7-9 g/metro cuadrado de revestimiento seco. Los sustratos se limpiaron con MEK antes de la aplicación. Los paneles revestidos se calentaron en un horno con transportador con 3 zonas de calentamiento controlables con la siguiente configuración de temperaturas: zona 1 145 °C; zona 2 220 °C; zona 3 220 °C, a una velocidad del transportador configurada a 2,30 para dar un tiempo de 6 minutos.

**Ensayo de frotación con MEK:** El número de frotamientos alternantes necesarios para eliminar el revestimiento se midió con una borla de algodón humedecida con metil etil cetona (MEK).

**Ensayo de flexión en cuña:** Un panel revestido de 10 cm x 4 cm se flexó sobre una varilla de acero de 6 mm para formar una banda en forma de U de 10 cm de longitud y 2 cm de anchura. La banda en forma de U se colocó a continuación sobre un bloque de metal en el que se había conformado un rebaje cónico. Se dejó caer una pesa de 2 kg sobre el bloque rebajado que contenía la banda en forma de U desde una altura de 60 cm para formar una entalladura. La probeta se sumergió a continuación en una solución de sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>) acidificada con ácido clorhídrico (HCl) durante 2 minutos, seguido de aclarado en agua del grifo. A continuación, la muestra se secó cuidadosamente empapando toda el agua residual con un papel secante. Se midió la longitud de revestimiento sin ninguna fractura. El resultado se indica en mm pasados. Las flexiones en cuña se realizaron por triplicado y se indica el valor promedio. Es decir, los resultados indican los mm de la superficie revestida de 100 mm que permanecieron intactos o sin rotura tras la deformación. Por tanto, un resultado de 98 significa que solamente 2 mm del revestimiento de los 100 mm se agrietaron por la deformación.

**Esterilización con ácido acético:** Este ensayo se usó para determinar si los revestimientos son compatibles para su uso en recipientes de bebidas. Las muestras de revestimiento se aplicaron a una placa de aluminio para botes usando un revestidor de barra con alambre de arrastre para proporcionar un peso de 7-9 g/metro cuadrado de revestimiento seco. Los sustratos se limpiaron con MEK antes de la aplicación. Los paneles revestidos se calentaron en un horno con transportador con la siguiente configuración: zona 1 145 °C; zona 2 215 °C; zona 3 215 °C y configuración del transportador a 3,30 para dar un tiempo de recorrido de 4 minutos.

Los paneles revestidos se sumergieron en una solución de agua desionizada que comprendía ácido acético al 5 % dentro de un frasco Kilner y se esterilizaron durante 30 minutos a 100 °C en un autoclave. Después de este tiempo, los paneles revestidos se retiraron rápidamente mientras seguían calientes y se enjuagaron con agua del grifo fría. La parte del panel revestido sumergida en ácido acético, se evaluó para determinar el alcance de los daños. Se puntuaron cinco aspectos mediante valoración visual en una escala donde 0 = ningún daño y 5 = daño severo/defecto:

- (A) Modificación del brillo de la superficie
- (B) Extensión del velado en la que el revestimiento se vuelve turbio debido al agua atrapada en el recubrimiento
- (C) Extensión del color en la que el revestimiento se vuelve de otro color
- (D) Pérdida de adhesión del revestimiento (evaluado realizando una marca en forma de cruz sobre el revestimiento cubierta con una cinta adhesiva Scotch 610)
- (E) Formación de ampollas en el revestimiento

#### **Preparación de muestras y ensayo para los Ejemplos 1-10**

##### **Ejemplo de revestimiento 1**

20 g de la muestra de revestimiento 1 se prepararon por adición de 3,95 g de agua desionizada y 2,60 g de una mezcla de butanol y pentanol en una relación 3 a 1 (es decir, 1,95 g de butanol y 0,65 g de pentanol) a 13,45 g del látex S, fabricado como se ha descrito anteriormente. Las mezclas se agitaron manualmente. En este revestimiento no se utilizó PRIMID XL-552.

##### **Ejemplos de revestimiento 2-5**

20 g de las muestras de revestimiento 2-5 se prepararon por adición de 0,18 g de PRIMID XL-552 a 13,26 g de látex S en la cantidad mostrada en la Tabla 1. Esta mezcla se agitó manualmente; después, se añadieron 3,96 g de agua desionizada y 2,60 g de la mezcla de butanol/pentanol (3/1). La formulación de los revestimientos se completó usando los componentes y las cantidades mostradas en la Tabla 1.

##### **Ejemplos de revestimiento 6-10**

20 g de las muestras de revestimiento 6-10 se prepararon por adición de una solución de ácido fosfórico al 10 % gota a gota y de PRIMID XL-552 a 13,26 g de látex S en la cantidad mostrada en la Tabla 2. Esta mezcla se agitó manualmente; después, se añadieron 3,91 g de agua desionizada y 2,60 g de la mezcla de butanol/pentanol (3/1). La formulación de los revestimientos se completó usando los componentes y las cantidades mostradas en la Tabla 2.

**Tabla 1. Ejemplos de revestimiento 1-5 y resultados del ensayo**

	<b>Revestimiento 1</b>	<b>Revestimiento 2</b>	<b>Revestimiento 3</b>	<b>Revestimiento 4</b>	<b>Revestimiento 5</b>
Látex S	13,45	13,26	13,07	12,70	12,36
PRIMID XL-552 <sup>1</sup>	0,00	0,18	0,36	0,72	1,06
2-butoxietanol/ pentanol (3/1)	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60
Agua desionizada	3,95	3,96	3,96	3,98	3,99
Total	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
<b><u>Resultados</u></b>					
Frotamiento con MEK	6	12	15	7	13
Flexiones en cuña	96,3	95,3	97,3	97,3	93

<sup>1</sup> Hidroxialquilamida.

**Tabla 2. Ejemplos de revestimiento 6-10 y resultados del ensayo**

	Revestimiento 6	Revestimiento 7	Revestimiento 8	Revestimiento 9	Revestimiento 10
Látex S	13,26	13,26	12,98	12,70	12,70
PRIMID XL-552	0,17	0,17	0,41	0,66	0,66
Ácido fosfórico‡	0,08	0,15	0,11	0,08	0,15
2-butoxietanol/ pentanol (3/1)	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60
Agua desionizada	3,91	3,88	3,89	3,91	3,87
Total	20,02	20,06	20,00	19,95	19,99
<b>Resultados</b>					
Frotamiento con MEK	6	10	10	80	27
Flexiones en cuña	81,7	77,3	81,7	80,3	79

‡10 % en peso de ácido o-fosfórico en agua desionizada y neutralizado al 50 % con dimetiletanolamina (DMAE).

**Tabla A. Resultados del ensayo de esterilización con ácido acético sobre los Revestimientos 1-5**

		Revestimiento 1	Revestimiento 2	Revestimiento 3	Revestimiento 4	Revestimiento 5
Ácido acético al 5 %	A	2	1	0-1	0-1	1
	B	2-3	2	1-2	1-2	1-2
	C	0	0	0	0	0
	D	2	3	3	1-2	2
	E	3	5	5	5	5

**5 Tabla B. Resultados del ensayo de esterilización con ácido acético sobre los Revestimientos 6-10**

		Revestimiento 6	Revestimiento 7	Revestimiento 8	Revestimiento 9	Revestimiento 10
Ácido acético al 5 %	A	0-1	0-1	0-1	0	0-1
	B	2	1	1	0-1	0-1
	C	0	0	0	0	0
	D	0-1	0	1	0	1
	E	2	5	5	0	1

Los anteriores ejemplos demuestran que los revestimientos fabricados a partir de un polímero de látex preparado con un tensioactivo polimerizable y un monómero en emulsión son adecuados para su uso en envases pero que el uso de un ácido fosforoso junto con un reticulante adaptado en el látex estabilizado con el tensioactivo polimerizable da como resultado una notable mejora de la resistencia química de la película formada. Por otra parte, con la selección adecuada de tensioactivo y la cantidad añadida de ácido fosfórico y reticulante, también se demuestra una flexibilidad excelente de los revestimientos; dicha flexibilidad es especialmente deseada en aplicaciones de envasado.

#### 15 **Preparación de muestras y ensayo para los Ejemplos 11-20**

**Preparación de la muestra:** Diez polímeros de látex se examinaron para su uso como revestimiento para tapas de botes metálicos para bebida. Los polímeros de látex variaban según el tipo de polímero y el tipo de tensioactivo.

20 Cada polímero de látex se colocó en un recipiente adecuadamente dimensionado. Se añadió al recipiente suficiente agua desionizada para llevar los sólidos finales del polímero formulado al 29 %. La mezcla se agitó con un agitador vertical con suministro de aire conectado a un agitador de paletas. Mientras la mezcla estaba en agitación, se añadió 10 % de peso en sólidos de polímero de mono-2-etilhexil éter de etilenglicol (adquirido de Eastman como Ektasolve EEH) y se dejó incorporar. Tras la adición del Ektasolve EEH, se añadió 4 % de peso en sólidos del reticulante fenólico HRJ-13078 (adquirido de SI Group) y se dejó incorporar. Tras la adición del reticulante, se añadió 0,1 % de peso en sólidos de un ácido dodecilbenzeno sulfónico bloqueado (adquirido de King Industries como NACURE 5925)

## ES 2 750 820 T3

y se mantuvo con agitación hasta que la mezcla resultante se volvió homogénea.

Las mezclas resultantes (Ejemplos 11-20) se estiraron sobre un sustrato de aluminio tratado con circonio de 0,0088 pulgadas (0,22 mm) con varillas de alambre hasta un espesor de película húmeda de 27  $\mu\text{m}$  (micrómetros). Las películas se hornearon durante 10 segundos en un horno con transportador a 290 °C. El sustrato alcanzó una temperatura máxima del metal de 450 °F (232 °C).

**Métodos de ensayo:** Tras el horneado, los revestimientos resultantes se comprobaron para determinar su resistencia a MEK como se ha descrito anteriormente.

Los revestimientos finales también se evaluaron usando varios ensayos de humedecimiento simulados para determinar la resistencia de los revestimientos a las diferentes soluciones.

El ensayo "Ácido acético" utiliza una solución de ácido acético al 3 % en ebullición. La solución se preparó mezclando 90 gramos de ácido acético glacial (producto de Fisher Scientific) en 3000 gramos de agua desionizada. Bandas revestidas se sumergieron parcialmente en la solución de ácido acético en ebullición durante 30 minutos.

El ensayo "Dowfax" utiliza una solución de Dowfax 2A1 (producto de Dow Chemical) al 0,17 % en ebullición. La solución se preparó mezclando 5,65 g de Dowfax 2A1 en 3000 gramos de agua desionizada. Bandas revestidas se sumergieron parcialmente en la solución de ácido acético en ebullición durante 10 minutos.

El ensayo "Joy" utiliza una solución de líquido lavavajillas Ultra Joy al 1 %. La solución se preparó mezclando 30 g de Ultra Joy en 3000 gramos de agua desionizada. Bandas revestidas se sumergieron parcialmente en la solución de Joy a 180 °F (82 °C) durante 10 minutos.

El ensayo de "Retorta de agua" utiliza bandas revestidas que se han introducido en un tarro de cuarto de galón (0,945 l) de boca ancha. Las bandas revestidas se sumergieron parcialmente usando agua desionizada. El tarro se precintó a continuación con una lámina de aluminio de gran resistencia. El tarro precintado se introdujo en un autoclave (como un EZ11 Plus de Tuttnauer) y se dejó llegar a 250 °F. (121 °C) y se mantuvo a dicha temperatura durante 30 minutos.

Tras finalizar los ensayos individuales, las bandas revestidas se enjuagaron a continuación en agua desionizada y enfriada, se secaron, e inmediatamente se puntuaron respecto a la formación de ampollas, velado y adhesión como se describe a continuación.

La resistencia a la formación de ampollas es un ensayo Pasa/No pasa. Cada panel se examinó visualmente para determinar la presencia de ampollas. La formación de ampollas se pone de manifiesto por la formación de burbujas en el revestimiento durante los ensayos Ácido acético, Dowfax, y Retorta de agua. Se proporciona una puntuación de Pasa si no hay formación de ampollas detectable en el revestimiento.

La resistencia al velado mide la capacidad de un revestimiento para resistir el ataque de diversas soluciones de ensayo. Cuando la película revestida absorbe solución de ensayo, generalmente se vuelve turbia o se ve blanca. El velado se mide visualmente usando una escala de 1-10, en la que una puntuación de "10" indica que no hay velado y una puntuación de "0" indica un blanqueamiento completo de la película. El panel revestido mide 2x4 pulgadas (5x10 cm) y la solución de ensayo cubre la mitad del panel sometido a ensayo, de forma que se pueda comparar el velado del panel expuesto con la parte no expuesta.

Inmediatamente después de medir la resistencia al velado, la adhesión de los paneles revestidos se comprobó con el método B de la norma ASTM D3359 "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test". La cinta adhesiva utilizada es una Scotch Packaging Tape 610. El patrón de corte en forma de cruz se realiza sobre la interfase líquido/aire del panel revestido. Los resultados se registran como Pasa/No pasa. Cualquier cantidad de retirada del revestimiento por la cinta adhesiva se considera No pasa.

Los paneles para el ensayo de Flexión en cuña se fabricaron con un modulómetro BYK-Gardner "Coverall" Bend and Impact Tester. Un panel de ensayo revestido de 2x4 pulgadas (5x10 cm) se dobló primero dos veces sobre la varilla de 1/8" (3,17 mm) de forma que la superficie revestida quedó en el exterior. El panel doblado se colocó entre las partes de la articulación. La herramienta de impacto, con la parte plana orientada hacia abajo, se hizo caer desde la altura necesaria para suministrar 40 libras-pulgada (4,51 Newton-metro) de fuerza de impacto sobre la parte superior de la articulación. El panel experimental con el impacto tendrá una forma de cuña, donde un extremo del metal revestido estará doblado sobre sí mismo y quedará un espacio de 3,2  $\mu\text{m}$  (1/8 pulgadas) sobre el extremo opuesto.

Tras finalizar la flexión en cuña, los paneles se sumergieron en una solución de sulfato de cobre (70 % de agua, 20 % de sulfato de cobre, 10 % de ácido clorhídrico) durante 15 segundos. A continuación, los paneles se retiraron de la solución, se enjuagaron con agua desionizada, se secaron e inmediatamente se puntuaron. La solución de sulfato de cobre atacará todas las zonas del panel donde el revestimiento se halla agrietado y fallado. A continuación, los paneles flexados en cuña atacados se examinaron al microscopio a una potencia de 20X para

## ES 2 750 820 T3

determinar la extensión en que se había agrietado el panel desde el extremo del impacto a lo largo del radio de flexión. Los resultados de la flexión en cuña se notifican como el porcentaje de área agrietada versus la longitud total del panel flexado en cuña.

- 5 Los resultados del ensayo se proporcionan en la Tabla 3.

Tabla 3

Ej.		Ensayos de humedecimiento														
		Ácido acético					Dowfax					Joy		Retorta de agua		
		Velado	Adh	Ampollas	Velado	Adh	Velado	Adh	Ampollas	Velado	Adh	Velado	Adh	Velado	Adh	Ampollas
Látex	Tensioactivo	Tipo de polímero	MEK	Flexión en cuña (promedio de 3 ensayos)	Velado	Adh	Ampollas	Velado	Adh	Ampollas	Velado	Adh	Ampollas	Velado	Adh	Ampollas
11	D	Látex Maxemul 6106	Látex	11	27	8	F	F	8	F	P	9	F	9	P	P
12	L	Combinación Maxemul 6106	Combinación	100	16	7	P	F	8	P	P	8	P	8	P	P
13	O	Híbrido Maxemul 6106	Híbrido	84	21	6	P	P	9	P	P	9	P	8	P	P
14	E	Látex Reasoap SR10	Látex	32	29	7	P	F	8	P	P	9	P	9	P	P
15	M	Combinación Reasoap SR10	Combinación	100	21	6	P	F	8	P	P	8	P	6	P	P
16	P	Híbrido Reasoap SR10	Híbrido	44	18	6	P	P	8	P	P	9	P	8	P	P
17	F	Látex AOT-75 / Maxemul 5010	Látex	61	25	8	P	P	8	P	P	8	P	9	P	P
18	N	Combinación AOT-75 / Maxemul 5010	Combinación	100	25	4	P	P	7	P	P	7	P	4	P	P
19	Q	Híbrido AOT-75 / Maxemul 5010	Híbrido	63	25	4	P	P	9	P	P	9	P	8	P	P
20	R	Híbrido Maxemul 5010	Híbrido	100	20	4	P	P	9	P	P	9	P	9	P	P

Aunque se han descrito anteriormente realizaciones particulares de la presente invención para fines ilustrativos, resultará evidente para los expertos en la técnica que se pueden realizar numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin alejarse de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

- 5 Aunque se han descrito realizaciones de la invención en términos de "que comprende", las realizaciones que consisten esencialmente o que consiste en también están comprendidas en el alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un envase con una composición de revestimiento depositada sobre al menos una parte de la misma, en donde la composición comprende:

- 5 (a) un polímero de látex que comprende el producto de polimerización en emulsión de
- (i) un componente de monómeros en emulsión que comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado polimerizado en presencia de
- 10 (ii) un tensioactivo que se puede polimerizar con al menos un monómero etilénicamente insaturado
- (b) un agente de curado, en donde el agente de curado comprende una hidroxialquilamida y/o una hidroxialquil urea.

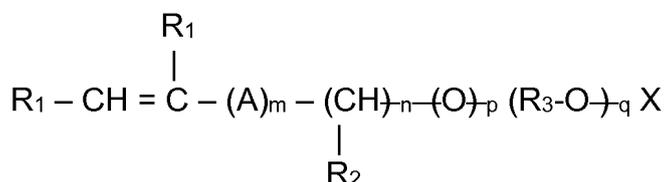
15 2. El envase de la reivindicación 1 en el que

- (a) el tensioactivo polimerizable es polimérico; y/o
- (b) el tensioactivo polimerizable contiene un grupo polimerizable que comprende vinilo, alilo, (met)acrilo y/o alqueno; y/o
- 20 (c) el tensioactivo polimerizable es no iónico o iónico, preferentemente aniónico, preferentemente el grupo aniónico comprende sulfonato, fosfonato y/o carboxilato, preferentemente el grupo aniónico comprende fosfonato; y/o
- (d) el tensioactivo polimerizable es no iónico y está presente en combinación con un tensioactivo aniónico.

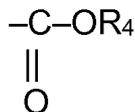
25 3. El envase de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el tensioactivo polimerizable comprende un grupo hidrófobo y un grupo hidrófilo.

4. El envase de la reivindicación 4 en el que el grupo hidrófobo comprende alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>50</sub> y/o el grupo hidrófilo comprende un grupo de sal iónica o un grupo poli(oxietileno).

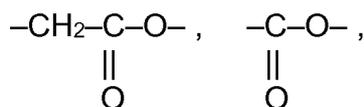
30 5. El envase de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el tensioactivo polimerizable comprende la estructura:



35 donde R<sub>1</sub> es independientemente H, grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>,



40 donde R<sub>4</sub> es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>,  
A es



45 -O-, -CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>- o Ar,

Ar es un grupo aromático divalente,  
m es de 0 a 1,  
R<sub>2</sub> es H, un grupo alquilo que contiene al menos 8 átomos de carbono,  
50 n es de 0 a 30,  
p es de 0 a 1,

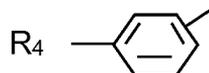
q es de 2 a 250,  
 R<sub>3</sub> es -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-, incluyendo mezclas con -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-, y  
 X es un grupo de sal iónica o un grupo alquilo, preferentemente

5 a)

R<sub>1</sub> es independientemente H o CH<sub>3</sub>,  
 A es -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-,  
 m es 1,  
 10 R<sub>2</sub> es un grupo alquilo que contiene al menos 8 átomos de carbono,  
 n es 1,  
 p es 1,  
 R<sub>3</sub> es -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-,  
 q es de 2 a 30, y  
 15 X es sulfonato o fosfonato; o

b)

20 R<sub>1</sub> es independientemente H o CH<sub>3</sub>,  
 A es



25 donde R<sub>4</sub> es un grupo alquilo que tiene al menos 8 átomos de carbono,  
 m es 1,  
 n es 0,  
 p es 1,  
 R<sub>3</sub> es -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-,  
 q es de 2 a 40, y  
 30 X es sulfonato o fosfonato; o

c)

35 R<sub>1</sub> es independientemente H o CH<sub>3</sub>,  
 A es -CH<sub>2</sub>-O-,  
 m es 1,  
 R<sub>2</sub> es un grupo alquilo que tiene al menos 8 átomos de carbono,  
 n es 1,  
 p es 1,  
 40 R<sub>4</sub> es -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-,  
 q es de 2 a 40, y  
 X es sulfonato o fosfonato; o

d)

45 R<sub>1</sub> es independientemente H o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>,  
 m es 0,  
 R<sub>2</sub> es H,  
 n es de 6 a 10,  
 50 p es 1,  
 q es de 5 a 40,  
 R<sub>3</sub> es -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-, y  
 X es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

55 6. El envase de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el componente de monómero en emulsión comprende una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados polimerizables y/o el componente de monómero en emulsión comprende monómeros etilénicamente insaturados seleccionados entre (met)acrilatos de metilo, (met)acrilatos de hidroxialquilo y monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos epoxi y combinaciones de los mismos.

60 7. El envase de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que los monómeros etilénicamente insaturados polimerizables están exentos de estireno y/o monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos epoxi.

8. El envase de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la composición de revestimiento está

prácticamente exento de bisfenol A y bisfenol A diglicidil éter (BADGE).

9. El envase de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la composición de revestimiento no libera formaldehído tras el curado.

5 10. El envase de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la composición de revestimiento comprende además

10 (c) un ácido fosforoso; y/o  
(d) una poliolefina polar.

11. El envase de la reivindicación 10 en el que

15 - el ácido fosforoso es ácido fosfórico en donde el ácido fosfórico comprende preferentemente del 0,1 al 1,0 por ciento en peso basado en los sólidos totales de la resina de la composición de revestimiento; y/o  
- la poliolefina polar comprende un copolímero de polietileno de ácido (met)acrílico; y/o la poliolefina polar está presente en la composición en cantidades del 5 al 50 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina en la composición de revestimiento.

20 12. El envase de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que es un bote de metal, preferentemente un bote para alimentos o bebidas.

25 13. El envase de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la composición de revestimiento está aplicada como capa de acabado sobre una capa base de la misma composición o de una composición diferente.

14. Un método que comprende:

30 (a) aplicar una composición de revestimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-11 a un sustrato antes o después de la conformación del sustrato en un envase; y  
(b) calentar el sustrato revestido a una temperatura y durante un tiempo suficiente para curar la composición de revestimiento.

15. El método de la reivindicación 14 en el que el envase es un bote metálico, preferentemente un bote para alimentos o bebidas.