

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 952 691**

(51) Int. Cl.:

B65D 85/72 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)
C09D 4/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2019 PCT/US2019/017097**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2019 WO19157211**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2019 E 19711178 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2023 EP 3749591**

(54) Título: Composiciones de recubrimiento de autocurado

(30) Prioridad:

07.02.2018 US 201815891061

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.11.2023

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BAO, HANZHEN;
MOUSSA, YOUSSEF y
FIX, KATLYN M.

(74) Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 952 691 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de recubrimiento de autocurado

5 Campo de la invención

La presente invención de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas se refiere a una composición de recubrimiento de autocurado que comprende un polímero que contiene grupos hidroxilo, grupos ácido carboxílico y grupos de ácido sulfónico y/o ácido fosfórico.

10 Antecedentes de la invención

Una amplia variedad de recubrimientos se ha usado para recubrir las superficies de empaques de alimentos y bebidas. Por ejemplo, las latas de metal se recubren a veces mediante el uso de operaciones de recubrimiento de bobinas o recubrimiento de láminas; es decir, una bobina o una lámina o un plano de un sustrato adecuado, por ejemplo, el acero o el aluminio se recubren con una composición adecuada y se curan. El sustrato recubierto se forma después dentro del cuerpo de la lata o el extremo de la lata. Alternativamente, la composición de recubrimiento puede aplicarse, por ejemplo, mediante pulverización, inmersión y recubrimiento con rodillo, a la lata formada y después curarse. Los recubrimientos para los empaques de alimentos y bebidas deben ser capaces de aplicarse a alta velocidad al sustrato y proporcionar las propiedades necesarias cuando se cura para desempeñar las exigencias del uso final. Por ejemplo, el recubrimiento debe ser seguro para el contacto con los alimentos y tener una adhesión aceptable al sustrato.

25 Los recubrimientos de los empaques de alimentos y bebidas pueden contener agentes de curado externos que son reactivos con los grupos hidroxilo y/o ácido carboxílico en el aglutinante resinoso. El agente de curado puede ser un fenol-formaldehído o una amina tal como la melamina, la benzoguanamina o la urea-formaldehído condensada. Sin embargo, dichos agentes de curado pueden prepararse con formaldehído y/o liberarlo durante la reacción de curado o de reticulación. Se desea minimizar, sino eliminar el formaldehído.

30 Resumen de la invención

35 La presente invención proporciona una composición de recubrimiento de autocurado que comprende un aglutinante polimérico que contiene grupos hidroxilo, grupos ácido carboxílico y grupos ácidos que comprenden grupos de ácido sulfónico y/o grupos de ácido fosfórico.

40 La presente invención proporciona también una composición de recubrimiento de autocurado que comprende un producto de la reacción del látex polimerizado en emulsión de

- a) un componente monomérico etilénicamente insaturado en presencia de
- b) una dispersión acuosa de un polímero al menos parcialmente neutralizado que contiene grupos hidroxilo, grupos ácido carboxílico y grupos ácidos que comprenden grupos de ácido sulfónico y/o grupos de ácido fosfórico.

45 La invención proporciona además un método de recubrimiento de un empaque o una porción del mismo que comprende:

- a) aplicar cualquiera de las composiciones de recubrimiento como se describió anteriormente a al menos una porción del empaque antes y/o después de formar el empaque, y
- b) curar el recubrimiento.

50 La invención proporciona también un empaque que comprende: cualquiera de las composiciones de recubrimiento como se describió anteriormente depositada en al menos una porción del empaque.

55 Descripción detallada

60 El término "disperso en medio acuoso" significa que el polímero puede mezclarse en un medio acuoso para formar una mezcla estable; es decir, la mezcla no se separa en capas inmiscibles dentro de una hora después de mezclarse cuando se deja reposar a temperatura ambiente (23 °C).

65 El término "medio acuoso" significa agua o una mezcla de agua y solvente orgánico.

El término "látex" significa un polímero que se polimeriza mediante técnicas de polimerización de emulsiones iniciadas por radicales libres en medio acuoso. El polímero está en forma de partículas y disperso en un medio acuoso.

El término "superficie de contacto con alimentos" se refiere a la superficie de un empaque, como la superficie interna de un empaque de alimentos o bebidas, que está en contacto con un producto de alimento o bebida o está destinado a estarlo. A manera de ejemplo, una superficie interior de un sustrato de metal de un empaque de alimentos o bebidas, o una porción del mismo como el extremo de una lata o el cuerpo de una lata, es una superficie de contacto con alimentos, incluso si la superficie de metal interior está recubierta con una composición de recubrimiento.

El término "alimento" incluye sólidos como los vegetales y las bebidas como la cerveza y las bebidas suaves.

5 10 El término "composición de recubrimiento de autocurado" significa una composición de recubrimiento que contiene un aglutinante polimérico que se cura, mediante el curado térmico en ausencia de un agente de curado añadido por separado. Por ejemplo, un agente de curado que se hace con un producto de formaldehído y/o que genera formaldehído al curarse puede omitirse de los presentes recubrimientos.

15 15 Los términos "reticulante" o "agente de curado" se refieren a una molécula capaz de formar un enlace covalente entre dos o más residuos, por ejemplo, dos residuos que están presentes en dos moléculas poliméricas diferentes o entre dos regiones diferentes del mismo polímero.

20 20 El término "curado" significa que el recubrimiento puede soportar al menos 5 frotamientos dobles de metil etil cetona (MEK) antes de eliminar el recubrimiento del sustrato.

25 25 El término "temperatura de transición vítreo" ("Tg") para los polímeros de vinilo y (met)acrílicos es un valor teórico que es la temperatura de transición vítreo calculada por el método de Fox en base a la composición monomérica de la carga de monómeros de acuerdo con T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 (1956) y J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook 3^{ra} edición, John Wiley, Nueva York, 1989.

30 30 El término "sobre", cuando se usa en el contexto de un recubrimiento que se aplica sobre una superficie o un sustrato, incluye tanto los recubrimientos aplicados directamente como indirectamente a la superficie o al sustrato. Por lo tanto, por ejemplo, un recubrimiento que se aplica a una capa de imprimación que recubre un sustrato constituye un recubrimiento que se aplica sobre el sustrato.

35 35 A menos que se indique de otra forma, el término "polímero" incluye tanto a los homopolímeros y los copolímeros (por ejemplo, los polímeros de dos o más monómeros diferentes) y los oligómeros. La resina se usa indistintamente con el polímero.

40 40 Los monómeros y los polímeros acrílicos y metacrílicos se designan como monómeros y polímeros (met)acrílicos.

45 45 Los pesos moleculares se basan en un promedio en número o en un promedio en peso, como se indica, y se determinan mediante cromatografía de permeación en gel mediante el uso de patrones de poliestireno.

50 50 Como se usa en la presente descripción, a menos que se especifique expresamente de cualquier otra manera, todos los números, tales como aquellos que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes pueden leerse como si estuvieran precedidos por la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece expresamente. Además, cualquier intervalo numérico enumerado en la presente descripción pretende incluir todos los subintervalos incluidos en los mismos. El singular abarca el plural y viceversa. Como se usa en la presente descripción, "un", "uno", "el", "al menos uno", y "uno o más" puede usarse indistintamente. Así, por ejemplo, una composición de recubrimiento que comprende "un" polímero, "un" monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo de ácido sulfónico, "un" monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo de ácido fosfórico, "un" monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo ácido carboxílico, "un" monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo hidroxilo, "un" componente monomérico etilénicamente insaturado y similares pueden interpretarse en el sentido de que la composición de recubrimiento incluye "uno o más" de cualquiera de estos elementos.

55 55 Además, en la presente descripción, las menciones de los intervalos numéricos por puntos finales incluyen todos los números incluidos dentro de ese intervalo (por ejemplo, 1 a 5 incluye 1; 1,5; 2; 2,75; 3; 3,80; 4; 5; etc.). Además, la descripción de un intervalo incluye la descripción de todos los subintervalos que se incluyen dentro del intervalo más amplio (por ejemplo, 1 a 5 describe 1 a 4; 1,5 a 4,5; 4 a 5; etc.).

60 60 Las expresiones "núcleo" y "cubierta" se usan en la presente descripción en base a la teoría de que, al formar las partículas de látex, la primera etapa de polimerización da como resultado la formación de un polimérico surfactante, también llamado jabón, que se localiza en la región exterior o la cubierta de la partícula final, y la segunda etapa de polimerización da como resultado la formación de un núcleo en el interior de la cubierta. Para los propósitos de esta descripción, la porción del polímero denominada "cubierta" pretende indicar lo que se polimeriza primero.

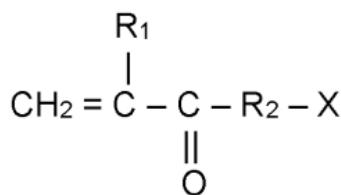
65 65 La presente invención está dirigida a una composición de recubrimiento de autocurado que comprende un polímero que contiene grupos hidroxilo, grupos ácido carboxílico y grupos ácidos que comprenden grupos de ácido sulfónico y/o grupos de ácido fosfórico. La composición de recubrimiento de autocurado acuosa de la invención es típicamente

una composición que comprende un polímero de látex polimerizado en emulsión como el aglutinante formador de película de la composición. En consecuencia, la presente invención se dirige además a una composición de recubrimiento de autocurado que comprende un producto de reacción del látex polimerizado en emulsión de (a) un componente monomérico etilénicamente insaturado en presencia de (b) una dispersión acuosa de un polímero parcialmente neutralizado que contiene al menos grupos hidroxilo, grupos ácido carboxílico y grupos ácidos que comprenden grupos de ácido sulfónico y/o grupos de ácido fosfórico. La presente invención se describe en la presente descripción en términos de un recubrimiento que comprende un látex, pero la invención no está sólo limitada y cualquier polímero que comprende grupos hidroxilo, grupos ácido carboxílico y grupos de ácido sulfónico y/o grupos de ácido fosfórico está dentro del alcance de la presente invención. Dichos polímeros pueden ser preparados por cualquier medio conocido en la técnica. Dichos polímeros pueden ser polímeros en solución, polímeros de injerto y similares.

Los componentes monoméricos usados en la formación del polímero, como en la primera etapa de la polimerización para producir el surfactante polimérico o jabón que formará la cubierta de las partículas de látex, pueden ser monómeros etilénicamente insaturados seleccionados para rendir un polímero que tenga grupos hidroxilo, grupos ácido carboxílico y grupos ácidos que comprenden grupos de ácido sulfónico y/o grupos de ácido fosfórico. Los monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos hidroxilo son típicamente un (met)acrilato hidroxifuncional tal como el hidroxietil (met)acrilato, el hidroxipropil (met)acrilato, el 2-hidroxibutil (met)acrilato y el 4-hidroxibutil (met)acrilato. El monómero que contiene grupo hidroxi puede usarse en cualquier cantidad adecuada en base a las necesidades del usuario, y en el caso de la formación del látex puede estar presente en la primera etapa de la mezcla de monómeros en cantidades de al menos 5, tal como al menos 20, tal como, al menos 30, tal como de 5 a 50, tal como de 20 a 50 por ciento en peso, en base al peso de los monómeros usados en la primera etapa de la polimerización.

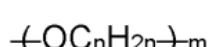
Los monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos ácido carboxílico pueden ser los ácidos (met)acrílicos como el ácido acrílico y el ácido metacrílico. Los monómeros con funcionalidad de ácido carboxílico son reactivos con los monómeros con funcionalidad hidroxilo para formar la reacción de autocurado y, cuando se neutralizan al menos parcialmente con la base, ayudan a dispersar el jabón polimérico en el medio acuoso y a estabilizar las partículas de látex en el medio acuoso. Los monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad de ácido carboxílico pueden usarse en cualquier cantidad adecuada en base a las necesidades del usuario, y en el caso de la formación del látex puede estar presente en la primera etapa de la mezcla de los monómeros en cantidades de al menos 5, como más de 12, como de 5 a 30, como más de 12 a 30 por ciento en peso, en base al peso de los monómeros usados en la primera etapa de la polimerización. La relación molar de los grupos ácido carboxílico a los grupos hidroxilo puede ser de 0,5 a 1,5:1.

Además de los monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos hidroxilo y grupos ácido carboxílico, se usan monómeros etilénicamente insaturados que comprenden grupos de ácido sulfónico y/o monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos de ácido fosfórico. Ejemplos de tales monómeros incluye (met)acrilato de 2-sulfoetilo, ácido 1-acrilamida-1-propano sulfónico, ácido 2-acrilamida-2-metilpropano sulfónico, ácido vinilsulfónico y monómeros de la estructura:



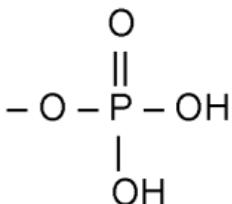
50 donde R_1 representa hidrógeno o metilo; R_2 representa un grupo oxialquíleno y X representa un grupo de ácido fosfórico.

Específicamente, R_2 puede tener la estructura siguiente:



donde n es un número entero de 2 a 4, y m es de 1 a 40, como $n = 2$ y $m = 1$ a 8.

60 X puede tener la estructura siguiente:



10 Los ejemplos de dichos monómeros son el fosfato de hidroxietil metacrilato y sus monómeros disponibles comercialmente de Rhodia como el SIPOMER PAM-100, el SIPOMER PAM-200 y el SIPOMER PAM-300. Para el PAM-100, R_1 = metilo, $n = 2$ y $m = 7$.

15 Estos monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos ácidos pueden catalizar la reacción de los monómeros con funcionalidad hidroxilo y funcionalidad de ácido carboxílico y posiblemente una reacción de esterificación entre la funcionalidad del hidroxilo y la funcionalidad del éster como la asociada con los (met)acrilatos de alquilo que se mencionan más abajo y que da como resultado la reacción de autocurado. Estos monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos ácidos pueden usarse en cualquier cantidad adecuada en base a las necesidades del usuario, y en el caso de la formación del látex pueden estar presentes en cantidades de al menos 0,3, como al menos 1, como al menos 3, como de 0,3 a 5, como de 1 a 5 por ciento en peso, en base al peso de los monómeros usados en la primera etapa de la polimerización.

20 Además del grupo hidroxilo, el grupo ácido carboxílico y los otros monómeros que contienen grupos ácidos usados en la formación del polímero, como en la primera etapa de la polimerización, la mezcla de monómeros puede incluir otros monómeros tales como los (met)acrilatos de alquilo, como el metil, el etil, el propil y el butil (met)acrilato. Los monómeros multifuncionales de (met)acrilato pueden usarse también si se desean copolímeros de injerto, tales como el metacrilato de alilo. Estos monómeros de (met)acrilato pueden usarse en cualquier cantidad adecuada en función de las necesidades del usuario, y en el caso de la formación del látex pueden estar presentes en la primera etapa de la mezcla de monómeros en cantidades de 0,5 al 40 por ciento en peso de la mezcla de monómeros usados en la primera etapa de la polimerización.

25 En la formación del polímero opcionalmente, como en la primera etapa de la mezcla de los monómeros, hay uno o más monómeros incluidos no-(met)acrilatos que tienen insaturación alfa-beta etilénica. Los ejemplos incluyen al estireno, el metilestireno, los ésteres de vinilo, los acrilatos de etilo, los metil metacrilatos, y la acrilamida. Estos monómeros no-(met)acrilatos opcionales pueden usarse en cualquier cantidad adecuada en base a las necesidades del usuario, y en el caso de la formación del látex pueden estar presentes en la primera etapa de la mezcla de los monómeros en cantidades al menos del 10 por ciento en peso de la mezcla de los monómeros usados en la primera etapa de la polimerización.

30 40 De acuerdo con la presente invención, las composiciones del polímero, el látex y/o el recubrimiento pueden excluir o estar sustancialmente libres de uno o más de los monómeros del estireno, el acrilato de etilo, el metil metacrilato, la acrilamida y/o el cloruro de vinilo; en este contexto, "sustancialmente libre" significa que estos monómeros no se usan intencionalmente en la polimerización del polímero o en la formación de la composición de recubrimiento y, por lo tanto, están presentes, en todo caso, en una cantidad del 1 % en peso o menos, en base al porcentaje total en peso de los monómeros.

45 50 Como indicó anteriormente, el polímero formado en la primera etapa de la polimerización puede neutralizarse con una base, al menos parcialmente, para formar el surfactante polimérico. Los compuestos que pueden usarse incluyen bases orgánicas y bases inorgánicas. Los ejemplos de bases que pueden usarse para la neutralización incluyen el amoniaco, el hidróxido de amonio, la metiletanolamina y la dimetiletanolamina. Los expertos en la técnica pueden determinar fácilmente la medida mínima en que los grupos ácidos pueden neutralizarse para proporcionar estabilidad al látex para una composición particular. El surfactante polimérico se neutraliza típicamente, del 20 a 80 por ciento del total del equivalente teórico de neutralización.

55 60 Además de funcionar como un surfactante polimérico o un jabón, el polímero preparado en la primera etapa de la polimerización puede usarse como un aglutinante resinoso de autocurado en una composición de recubrimiento. Cuando se usa de esta manera, puede estar en forma de dispersión acuosa o en forma de solución o dispersión en un solvente orgánico.

65 60 El componente monomérico etilénicamente insaturado usado en la segunda etapa de la polimerización para formar el núcleo de las partículas de látex puede seleccionarse de una amplia variedad de monómeros etilénicamente insaturados, incluidos los monómeros etilénicamente insaturados discutidos anteriormente en relación con la primera etapa, como el (met)acrilato de alquilo y los hidroxialquil (met)acrilatos. Los monómeros de (met)acrilato de alquilo están presentes típicamente en cantidades del 50 al 100 por ciento en peso en base al peso de la mezcla de monómeros usado en la segunda etapa de la polimerización. Los monómeros insaturados no (met)acrilatos pueden incluirse en la segunda etapa de la polimerización como se describió anteriormente en relación con la primera etapa.

Los monómeros no (met)acrilatos, en la segunda etapa están presentes típicamente en cantidades de menos del 10 por ciento en peso en base al peso de la mezcla de monómeros usada en la segunda etapa de la polimerización o en el núcleo.

5 En la mezcla de monómeros usada en la segunda etapa de la polimerización opcionalmente, se puede incluir un monómero etilénicamente insaturado con funcionalidad epólica tal como el glicidil (met)acrilato. Cuando está presente, el monómero con funcionalidad epólica está presente en cantidades de al menos cinco (5), como del 5 al 30 por ciento en peso en base al peso de la mezcla de monómeros usados en la segunda etapa de la polimerización o en el núcleo.

10 La polimerización de los monómeros en la primera etapa de la polimerización se realiza típicamente mediante técnicas de polimerización en solución orgánica en presencia de un iniciador de radicales libres. El peso molecular del surfactante polimérico es típicamente de 2000 a 10 000 en base un promedio numérico.

15 Las proporciones relativas de los polímeros del núcleo y la cubierta pueden variar. Típicamente, un polímero de látex de acuerdo con la presente invención puede incluir del 20 al 50 por ciento en peso del polímero de la cubierta y del 50 al 80 por ciento del polímero del núcleo. El porcentaje se basa en el peso total de los monómeros usados en la cubierta y en el núcleo. El núcleo puede constituir la porción principal.

20 Con respecto a las condiciones de la segunda etapa de la polimerización en emulsión, el componente monomérico etilénicamente insaturado puede polimerizarse en medio acuoso con un iniciador de radicales libres soluble en agua en presencia del jabón polimérico.

25 La temperatura de polimerización puede ser de 50 a 150 °C. El pH del medio acuoso se puede mantener a un pH de 5 a 12.

30 El iniciador de radicales libres puede ser uno o más peróxidos solubles en agua que se sabe que actúan como iniciadores de radicales libres. Los ejemplos incluyen peróxido de hidrógeno e hidroperóxido de t-butilo. También pueden emplearse sistemas iniciadores redox bien conocidos en la técnica (por ejemplo, el hidroperóxido de t-butilo, el ácido eritórbico y los complejos ferrosos). También pueden usarse iniciadores de persulfato como el persulfato de amonio o el persulfato de potasio.

35 La segunda etapa de la reacción de polimerización del componente monomérico etilénicamente insaturado en presencia de la dispersión acuosa del surfactante polimérico puede realizarse como una operación en lotes, intermitente o continua.

40 Por ejemplo, el reactor puede cargarse con una cantidad apropiada de agua, surfactante polimérico, e iniciador de radicales libres. El reactor se calienta entonces a la temperatura de iniciación de los radicales libres y luego se carga con el componente monomérico etilénicamente insaturado. El agua, el iniciador, el surfactante polimérico y alguna porción del componente monomérico etilénicamente insaturado pueden cargarse inicialmente en el recipiente. También puede haber algún solvente presente miscible con el agua. Después de que esta carga inicial se deja reaccionar durante un período de tiempo a la temperatura de polimerización, el componente monomérico etilénicamente insaturado restante se adiciona de forma incremental, variando la velocidad de adición en dependencia de la temperatura de polimerización, el iniciador particular que se emplee y del tipo y la cantidad de monómeros que se polimericen. Después de que se haya cargado todo el componente del monómero, se lleva a cabo un calentamiento final para completar la polimerización. Luego se enfriá el reactor y se recupera el látex. La composición de recubrimiento de la presente invención también puede incluir otros polímeros opcionales que no afectan negativamente la composición de recubrimiento o una composición de recubrimiento curada resultante de la misma. Pueden incluirse uno o más polímeros opcionales en una cantidad suficiente para servir a un propósito previsto, pero no en una cantidad tal que afecte negativamente la composición de recubrimiento o una composición de recubrimiento curada resultante de la misma.

45 Dichos polímeros opcionales incluyen, por ejemplo, los poliésteres y los poliéteres. Dichos materiales poliméricos o monómeros adicionales pueden ser reactivos o no reactivos con otros componentes de la composición (por ejemplo, el polímero con funcionalidad ácida). Si se desea, se pueden incorporar polímeros reactivos en las composiciones de la presente invención para proporcionar funcionalidad adicional para diversos fines, incluida la reticulación. Los ejemplos de dichos polímeros reactivos incluyen, por ejemplo, los poliésteres y/o los poliéteres con funcionalidad hidroxilo.

50 La composición de recubrimiento de la presente invención puede incluir, además, otros ingredientes opcionales que no afectan negativamente a la composición de recubrimiento o a la composición de recubrimiento curado resultante de la misma. Estos ingredientes opcionales se incluyen típicamente 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 aún más la propiedad funcional particular de la composición de recubrimiento o de la composición de recubrimiento curado resultante de la misma.

55

60

65

Dichos ingredientes opcionales incluyen, por ejemplo, los colorantes, los pigmentos, las tintas, los diluyentes, los rellenos, los lubricantes, los agentes anticorrosivos, los agentes de control de flujo, los agentes tixotrópicos, los agentes dispersantes, los antioxidantes, los promotores de adhesión, los estabilizadores de luz, los surfactantes y las mezclas de los mismos. Cada ingrediente opcional se incluye en una cantidad suficiente para el propósito previsto, pero no en una cantidad tal que afecte negativamente a la composición de recubrimiento o a la composición de recubrimiento curado resultante de la misma.

5 Las composiciones pueden estar sustancialmente libres, pueden estar esencialmente libres y/o pueden estar completamente libres de bisfenol A y sus derivados o los residuos del mismo, que incluyen al bisfenol A ("BPA") y al diglicidil éter de bisfenol A ("BADGE"). Dichas composiciones se denominan a veces "BPA no intencional" porque el BPA, que incluye a sus derivados o a los residuos del mismo, no se adicionan intencionalmente, pero pueden estar presentes en cantidades traza debido a las impurezas o la contaminación inevitable del medio ambiente. Las composiciones pueden estar además sustancialmente libres y pueden estar esencialmente libres y/o pueden estar completamente libres de bisfenol F ("BPF") y sus derivados o los residuos del mismo, que incluyen al bisfenol F y al diglicidil éter de bisfenol F ("BFDGE"). El término "sustancialmente libre" como se usa en este contexto, significa que las composiciones contienen menos de 1000 partes por millón (ppm), "esencialmente libre" significa menos de 100 ppm y "completamente libre" significa menos de 20 partes por billón (ppb) de cualquiera de los compuestos, los derivados o los residuos de los mismos mencionados anteriormente.

10 15 Las composiciones pueden estar sustancialmente libres, pueden estar esencialmente libres y/o pueden estar completamente libres de formaldehído. El término "sustancialmente libre" tal como se usa en este contexto, significa que las composiciones contienen y/o liberan en la cura, menos de 1000 partes por millón (ppm), "esencialmente libre" significa menos de 100 ppm y "completamente libre" significa menos de 100 partes por billón (ppb) de compuestos de formaldehído, sus derivados o los residuos del mismo.

20 25 Además, las composiciones de la presente invención pueden estar sustancialmente libres, pueden estar esencialmente libres y/o pueden estar completamente libres de formaldehído. El término "sustancialmente libre" tal como se usa en este contexto, significa que las composiciones contienen y/o liberan en la cura, menos de 1000 partes por millón (ppm), "esencialmente libre" significa menos de 100 ppm y "completamente libre" significa menos de 100 partes por billón (ppb) de compuestos de formaldehído, sus derivados o los residuos del mismo.

30 35 40 Las presentes composiciones pueden aplicarse a cualquier sustrato conocido en la técnica, por ejemplo, los sustratos de automoción, los sustratos marinos, los sustratos industriales, los sustratos de empaque, la madera, los pisos y los muebles de madera, las prendas de vestir, los electrónicos, que incluye los soportes y las placas de los circuitos, que incluye los electrónicos de consumo, como las carcchas para computadoras, las computadoras portátiles, los teléfonos inteligentes, las tabletas, los televisores, los equipos de juegos, los equipos informáticos, los accesorios de computadoras, los reproductores de MP3 y similares, el vidrio y las transparencias, los equipos deportivos, que incluye las pelotas de golf, y similares. Estos sustratos pueden ser, por ejemplo, metálicos o no metálicos. Los sustratos metálicos incluyen el estaño, el acero, el acero estañado, el acero cromado pasivado, el acero galvanizado, el aluminio y la hoja de aluminio. La lámina de metal como se usa en la presente descripción se refiere a una lámina de metal plana y una lámina de metal enrollada, que se enrolla, se desenrolla para el recubrimiento y después se enrolla de nuevo para enviarla a un fabricante. Los sustratos no metálicos incluyen el polimérico, el plástico, el poliéster, la poliolefina, la poliamida, el celulósico, el poliestireno, el poliacrílico, el polí(alfaftalato de etileno), el polipropileno, el polietileno, el nylon, el EVOH, el ácido poliláctico, y otros sustratos poliméricos "verdes", el poli(etilentereftalato) ("PET"), el policarbonato, el policarbonato acrilobutadieno estireno ("PC/ABS"), la poliamida, la madera, la chapa, el compuesto de madera, el tablero de partícula, la fibra de densidad media, el cemento, la piedra, el vidrio, el papel, el cartón, los textiles, el cuero sintético y natural, y similares. El sustrato puede ser uno que ya se ha tratado de alguna manera, tal como para impartir efectos visuales y/o efecto de color.

45 50 55 60 La composición comprende, además, un colorante, tal como una capa base pigmentada usada junto con un barniz, o como una monocapa pigmentada. Tales capas de recubrimiento se usan en diversas industrias para impartir un acabado decorativo y/o protector. Por ejemplo, dicho recubrimiento o sistema de recubrimiento puede aplicarse a un vehículo. "Vehículo" se usa en la presente descripción en su sentido más amplio e incluye todo tipo de vehículos, tales como, pero sin limitación, a automóviles, camiones, autobuses, furgonetas, carritos de golf, motocicletas, bicicletas, vagones de ferrocarril, botes, barcos, aviones, helicópteros, y similares. Se apreciará que la porción del vehículo que está recubierta de acuerdo con la presente invención puede variar en dependencia de por qué es usado el recubrimiento. Por ejemplo, pueden aplicarse imprimadores anti-chip a algunas de las porciones del vehículo. Cuando se usa como una capa base o una monocapa de color, los recubrimientos presentes se aplicarán típicamente a aquellas porciones del vehículo que son visibles, tales como el techo, el capó, las puertas, la tapa del maletero y similares de un automóvil, pero pueden aplicarse, además, a otras áreas tal como el interior del maletero, el interior de la puerta y similares, especialmente cuando las composiciones se formulan como selladores o adhesivos; por ejemplo, las composiciones pueden formularse para tener una viscosidad de manera que proporcionen una amortiguación del sonido y/o de la vibración de un vehículo. Las presentes composiciones también pueden aplicarse a aquellas porciones del vehículo que están en contacto con el conductor y/o los pasajeros, tales como el volante, el tablero, la palanca de cambios, los controles, el mango de la puerta y similares. Las capas transparentes se aplicarán típicamente al exterior de un vehículo.

65 Las composiciones de la presente invención son adecuadas particularmente para usar como recubrimiento de empaques. La aplicación de diversos pretratamientos y recubrimientos de empaque está bien establecida. Tales tratamientos y/o recubrimientos, por ejemplo, pueden usarse en el caso de las latas de metal, en donde el tratamiento y/o recubrimiento se usa para retardar o inhibir la corrosión, proporcionar un recubrimiento decorativo,

proporcionar facilidad de manejo durante el proceso de fabricación, y similares. Los recubrimientos pueden aplicarse al interior de tales latas para evitar que el contenido entre en contacto con el metal del empaque. El contacto entre el metal y el alimento o bebida, por ejemplo, puede conducir a la corrosión del empaque metálico, que después puede contaminar el alimento o la bebida. Esto es particularmente cierto cuando los contenidos de la lata son de naturaleza ácida. Los recubrimientos aplicados al interior de las latas de metal también ayudan a evitar la corrosión en el espacio superior de las latas, que es el área entre la línea de llenado del producto y la tapa de la lata; la corrosión en el espacio superior es particularmente problemática con productos alimenticios que tienen un alto contenido de sal. Los recubrimientos pueden aplicarse también al exterior de las latas de metal. Ciertos recubrimientos de la presente invención son particularmente aplicables para usar con el material de metal enrollado, tal como el material de metal enrollado del que se fabrican los bordes de las latas ("material del borde de la lata"), y se fabrican tapas y los cierres de los bordes ("material de tapa/cierre"). Dado que los recubrimientos diseñados para usar en el material del extremo de la lata y el material de la tapa/cierre se aplican típicamente antes de cortar y estampar la pieza en el material de metal enrollado, estos son típicamente flexibles y extensibles. Por ejemplo, dicho material se recubre típicamente por ambos lados. Posteriormente, el material de metal recubierto se perfora. Para los extremos de la lata, el metal se ranura para la abertura "pop-top" y el anillo "pop-top" se une con un pasador que se fabrica por separado. El extremo se une al cuerpo de la lata mediante un proceso de laminación de los bordes. Se realiza un procedimiento similar para los extremos de la lata de "apertura fácil". Para abrir fácilmente los extremos de la lata, una ranura sustancialmente alrededor del perímetro de la tapa permite una abertura o retirada fácil de la tapa de la lata, típicamente por medio de una lengüeta de tiro. Para las tapas y los cierres, el material de tapa/cierre típicamente está recubierto, tal como por un recubrimiento con rodillos, y la tapa o cierre estampado fuera del material; sin embargo, es posible recubrir la tapa/cierre después de su formación. Los recubrimientos para las latas sometidas a requisitos de temperatura y/o presión relativamente estrictos también deben ser resistentes al estallido, la corrosión, el rubor y/o las ampollas.

En consecuencia, la presente invención se dirige a un empaque recubierto, al menos en parte, con cualquiera de las composiciones de recubrimiento descritas anteriormente. Un "empaque" es cualquier cosa usada para contener otro artículo, particularmente para el envío desde un punto de fabricación a un consumidor, y para su posterior almacenamiento por parte de un consumidor. Por lo tanto, un empaque se entenderá como algo que se sella para mantener su contenido libre de deterioro hasta que un consumidor lo abra. El fabricante a menudo identificará el período de tiempo durante el cual el alimento o la bebida estará libre de deterioro, el cual típicamente tiene un intervalo de varios meses a años. Por tanto, el presente "empaque" se distingue de un empaque de almacenamiento o de un recipiente para hornear en el que un consumidor puede preparar y/o almacenar alimentos; un empaque de este tipo solo mantendría la frescura o la integridad del alimento durante un período relativamente corto. "Empaque", como se usa en la presente, significa el empaque completo en sí mismo o cualquier componente del mismo, como un extremo, tapa, tapón, y similares. Por ejemplo, un "empaque" recubierto con cualquiera de las composiciones de recubrimiento descritas en la presente descripción podría incluir una lata de metal en la que solo está recubierto el extremo de la lata o una porción de la misma. Un empaque de acuerdo con la presente invención puede estar fabricado de metal o no metal, por ejemplo, plástico o laminado, y tener cualquier forma. Un ejemplo de empaque adecuado es un tubo laminado. Otro ejemplo de empaque adecuado es la lata de metal. El término "lata de metal" incluye cualquier tipo de lata de metal, empaque o cualquier tipo de receptáculo o porción del mismo que esté sellado por el fabricante de alimentos/bebidas para minimizar o eliminar el deterioro del contenido hasta que el consumidor abra dicho empaque. Un ejemplo de lata de metal es una lata de comida; el término "lata(s) de comida" se usa en la presente descripción para referirse a latas, empaques o cualquier tipo de receptáculo o porción del mismo usado para contener cualquier tipo de comida y/o bebida. "Lata de bebida" también se puede usar para referirse más específicamente a una lata de comida en la que se empaque una bebida. El término "lata(s) de metal" incluye específicamente las latas de alimentos, incluidas las latas de bebidas, y también incluye específicamente los "extremos de lata", incluidos los "extremos abiertos E-Z", que típicamente se sellan a partir de los extremos de las latas y se usan junto con el empaque de alimentos y bebidas. El término "latas de metal" también incluye específicamente los tapones y/o cierres de metal, tales como los tapones de botellas, los tapones superiores de rosca y las tapas de cualquier tamaño, los tapones de orejas, y similares. Las latas de metal también se pueden usar para contener otros artículos, que incluyen, pero no se limitan a, productos para el cuidado personal, repelentes de insectos, pintura en aerosol, y cualquier otro compuesto adecuado para su empaque en una lata de aerosol. Las latas pueden incluir "latas de dos piezas" y "latas de tres piezas", así como también latas de una pieza estiradas y planchadas; estas latas de una pieza a menudo encuentran aplicación con productos en aerosol. Los empaques recubiertos de acuerdo con la presente invención también pueden incluir botellas de plástico, tubos de plástico, empaques laminados y flexibles, tales como los fabricados de PE, PP, PET y similares. Tal empaque podría contener, por ejemplo, alimentos, pasta de dientes, productos para el cuidado personal y similares.

El recubrimiento puede aplicarse al interior y/o al exterior del envase. Por ejemplo, el recubrimiento puede recubrirse con rodillo sobre el metal usado para fabricar una lata de comida de dos piezas, una lata de comida de tres piezas, material de extremo de lata y/o material de la tapa/cierre. El recubrimiento se aplica a una bobina o lámina mediante recubrimiento con rodillos; el recubrimiento se cura después por radiación y los extremos de las latas se estampan y se fabrican en el producto terminado, es decir, los extremos de las latas. El recubrimiento también se podría aplicar como recubrimiento de borde a la parte inferior de la lata; tal aplicación puede ser mediante recubrimiento con rodillo. El recubrimiento del borde funciona para reducir la fricción para un mejor manejo durante la fabricación y/o procesamiento continuo de la lata. El recubrimiento se puede aplicar a la "franja lateral" de una lata de metal, que se

entenderá como la costura formada durante la fabricación de una lata de tres piezas. El recubrimiento también puede aplicarse a las tapas y/o los cierres; tal aplicación puede incluir, por ejemplo, un barniz protector que se aplica antes y/o después de la formación de la tapa/cierre y/o un esmalte pigmentado aplicado posteriormente a la tapa, particularmente aquellas que tienen una costura ranurada en la parte inferior de la tapa. El material de las latas decoradas también puede recubrirse externamente de manera parcial con el recubrimiento descrito en la presente descripción, y el material de las latas recubiertas decoradas es usado para formar varias latas de metal. El recubrimiento se puede aplicar al material de la lata antes de la formación de la lata o parte de lata, o se puede aplicar a la lata o parte de la lata después de la formación.

10 Cualquier material usado para la formación de latas de alimentos puede tratarse de acuerdo con los métodos presentes. Los sustratos particularmente adecuados incluyen acero estañado, acero sin estañio y acero laminado en negro.

15 Por lo tanto, la presente invención se dirige más adelante, a un método de recubrimiento de un empaque que comprende aplicar al menos a una porción del empaque cualquiera de las composiciones de recubrimiento descritas anteriormente, y curar el recubrimiento. Las latas de dos piezas se fabrican mediante el acoplamiento del cuerpo de una lata (típicamente un cuerpo de metal estirado) con un extremo de la lata (típicamente un extremo de metal estirado). Los recubrimientos de la presente invención son adecuados para usar en situaciones de contacto con alimentos y pueden usarse en el interior de dichas latas. Son particularmente adecuados para los recubrimientos líquidos aplicados por pulverización para el interior de las latas de bebidas estiradas y planchadas de dos piezas y los recubrimientos en bobinas para los extremos de las latas de alimentos. La presente invención ofrece además utilidad en otras aplicaciones. Estas aplicaciones adicionales incluyen, pero no se limitan a, recubrimiento de lavado, recubrimiento de láminas y recubrimiento de la costura lateral.

20 25 El recubrimiento por pulverización incluye la introducción de la composición de recubrimiento en el interior de un empaque preformado. Los empaques preformados adecuados típicos para el recubrimiento por pulverización incluyen las latas de comida, los empaques de cerveza y bebidas, y similares. La pulverización puede utilizar una tobera de pulverización capaz de recubrir uniformemente el interior del empaque preformado. El empaque preformado pulverizado se somete al calor después para eliminar los solventes residuales y curar el recubrimiento.

30 Para la pulverización del interior para alimentos, las condiciones de curado implican mantener la temperatura medida en la cúpula de la lata de 350 a 500 °F durante 0,5 a 30 minutos.

35 Un recubrimiento de bobina se describe como el recubrimiento de una bobina continua compuesta por un metal (por ejemplo, acero o aluminio). Una vez recubierta, la bobina de recubrimiento se somete a un ciclo corto de curado térmico, ultravioleta y/o electromagnético, para el endurecimiento del recubrimiento (por ejemplo, secado y curado). Los recubrimientos de la bobina proporcionan sustratos recubiertos de metal (por ejemplo, acero y/o aluminio) que pueden fabricarse dentro de artículos formados, tales como las latas de comida estiradas de 2 piezas, las latas de comida de 3 piezas, los extremos de las latas de comida, las latas estiradas y planchadas y similares.

40 45 50 Un recubrimiento por lavado es descrito comercialmente como el recubrimiento del exterior de dos piezas estiradas y planchadas ("D&I") con una fina capa de un recubrimiento protector. El exterior de estas latas D&I son "lavadas-recubiertas" al pasar las latas D&I de dos piezas preformadas debajo de una cortina de una composición de recubrimiento. Las latas están invertidas, es decir, el extremo abierto de la lata está en la posición "hacia abajo" cuando pasa a través de la cortina. Esta cortina de la composición de recubrimiento adquiere una apariencia "similar a una cascada". Una vez que estas latas pasan debajo de esta cortina de la composición de recubrimiento, el material líquido de recubrimiento recubre eficazmente el exterior de cada lata. El exceso de recubrimiento se elimina mediante el uso de un "cuchillo de aire." Una vez que se aplica la cantidad deseada de recubrimiento al exterior de cada lata, cada lata se pasa a través de un horno de curado térmico, ultravioleta y/o electromagnético para endurecer el recubrimiento (por ejemplo, secar y curar).

55 Un recubrimiento de lámina se describe como el recubrimiento de piezas separadas de una variedad de materiales (por ejemplo, acero o aluminio) que se han precortado previamente en "láminas" cuadradas o rectangulares. Las dimensiones típicas de estas láminas son de un metro cuadrado aproximadamente. Una vez recubiertas, cada lámina se cura. Una vez que se endurecen (por ejemplo, se secan y se curan), las láminas del sustrato recubierto se recogen y se preparan para su posterior fabricación. Los recubrimientos de las láminas proporcionan sustratos de metal recubiertos (por ejemplo, de acero y/o aluminio) que pueden fabricarse con éxito dentro de artículos formados, como las latas de comida estiradas de 2 piezas, las latas de comida de 3 piezas, los extremos de las latas de comida, las latas estiradas y planchadas y similares.

60 65 Un recubrimiento de costura lateral se describe como la aplicación de un recubrimiento sobre el área soldada de las latas de alimentos formadas de tres piezas. Cuando se preparan latas de comida de tres piezas, se forma una pieza rectangular de sustrato recubierto dentro de un cilindro. La formación del cilindro se hace permanente debido a la soldadura de cada lado del rectángulo mediante soldadura térmica. Una vez soldadas, cada lata puede requerir típicamente una capa de recubrimiento, que protege a la "soldadura" expuesta de la posterior corrosión u otros efectos sobre los productos alimenticios contenidos. Los recubrimientos que funcionan en este papel se denominan "tiras de costura lateral". Las tiras de costura lateral típicas se aplican por pulverización y se curan rápidamente

mediante el calor residual de la operación de soldadura, además de un pequeño horno térmico, ultravioleta y/o electromagnético.

Ejemplos

5 Los siguientes ejemplos se ofrecen para ayudar en la comprensión de la invención y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique de otra forma.

10 Ejemplo 1

Látex con 1 por ciento en peso de metacrilato de 2-sulfoetilo (SEMA) en jabón

15 Jabón acrílico "1A" con 1 por ciento en peso de SEMA se hizo de la siguiente manera:

Ingredientes		Partes en peso
	Carga #1	
n-Butanol		370,73
Dimetiletanolamina		11,68
	Carga #2	
Hidroxietil Metacrilato		350,36
Acrilato de n-Butilo		455,47
Ácido Acrílico		175,18
Metacrilato de metilo		175,18
Metacrilato de 2-sulfoetilo		11,68
n-Butanol		49,50
	Carga #3	
Peroctoato de ter-Butilo		23,89
n-Butanol		44,37
	Carga #4	
n-Butanol		28,56
	Carga #5	
Peroctoato de ter-Butilo		2,14
n-Butanol		3,98
	Carga #6	
n-Butanol		2,86
	Carga #7	
Dimetiletanolamina		54,94
	Carga #8	
Agua DI		2219,16

45 Un matraz de cinco litros, de parte inferior redonda y cuatro cuellos, equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo se cargó con la Carga #1. El matraz se calentó gradualmente hasta el reflujo a unos 118 °C. El reflujo se mantuvo durante la polimerización. En un recipiente separado, se preparó una mezcla de la Carga #2 y la Carga #3. A la condición de reflujo de 118 °C, la mezcla de Carga #2/#3 se adicionó al matraz a una velocidad constante durante 4 horas. Cuando se completó, el recipiente de la mezcla de la Carga #2/#3 se enjuagó con la Carga #4 que se adicionó al matraz. El lote se mantuvo bajo reflujo a unos 120 °C durante 10 minutos. A continuación, se añadió la Carga #5 al matraz durante 15 minutos para convertir los monómeros residuales, seguido de un enjuague lineal de la Carga #6. El lote se mantuvo durante 1 hora bajo reflujo. Cuando se completó la reacción, el lote se enfrió hasta <100 °C, cuando se adicionó la Carga #7 durante 5 minutos seguido por la Carga #8. Este lote produjo una dispersión del polímero con 30 % de NV y un número de peso molecular promedio de 5000.

55 El látex acrílico "1B" mediante el uso del jabón acrílico "1A" se fabricó de la siguiente manera:

Ingredientes		Partes en peso
	Carga #1	
Jabón acrílico "1A"		517,5
Agua DI		1305,54
Dimetiletanolamina		5,78
	Carga #2	
Peróxido de hidrógeno 35 % en agua		4,04
Agua DI		24,27
	Carga #3	

5	Metacrilato de glicidilo	30,93
	Acrilato de Etilo	82,48
	Metacrilato de metilo	298,98
	Benzoína	5,45
	Carga #4	
10	Agua DI	13,89
	Carga #5	
	Peróxido de hidrógeno 35 % en agua	1,41
	Agua DI	8,46
	Carga #6	
	Agua DI	1,27

15 Un matraz de cuatro cuellos y fondo redondo de tres litros equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo se cargó con la Carga #1. El matraz se calentó gradualmente a 70 °C. A 70 °C, se añadió la Carga #2 al matraz a una velocidad constante durante 125 minutos, y 5 minutos más tarde se alimentó la Carga #3 durante 2 horas. Cuando se completaron ambas cargas, se adicionó la Carga #4 como enjuague del monómero y el lote se mantuvo a 70 °C. durante 10 minutos. A continuación, se adicionó al matraz el 50 % de la Carga #5 durante 20 minutos para convertir los monómeros residuales, seguido de una contención de 30 minutos. Después de la contención, se adicionó el 50 % restante de la Carga #5 durante 20 minutos, seguido de 1 hora de contención. Luego el lote se calentó a 90 °C. y se mantuvo durante 1 hora para completar la reacción. El látex se enfrió y se filtró con una bolsa de filtro de 1 µm. Este lote produjo un látex con 24,6 % de NV y un tamaño de partícula de 68 nm.

20 25 Ejemplo 2

Látex con 5 por ciento por peso de SEMA en jabón

Jabón acrílico "2A" con 5 por ciento en peso de SEMA se hizo de la siguiente manera:

30	Ingredientes	Partes en peso
		Carga #1
	n-Butanol	251,52
	Dimetiletanolamina	39,62
35		Carga #2
	Hidroxietil Metacrilato	237,70
	Acrilato de n-Butilo	285,24
	Ácido Acrílico	118,85
	Metacrilato de metilo	110,93
40	Metacrilato de 2-sulfoetilo	39,62
	n-Butanol	1,89
		Carga #3
	Peroctoato de ter-Butilo	16,21
	n-Butanol	30,10
45		Carga #4
	n-Butanol	19,37
		Carga #5
	Peroctoato de ter-Butilo	1,45
50	n-Butanol	2,70
		Carga #6
	n-Butanol	1,94
		Carga #7
55	Dimetiletanolamina	9,94
		Carga #8
	Agua DI	1532,91

60 Un matraz de tres litros, de parte inferior redonda y cuatro cuellos, equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo se cargó con la Carga #1. El matraz se calentó gradualmente hasta el reflujo a unos 118 °C. El reflujo se mantuvo durante la polimerización. En un recipiente separado, se preparó una mezcla de la Carga #2 y la Carga #3. A la condición de reflujo de 118 °C, la mezcla de Carga #2/#3 se adicionó al matraz a una velocidad constante durante 4 horas. Cuando se completó, el recipiente de la mezcla de la Carga #2/#3 se enjuagó con la Carga #4 que se adicionó al matraz. El lote se mantuvo bajo reflujo a unos 120 °C. durante 10 minutos. A continuación, se añadió la Carga #5 al matraz durante 15 minutos para convertir los monómeros residuales, seguido de un enjuague lineal de la Carga #6. El lote se mantuvo durante 1 hora bajo reflujo. Cuando se completó la reacción, el lote se enfrió hasta <100 °C, cuando se adicionó la Carga #7 durante 5 minutos

seguido por la Carga #8. Este lote produjo una dispersión del polímero con 30 % de NV y un número de peso molecular promedio de 6000.

El látex acrílico "2B" mediante el uso del jabón acrílico "2A" se hizo de la siguiente manera:

5	Ingredientes	Partes en peso
10	Carga #1	
	Jabón acrílico "2A"	517,5
	Aqua DI	1305,54
15	Dimetiletanolamina	5,78
	Carga #2	
	Peróxido de hidrógeno 35 % en agua	4,04
	Aqua DI	24,27
20	Carga #3	
	Metacrilato de glicidilo	30,93
	Acrilato de Etilo	82,48
	Metacrilato de metilo	298,98
	Benzoína	5,45
25	Carga #4	
	Aqua DI	13,89
	Carga #5	
	Peróxido de hidrógeno 35 % en agua	1,41
	Aqua DI	8,46
	Carga #6	
	Aqua DI	1,27

Un matraz de tres litros, de parte inferior redonda y cuatro cuellos, equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo se cargó con la Carga #1. El matraz se calentó gradualmente a 70 °C. A 70 °C, se adicionó al matraz la Carga #2 a una velocidad constante durante 125 minutos, y 5 minutos después, se alimentó la Carga #3 durante 2 horas. Cuando se completaron ambas cargas, se adicionó la Carga #4 como enjuague del monómero y el lote se mantuvo a 70 °C. durante 10 minutos. A continuación, se adicionó al matraz el 50 % de la Carga #5 durante 20 minutos para convertir los monómeros residuales, seguido de una contención de 30 minutos. Despues de la contención, se adicionó el 50 % restante de la Carga #5 durante 20 minutos, seguido de 1 hora de contención. Luego el lote se calentó a 90 °C. y se mantuvo durante 1 hora para completar la reacción. El látex se enfrió y se filtró con una bolsa de filtro de 1 µm. Este lote produjo un látex con 24,6 % de NV y un tamaño de partícula de 70 nm.

Resultados de la prueba para el efecto del % SEMA

Se prepararon dos recubrimientos dibujando muestras de látex "1B" y "2B" sobre el sustrato del cuerpo de una lata de aluminio para bebidas con un peso de película de 3 msi (miligramos por pulgada cuadrada). Los recubrimientos se hornearon durante 3 minutos a 380 °F. tal cual, sin reticulante externo. Los recubrimientos se evaluaron como se muestra más abajo en la Tabla.

Ejemplo	% en peso de SEMA		Frotamientos dobles con MEK	Joy al 1 %		Ácido acético al 3 %	
	En sólidos de jabón	En sólidos de látex		Opacidad	Adhesión	Opacidad	Adhesión
1B	1 %	0,27	10	8	100	7	100
2B	5 %	1,35	18	8	100	2	50

Métodos de prueba

En los Ejemplos se utilizaron los siguientes métodos de prueba.

Frotamientos dobles con MEK: El número de frotamientos dobles (posterior y anterior) a mano con un paño saturado de metil etilceltona para eliminar el recubrimiento del sustrato.

Resistencia a la opacidad: La resistencia a la opacidad mide la capacidad de un recubrimiento para resistir el ataque de varias soluciones de prueba. Cuando la película recubierta absorbe la solución de prueba, esta generalmente se vuelve turbia o se ve blanca. La opacidad se mide visualmente mediante el uso de una escala de 0-10 donde una calificación de "10" indica que no hay opacidad y una calificación de "0" indica un blanqueamiento completo de la película. La solución de prueba recubre la mitad del panel que se está probando para que pueda compararse la opacidad del panel expuesto con la porción no expuesta.

Adhesión: Se realizan pruebas de adhesión para evaluar si el recubrimiento se adhiere al sustrato. La prueba de

adhesión se realiza de acuerdo con el ASTM D3359 - Método de Prueba B, mediante el uso de cinta Scotch 610, disponible de la Compañía 3M de Saint Paul, Minn. La adhesión se clasifica generalmente en una escala de 0-100 donde una calificación de "100" indica que no hay fallos de adhesión y una calificación de "0" indica que no hay adhesión.

5 Prueba del detergente Joy: La prueba "Joy" está diseñada para medir la resistencia de un recubrimiento a una solución de detergente Joy caliente a 180 °F. (82 °C.). La solución se prepara mezclando 30 gramos del líquido Lavaplatos Ultra Joy (producto de Procter & Gamble) en 3000 gramos de agua desionizada. Las tiras recubiertas se sumergen dentro de la solución de Joy a 180 °F. (82 °C.) durante 10 minutos. A continuación, las tiras se enjuagan y se enfrian en agua desionizada, se secan e inmediatamente se clasifican para la opacidad como se describió previamente.

10 15 Prueba del ácido acético: La prueba del "ácido acético" está diseñada para medir la resistencia de un recubrimiento a una solución de ácido acético al 3 % en ebullición. La solución se prepara mezclando 90 gramos de Ácido Acético glacial (producto de Fisher Scientific) en 3000 gramos de agua desionizada. Las tiras recubiertas se sumergen dentro de la solución de ácido acético en ebullición durante 30 minutos. A continuación, las tiras se enjuagan y se enfrian en agua desionizada, se secan e inmediatamente se clasifican por la opacidad y la adhesión como se describió previamente y se evalúan visualmente a simple vista por la formación de microampollas.

20 Como se muestra en la Tabla anterior, cuando se aumentó el porcentaje en peso de SEMA en el jabón, se observó un aumento dramático de los frotamientos dobles de MEK, aunque el recubrimiento perdió un 50 % de adhesión y tuvo una opacidad de 2 después de la prueba del ácido acético al 3 %.

Ejemplo 3

25 Jabón de Látex con un número Ácido de 120 (NA)

El jabón acrílico "3A" con un número ácido de 120 se hizo de la siguiente manera:

30	Ingredientes	Partes en peso
	Carga #1	
	n-Butanol	370,73
	Dimetiletanolamina	11,68
35	Carga #2	
	Hidroxietil Metacrilato	350,36
	Acrilato de n-Butilo	116,79
	Ácido Acrílico	175,18
	Metacrilato de metilo	513,86
40	Metacrilato de 2-sulfoetilo	11,68
	n-Butanol	40,79
	Carga #3	
	Peroctoato de ter-Butilo	29,99
	n-Butanol	55,70
45	Carga #4	
	n-Butanol	28,56
	Carga #5	
	Peroctoato de ter-Butilo	2,14
	n-Butanol	3,98
50	Carga #6	
	n-Butanol	2,86
	Carga #7	
	Dimetiletanolamina	54,94
55	Carga #8	
	Agua DI	2230,78

60 Un matraz de cinco litros, de parte inferior redonda y cuatro cuellos, equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo se cargó con la Carga #1. El matraz se calentó gradualmente hasta el reflujo a unos 118 °C. El reflujo se mantuvo durante la polimerización. En un recipiente separado, se preparó una mezcla de la Carga #2 y la Carga #3. A la condición de reflujo de 118 °C, la mezcla de Carga #2/#3 se adicionó al matraz a una velocidad constante durante 4 horas. Cuando se completó, el recipiente de la mezcla de la Carga #2/#3 se enjuagó con la Carga #4 que se adicionó al matraz. El lote se mantuvo bajo reflujo a unos 120 °C. durante 10 minutos. A continuación, se añadió la Carga #5 al matraz durante 15 minutos para convertir los monómeros residuales, seguido de un enjuague lineal de la Carga #6. El lote se mantuvo durante 1 hora bajo reflujo. Cuando se completó la reacción, el lote se enfrió hasta <100 °C, cuando se adicionó la Carga #7 durante 5 minutos seguido por la Carga #8. Este lote produjo una dispersión del polímero con 29,7 % de NV y un número de peso

molecular promedio de 6000.

El látex acrílico "3B" mediante el uso del jabón acrílico "3A" se hizo de la siguiente manera:

5	Ingredientes	Partes en peso
	Carga #1	
10	Jabón Acrílico "3A"	900,00
	Aqua DI	2280,55
15	Carga #2	
	Peróxido de hidrógeno 35 % en agua	7,04
	Aqua DI	42,19
20	Carga #3	
	Metacrilato de glicidilo	53,74
	Acrilato de Etilo	304,86
	Metacrilato de metilo	358,60
	Benzoína	9,49
25	Carga #4	
	Aqua DI	24,16
30	Carga #5	
	Peróxido de hidrógeno 35 % en agua	2,45
	Aqua DI	14,72
35	Carga #6	
	Aqua DI	2,21

Un matraz de cuatro cuellos y fondo redondo de cinco litros equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo se cargó con la Carga #1. El matraz se calentó gradualmente a 70 °C. A 70°C, se añadió la Carga #2 al matraz a una velocidad constante durante 125 minutos, y 5 minutos más tarde se alimentó la Carga #3 durante 2 horas. Cuando se completaron ambas cargas, se adicionó la Carga #4 como enjuague del monómero y el lote se mantuvo a 70 °C. durante 10 minutos. A continuación, se adicionó al matraz el 50 % de la Carga #5 durante 20 minutos para convertir los monómeros residuales, seguido de una contención de 30 minutos. Después de la contención, se adicionó el 50 % restante de la Carga #5 durante 20 minutos, seguido de 1 hora de contención. Luego el lote se calentó a 90 °C. y se mantuvo durante 1 hora para completar la reacción. El látex se enfrió y se filtró con una bolsa de filtro de 1 µm. Este lote produjo un látex con un 25 % de NV y un tamaño de partícula de 75 nm.

Ejemplo 4

Jabón de Látex con 190 NA

El jabón acrílico "4A" con un número ácido de 190 se hizo de la siguiente manera:

45	Ingredientes	Partes en peso
	Carga #1	
50	n-Butanol	250,24
	Dimetiletanolamina	7,88
55	Carga #2	
	Hidroxietil Metacrilato	236,49
	Metacrilato de n-Butilo	197,08
	Ácido Acrílico	189,19
60	Metacrilato de metilo	157,66
	Metacrilato de 2-sulfoetilo	7,88
	n-Butanol	27,53
65	Carga #3	
	Peroctoato de ter-Butilo	20,25
	n-Butanol	37,60
	Carga #4	
	n-Butanol	19,28
	Carga #5	
	Peroctoato de ter-Butilo	1,45
	n-Butanol	2,68
	Carga #6	
	n-Butanol	1,93
	Carga #7	
	Dimetiletanolamina	39,65
	Carga #8	

Agua DI		1503,21
---------	--	---------

5 Un matraz de tres litros, de parte inferior redonda y cuatro cuellos, equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo se cargó con la Carga #1. El matraz se calentó gradualmente hasta el reflujo a unos 118 °C. El reflujo se mantuvo durante la polimerización. En un recipiente separado, se preparó una mezcla de la Carga #2 y la Carga #3. A la condición de reflujo de 118 °C, la mezcla de Carga #2/#3 se adicionó al matraz a una velocidad constante durante 4 horas. Cuando se completó, el recipiente de la mezcla de la Carga #2/#3 se enjuagó con la Carga #4 que se adicionó al matraz. El lote se mantuvo bajo reflujo a unos 120 °C. durante 10 minutos. A continuación, se añadió la Carga #5 al matraz durante 15 minutos para convertir los monómeros residuales, seguido de un enjuague lineal de la Carga #6. El lote se mantuvo durante 1 hora bajo reflujo. Cuando se completó la reacción, el lote se enfrió hasta <100 °C, cuando se adicionó la Carga #7 durante 5 minutos seguido por la Carga #8. Este lote produjo una dispersión del polímero con 30 % de NV y un número de peso molecular promedio de 5500.

10 15 El látex acrílico "4B" mediante el uso del jabón acrílico "4A" se hizo de la siguiente manera:

Ingredientes		Partes en peso
	Carga #1	
Jabón Acrílico "4A"		270,00
Agua DI		684,16
	Carga #2	
Peróxido de hidrógeno 35 % en agua		2,11
Agua DI		12,66
	Carga #3	
Metacrilato de glicidilo		16,14
Acrilato de Etilo		91,44
Metacrilato de metilo		107,58
Benzoína		2,85
	Carga #4	
Agua DI		7,25
	Carga #5	
Peróxido de hidrógeno 35 % en agua		0,74
Agua DI		4,41
	Carga #6	
Agua DI		0,66

20 25 30 35 40 45 Un matraz de tres litros, de parte inferior redonda y cuatro cuellos, equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo se cargó con la Carga #1. El matraz se calentó gradualmente a 70 °C. A 70 °C, se adicionó al matraz la Carga #2 a una velocidad constante durante 125 minutos, y 5 minutos después, se alimentó la Carga #3 durante 2 horas. Cuando se completaron ambas cargas, se adicionó la Carga #4 como enjuague del monómero y el lote se mantuvo a 70 °C. durante 10 minutos. A continuación, se adicionó al matraz el 50 % de la Carga #5 durante 20 minutos para convertir los monómeros residuales, seguido de una contención de 30 minutos. Después de la contención, se adicionó el 50 % restante de la Carga #5 durante 20 minutos, seguido de 1 hora de contención. Luego el lote se calentó a 90 °C. y se mantuvo durante 1 hora para completar la reacción. El látex se enfrió y se filtró con una bolsa de filtro de 1 µm. Este lote produjo un látex con un 25 % de NV y un tamaño de partícula de 79 nm.

50 Resultados de la Prueba del Efecto del Número Ácido

55 60 65 Se prepararon dos recubrimientos dibujando muestras de látex "3B" y "4B" sobre el sustrato del cuerpo de una lata de aluminio para bebidas con un peso de película de 3 msi (miligramos por pulgada cuadrada). Los recubrimientos se hornearon durante 3 minutos a 380 °F. tal cual, sin reticulante externo. Los recubrimientos se evaluaron para determinar los frotamientos dobles de MEK, la pasteurización de Joy y la resistencia al ácido acético.

Ejemplo de Látex	% en peso del Ácido Acrílico		Frotamientos dobles con MEK	Joy al 1 %		Ácido acético al 3 %		
	En sólidos de jabón	En sólidos de látex		Opacidad	Adhesión	Opacidad	Adhesión	Microburbujas
3B	15 %	4,05	7	7	100	7	100	Sí
4B	24 %	6,48	9	7	100	7	100	No

Como se muestra en la Tabla anterior, cuando el porcentaje en peso del ácido acrílico en el jabón se incrementa del 15 % al 24 %, la microburbuja desaparece después de la prueba del ácido acético al 3 %.

Ejemplo 5

Látex sin Hidroxietil Metacrilato (HEMA) en el Jabón

5 El jabón acrílico "5A" sin HEMA se fabricó de la siguiente manera:

Ingredientes		Partes en peso
	Carga #1	
n-Butanol		251,52
Dimetiletanolamina		7,92
	Carga #2	
Acrilato de Etilo		71,31
Acrilato de n-Butilo		79,23
Ácido Acrílico		118,85
Metacrilato de metilo		515,02
Metacrilato de 2-sulfoetilo		7,92
n-Butanol		33,59
	Carga #3	
Peroctoato de ter-Butilo		16,21
n-Butanol		30,10
	Carga #4	
n-Butanol		19,37
	Carga #5	
Peroctoato de ter-Butilo		1,45
n-Butanol		2,70
	Carga #6	
n-Butanol		1,94
	Carga #7	
Dimetiletanolamina		37,27
	Carga #8	
Agua DI		1505,58

35 Un matraz de tres litros, de parte inferior redonda y cuatro cuellos, equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo se cargó con la Carga #1. El matraz se calentó gradualmente hasta el reflujo a unos 118 °C. El reflujo se mantuvo durante la polimerización. En un recipiente separado, se preparó una mezcla de la Carga #2 y la Carga #3. A la condición de reflujo de 118 °C, la mezcla de Carga #2/#3 se adicionó al matraz a una velocidad constante durante 4 horas. Cuando se completó, el recipiente de la mezcla de la Carga #2/#3 se enjuagó con la Carga #4 que se adicionó al matraz. El lote se mantuvo bajo reflujo a unos 120 °C. 40 durante 10 minutos. A continuación, se añadió la Carga #5 al matraz durante 15 minutos para convertir los monómeros residuales, seguido de un enjuague lineal de la Carga #6. El lote se mantuvo durante 1 hora bajo reflujo. Cuando se completó la reacción, el lote se enfrió hasta <100 °C, cuando se adicionó la Carga #7 durante 5 minutos seguido por la Carga #8. Este lote produjo una dispersión del polímero con 30,35 % de NV y un número de peso molecular promedio de 6300.

45 El látex acrílico "5B" mediante el uso del jabón acrílico "5A" se hizo de la siguiente manera:

Ingredientes		Partes en peso
	Carga #1	
Jabón Acrílico "5A"		450,00
Agua DI		1131,49
Dimetiletanolamina		8,79
	Carga #2	
Peróxido de hidrógeno 35 % en agua		3,51
Agua DI		21,10
	Carga #3	
Metacrilato de glicidilo		26,89
Acrilato de Etilo		35,86
Metacrilato de metilo		188,26
Hidroxietil Metacrilato		107,58
Benzoína		4,74
	Carga #4	
Agua DI		12,08
	Carga #5	
Peróxido de hidrógeno 35 % en agua		1,23

Agua DI		7,36
	Carga #6	
Agua DI		1,11

5 Un matraz de tres litros, de parte inferior redonda y cuatro cuellos, equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo se cargó con la Carga #1. El matraz se calentó gradualmente a 70 °C. A 70 °C, se adicionó al matraz la Carga #2 a una velocidad constante durante 125 minutos, y 5 minutos después, se alimentó la Carga #3 durante 2 horas. Cuando se completaron ambas cargas, se adicionó la Carga #4 como enjuague del monómero y el lote se mantuvo a 70 °C. durante 10 minutos. A continuación, se adicionó al matraz el 50 % de la Carga #5 durante 20 minutos para convertir los monómeros residuales, seguido de una contención de 30 minutos. Después de la contención, se adicionó el 50 % restante de la Carga #5 durante 20 minutos, seguido de 1 hora de contención. Luego el lote se calentó a 90 °C. y se mantuvo durante 1 hora para completar la reacción. El látex se enfrió y se filtró con una bolsa de filtro de 1 µm. Este lote produjo un látex con 24,85 % de NV y un tamaño de partícula de 79 nm.

15 Ejemplo 6

Látex con HEMA tanto en el jabón como en el látex

20 El látex acrílico "3C" mediante el uso del jabón acrílico "3A" se hizo de la siguiente manera:

Ingredientes		Partes en peso
	Carga #1	
Jabón Acrílico "3A"		450,00
Agua DI		1140,27
	Carga #2	
Peróxido de hidrógeno 35 % en agua		3,51
Agua DI		21,10
	Carga #3	
Metacrilato de glicidilo		26,89
Acrilato de Etilo		148,82
Metacrilato de metilo		155,99
Hidroxietil Metacrilato		26,89
Benzoína		4,74
	Carga #4	
Agua DI		12,08
	Carga #5	
Peróxido de hidrógeno 35 % en agua		1,23
Agua DI		7,36
	Carga #6	
Agua DI		1,11

45 Un matraz de tres litros, de parte inferior redonda y cuatro cuellos, equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo se cargó con la Carga #1. El matraz se calentó gradualmente a 70 °C. A 70 °C, se adicionó al matraz la Carga #2 a una velocidad constante durante 125 minutos, y 5 minutos después, se alimentó la Carga #3 durante 2 horas. Cuando se completaron ambas cargas, se adicionó la Carga #4 como enjuague del monómero y el lote se mantuvo a 70 °C. durante 10 minutos. A continuación, se adicionó al matraz el 50 % de la Carga #5 durante 20 minutos para convertir los monómeros residuales, seguido de una contención de 30 minutos. Después de la contención, se adicionó el 50 % restante de la Carga #5 durante 20 minutos, seguido de 1 hora de contención. Luego el lote se calentó a 90 °C. y se mantuvo durante 1 hora para completar la reacción. El látex se enfrió y se filtró con una bolsa de filtro de 1 µm. Este lote produjo un látex con un 25 % de NV y un tamaño de partícula de 74 nm.

55 Resultados de la Prueba del Efecto del Nivel de Hidroxilo

60 Se prepararon tres recubrimientos dibujando muestras de látex "3B", "3C" y "5B" sobre el sustrato del cuerpo de una lata de aluminio para bebidas con un peso de película de 3 msi (miligramos por pulgada cuadrada). Los recubrimientos se hornearon durante 3 minutos a 380 °F. tal cual, sin reticulante externo. Los recubrimientos se evaluaron para determinar los frotamientos dobles de MEK, la pasteurización de Joy y la resistencia al ácido acético.

Ejemplo	% en peso de HEMA			Frotamientos dobles con MEK	Joy al 1 %		Ácido acético al 3 %		
	En sólidos de jabón	En núcleo de látex	En sólidos de látex		Opacidad	Adhesión	Opacidad	Adhesión	Microburbujas
3B	30 %	0 %	8,1	7	7	100	7	100	Sí
3C	30 %	7,5 %	13,58	7	7	100	3	50	Sí

5B	0 %	30 %	21,9	2	N/A	0	N/A	0	N/A
----	-----	------	------	---	-----	---	-----	---	-----

Como se puede ver en la Tabla anterior, el 7,5 % adicional de HEMA en el núcleo de látex del recubrimiento "3C" comparado con el "3B" resultó en una peor resistencia al ácido acético. Cuando se eliminó el HEMA totalmente del jabón de látex, como se muestra en el recubrimiento "5B", se produjo una delaminación total tanto en la prueba de Joy al 1 % como la del ácido acético al 3 %.

Ejemplo 7

10 Látex con Metacrilato de Glicidilo al 15 % (GMA)

El látex acrílico "4C" mediante el uso del jabón acrílico "4A" se hizo de la siguiente manera:

Ingrediente	Partes en peso
Carga #1	
Jabón Acrílico "4A"	270,00
Aqua DI	684,16
Carga #2	
Peróxido de hidrógeno 35 % en agua	2,11
Aqua DI	12,66
Carga #3	
Metacrilato de glicidilo	32,27
Acílico de Etilo	86,06
Metacrilato de metilo	96,82
Benzoína	2,85
Carga #4	
Aqua DI	7,25
Carga #5	
Peróxido de hidrógeno 35 % en agua	0,74
Aqua DI	4,41
Carga #6	
Aqua DI	0,66

35 Un matraz de tres litros, de parte inferior redonda y cuatro cuellos, equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo se cargó con la Carga #1. El matraz se calentó gradualmente a 70 °C. A 70 °C, se adicionó al matraz la Carga #2 a una velocidad constante durante 125 minutos, y 5 minutos después, se alimentó la Carga #3 durante 2 horas. Cuando se completaron ambas cargas, se adicionó la Carga #4 como enjuague del monómero y el lote se mantuvo a 70 °C. durante 10 minutos. A continuación, se adicionó al matraz el 50 % de la Carga #5 durante 20 minutos para convertir los monómeros residuales, seguido de una contención de 30 minutos. Despues de la contención, se adicionó el 50 % restante de la Carga #5 durante 20 minutos, seguido de 1 hora de contención. Luego el lote se calentó a 90 °C. y se mantuvo durante 1 hora para completar la reacción. El látex se enfrió y se filtró con una bolsa de filtro de 1 µm. Este lote produjo un látex con un 25 % de NV y un tamaño de partícula de 77 nm.

45 Resultados de la Prueba del efecto de GMA

50 Se prepararon dos recubrimientos dibujando muestras del látex "4B" y "4C" sobre el sustrato del cuerpo de una lata de aluminio para bebidas con un peso de película de 3 msi (miligramos por pulgada cuadrada). Los recubrimientos se hornearon durante 3 minutos a 380 °F. tal cual, sin reticulante externo. Los recubrimientos se evaluaron para determinar los frotamientos dobles de MEK, la pasteurización de Joy y la resistencia al ácido acético.

Ejemplo	% en peso de GMA		Frotamientos dobles con MEK	Joy al 1 %		Ácido acético al 3 %		
	En núcleo de látex	En sólidos de látex		Opacidad	Adhesión	Opacidad	Adhesión	Microburbujas
4B	7,5 %	5,48 %	9	7	100	7	100	No
4C	15 %	10,95 %	18	8	100	7	100	No

60 Como se muestra en la Tabla anterior, el aumento del nivel de GMA del 7,5 % al 15 % en el látex mejoró significativamente la respuesta de curación, como se refleja en el aumento de los frotamientos dobles de MEK.

Ejemplo 8

65 Látex con mayor temperatura de transición vítrea (Tg) en el núcleo del látex

El látex acrílico "4D" mediante el uso del jabón acrílico "4A" se hizo de la siguiente manera:

Ingredientes		Partes en peso
	Carga #1	
Jabón Acrílico "4A"		270,00
Aqua DI		684,16
	Carga #2	
Peróxido de hidrógeno 35 % en agua		2,11
Aqua DI		12,66
	Carga #3	
Metacrilato de glicidilo		16,14
Acrilato de Etilo		43,03
Metacrilato de metilo		155,99
Benzoína		2,85
	Carga #4	
Aqua DI		7,25
	Carga #5	
Peróxido de hidrógeno 35 % en agua		0,74
Aqua DI		4,41
	Carga #6	
Aqua DI		0,66

Un matraz de tres litros, de parte inferior redonda y cuatro cuellos, equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo se cargó con la Carga #1. El matraz se calentó gradualmente a 70 °C. A 70 °C, se adicionó al matraz la Carga #2 a una velocidad constante durante 125 minutos, y 5 minutos después, se alimentó la Carga #3 durante 2 horas. Cuando se completaron ambas cargas, se adicionó la Carga #4 como enjuague del monómero y el lote se mantuvo a 70 °C. durante 10 minutos. A continuación, se adicionó al matraz el 50 % de la Carga #5 durante 20 minutos para convertir los monómeros residuales, seguido de una contención de 30 minutos. Despues de la contención, se adicionó el 50 % restante de la Carga #5 durante 20 minutos, seguido de 1 hora de contención. Luego el lote se calentó a 90 °C. y se mantuvo durante 1 hora para completar la reacción. El látex se enfrió y se filtró con una bolsa de filtro de 1 µm. Este lote produjo un látex con un 25 % de NV y un tamaño de partícula de 79 nm.

35 Resultados de la prueba del efecto de Tg

Se prepararon dos recubrimientos dibujando muestras de látex "4B" y "4D" sobre el sustrato del cuerpo de una lata de aluminio para bebidas con un peso de película de 3 msi (miligramos por pulgada cuadrada). Los recubrimientos se hornearon durante 3 minutos a 380 °F. tal cual, sin reticulante externo. Los recubrimientos se evaluaron para determinar los frotamientos dobles de MEK, la pasteurización de Joy y la resistencia al ácido acético.

Ejemplo	Tg (°C.)			Frotamientos dobles con MEK	Joy al 1 %		Ácido acético al 3 %		
	Jabón	Núcleo de látex	Látex		Opacidad	Adhesión	Opacidad	Adhesión	Microburbujas
4B	64	34	42	9	7	100	7	100	No
4D	64	66	65	17	7	100	7	100	No

Como se muestra en la Tabla anterior, el aumento de la Tg del núcleo del látex de 34 °C. a 66 °C. y del polímero de látex de 42° a 65 °C resultó en el aumento de los frotamientos dobles de MEK significativamente de 9 a 17.

Ejemplos 9-10

55 Composición del recubrimiento de autocurado que contiene Copolímero de injerto (Met)acrílico

Se descubrió que las composiciones de recubrimiento basadas en copolímeros (met) acrílicos injertados que contienen grupos funcionales hidroxilo y ácido carboxílico son capaces de autocurarse en condiciones de alta temperatura y largo tiempo de horneado (tal como la lata de botella (lata de metal con forma de botella de cuello alargado) en condiciones de horneado, 475 F 3 minutos). Se probaron dos acrílicos injertados que contienen SEMA (1 % en peso de SEMA en base al peso de los monómeros acrílicos (netos)) para observar el impacto del contenido de hidroxietil acrilato (HEA) en la curación y la flexibilidad.

Ejemplo 9: HEA al 15 %

	Ingredientes	Partes en peso
5		Carga #1
	2-butoxietanol	116,88
	Isopropanol	72,16
		Carga #2
10	Metacrilato de metilo	208,28
	Acrilato de n-Butilo	67,55
	Hidroxietil Acrilato	93,82
	Metacrilato de Alilo	5,63
	Peroctoato de ter-Butilo	13,60
	Isopropanol	40,91
15		Carga #3
	Dimetiletanolamina	2,04
		Carga #4
20	Ácido Acrílico	91,68
	Metacrilato de Etilo	50,93
	Acrilato de n-Butilo	59,08
	Metacrilato de Sulfoetilo	2,04
	Peroctoato de ter-Butilo	7,39
	2-butoxietanol	9,30
	Isopropanol	39,61
25		Carga #5
	Dimetiletanolamina	32,27
		Carga #6
	Aqua DI	1086,83

30 Un matraz de cinco litros, de parte inferior redonda y cuatro cuellos, equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo se cargó con la Carga #1. El matraz se calentó gradualmente hasta el reflujo a unos 98 °C. El reflujo se mantuvo durante la polimerización. En un recipiente separado, se preparó una mezcla de la Carga #2. A una temperatura de reflujo de 98 °C, se adicionó al matraz la Carga #2 a una velocidad constante durante 2,5 horas. Cuando se completó, el lote se mantuvo bajo reflujo a unos 98 °C durante 30 minutos, y luego se rompió el reflujo para la adición de la Carga #3. La Carga #3 se adicionó al matraz y luego se restableció el reflujo en 10 minutos. En un recipiente separado, se preparó una mezcla de la Carga #4. A continuación, se adicionó al matraz la Carga #4 a una velocidad constante durante 2 horas, mientras que el reflujo se mantuvo a unos 98 °C. Cuando se completó, el lote se mantuvo durante 1 hora bajo reflujo. Despues de completar la reacción, el lote se enfrió hasta <100 °C, cuando se adicionó la Carga #5 durante 5 minutos seguido de la Carga #6. Este lote produjo una dispersión del polímero con un 29,32 % de NV. El polímero tenía un peso molecular promedio en número de 5300 y una Tg de 30 °C.

Ejemplo 10: HEA al 5 %

	Ingredientes	Partes en peso
45		Carga #1
	2-butoxietanol	116,88
	Isopropanol	72,16
		Carga #2
50	Metacrilato de metilo	230,80
	Acrilato de n-Butilo	108,83
	Hidroxietil Acrilato	30,02
	Metacrilato de Alilo	5,63
	Peroctoato de ter-Butilo	13,60
55	Isopropanol	40,91
		Carga #3
	Dimetiletanolamina	2,04
		Carga #4
60	Ácido Acrílico	91,68
	Metacrilato de metilo	42,78
	Acrilato de n-Butilo	67,23
	Metacrilato de Sulfoetilo	2,04
65	Peroctoato de ter-Butilo	7,39

2-butoxietanol	9,30
Isopropanol	39,61
Carga #5	
Dimetiletanolamina	32,27
Carga #6	
Agua DI	1086,83

5 Un matraz de cinco litros, de parte inferior redonda y cuatro cuellos, equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo se cargó con la Carga #1. El matraz se calentó gradualmente hasta el reflujo a unos 98 °C. El reflujo se mantuvo durante la polimerización. En un recipiente separado, se preparó una mezcla de la Carga #2. A una temperatura de reflujo de 98 °C, se adicionó al matraz la Carga #2 a una velocidad constante durante 2,5 horas. Cuando se completó, el lote se mantuvo bajo reflujo a unos 98 °C durante 30 minutos, y luego se rompió el reflujo para la adición de la Carga #3. La Carga #3 se adicionó al matraz y luego se restableció el reflujo en 10 minutos. En un recipiente separado, se preparó una mezcla de la Carga #4. A continuación, se adicionó al matraz la Carga #4 a una velocidad constante durante 2 horas, mientras que el reflujo se mantuvo a unos 98 °C. Cuando se completó, el lote se mantuvo durante 1 hora bajo reflujo. Despues de completar la reacción, el lote se enfrió hasta <100 °C, cuando se adicionó la Carga #5 durante 5 minutos seguido de la Carga #6. Este lote produjo una dispersión del polímero con 27,15 % de NV y un número de peso molecular promedio de 6600.

20 Resultados de la prueba del recubrimiento

25 Se prepararon dos formulaciones de recubrimiento como se muestra más abajo. Los recubrimientos se dibujaron sobre el sustrato del cuerpo de la lata de aluminio de la botella con un peso de película objetivo de 3 msi (miligramos por pulgada cuadrada). Los recubrimientos se hornearon durante 30 segundos a 475 °F y luego 3 minutos a 475 °F, lo cual es una condición típica para hornear botellas. Los paneles recubiertos se evaluaron por el rendimiento de los frotamientos dobles de MEK y el rendimiento de la réplica (250 °F, 30 minutos). La flexibilidad (retención de la adhesión) se evaluó mediante la fabricación de la copa Erichsen.

30	Código de recubrimiento	Formulación	Peso (g)	% en peso de HEA en base al peso total del monómero	
35	Recubrimiento A	Ejemplo 1 ByK 333 (Aditivo de superficie de silicona de BYK Additives) lubricante Michem 160F (emulsión de cera de Nuchem Inc.) Microspersión 523 (Dispersión acuosa de ceras de polietileno y PTFE de Micro Powders Inc.)	50 0,17 0,417 0,33	50 0,17 0,417 0,33	15,64 %
40	Recubrimiento B	Ejemplo 2 ByK 333 Lubricante Michem 160F Microspersión 523	50 0,17 0,417 0,33	50 0,17 0,417 0,33	5,00 %
45	Código de recubrimiento	Frotamientos dobles con MEK	Réplica de panel plano (250 °F, 30 min)	Opacidad	Adhesión
50	Recubrimiento A	20	8	100	100
	Recubrimiento B	4	8	100	100

55 Prueba de réplica: La prueba de retorta está diseñada para medir la resistencia de un recubrimiento al agua desionizada. Las tiras recubiertas se sumergen dentro del agua desionizada y se colocan en una retorta de vapor durante 30 minutos a 250 °F. (121 °C.). A continuación, las tiras se enfrian en agua desionizada, se secan y se clasifican inmediatamente por la opacidad y la adhesión como se describió anteriormente.

60 Prueba de la copa de Erichsen: En esta prueba, el metal recubierto se formó en una copa dibujada cilíndrica de 2,54 cm (1 pulgada) de diámetro y 3,17 cm (1,25 pulgadas) de alto, mediante el uso de un proceso de dibujo de 2 etapas utilizando el modelo Erichsen 224. En un vaso de precipitados de acero, se sumergieron las copas en una solución tampón de pH 9 (4 g de solución por 100 g de agua DI) y se sometieron a retorta a 250 °F. (121 °C) 110.3 kPa (16 psi) durante 60 minutos. Las copas se clasificaron inmediatamente por la adhesión como se describió anteriormente.

Como se muestra en la tabla anterior, el acrílico es capaz de autocurarse bajo la condición de horneado de la botella. Cuanto más monómero contiene hidroxilo (HEA), mayor es el frotamiento doble de MEK, lo que indica una mayor densidad de reticulación.

5 Ejemplo 11

Solución Acrílica SEMA (3045-45)

10 Se evaluó una solución acrílica a base de agua que contiene SEMA para la aplicación de una capa de lavado para las latas de alimentos de 2 piezas. Se descubrió que el acrílico SEMA puede autocurarse en condiciones de horneado con capa de lavado (2,5 minutos a 400 F y 5 minutos a 400 F) y exhibe las propiedades de rendimiento deseadas.

15 Ejemplo 11.1: Síntesis de la solución acrílica SEMA

	Ingredientes	Partes en peso
	Carga #1	
20	n-Butanol	225,08
	Butil Cellosolve	225,08
	Dimetiletanolamina	10,51
	Carga #2	
25	Hidroxietil Acrilato	315,18
	Acrilato de n-Butilo	105,06
	Ácido Acrílico	157,59
	Metacrilato de metilo	462,26
	Metacrilato de Sulfoetilo	10,51
	Peroctoato de ter-Butilo	29,42
	Carga #3	
30	Dimetiletanolamina	39,43
	Carga #4	
	Agua DI	1119,91

35 Se cargó un matraz de tres litros, de parte inferior redonda y cuatro cuellos equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo con la Carga #1. El matraz se calentó gradualmente hasta el sub-reflujo a unos 100-102 °C. En un recipiente separado, se preparó una mezcla de la Carga #2. A 100-102 °C, se adicionó al matraz la Carga #2 a una velocidad constante durante 4 horas. Cuando se completó, el lote se mantuvo durante 1 hora para completar la etapa de la polimerización. Luego, el lote se enfrió hasta <100 °C para adicionar la Carga #3 y la Carga #4. Este lote produjo una dispersión del polímero con un 40

Ejemplo 11.2: Resultados de la prueba de recubrimiento para la aplicación de la capa de lavado

45 La formulación de recubrimiento se preparó mezclando la resina del Ejemplo 11.1 con la cera Microsuspensión 523 al 3 % y diluida al 30 % de sólidos. Los recubrimientos se dibujaron sobre un sustrato de hojalata con un peso de película objetivo de 1-2 msi (miligramos por pulgada cuadrada) y se hornearon en condiciones de horneado OBO (2,5 minutos a 400 °F) y luego en condiciones de horneado IBO (5 minutos a 400 °F). Los paneles recubiertos se evaluaron para las siguientes pruebas, como se muestra en las tablas más abajo.

50	OBO (2,5' @ 400 °F)	PPG5200-811	Ejemplo 11.1
	Altek	0,055	0,072
	Frotamientos con MEK	5	15
	Rasguño brillante	200 g	800 g
	Adhesión de las perlas	Sin pérdidas	Pérdida severa en los picos de las perlas*
55	Formación de ampollas (Prueba de Leneta)	Severa en todos los canales	Ligeras microampollas sólo en los canales pesados

* La pérdida sólo ocurre en los picos de las perlas pegadas con cinta 610 y no aparece en la muestra sin pegar después del IBO

60	IBO (el panel OBO se horneó de nuevo 5' @ 400 °F)	PPG5200-811	Ejemplo 11.1
	Altek	0,064	0,060
	Frotamientos con MEK	20	125
	Rasguño brillante	300 g	800 g
65	Adhesión de las perlas	Pimienta muy ligera	Sin pérdidas

Retorta a pH 10	Opacidad ligera – sumergido, sin pérdida de la adhesión	Opacidad ligera – sumergido, sin pérdida de la adhesión
Retorta a pH 10,5	Opacidad ligera – sumergido, sin pérdida de la adhesión	Opacidad ligera – sumergido, sin pérdida de la adhesión
Retorta a pH 11	Opacidad moderada – sumergido, salpicado ligero – sumergido y espacio superior	Fallo completo – sumergido, sin pérdida del espacio superior

Adicionalmente, la resina del Ejemplo 11.1 y el control PPG5200-811 se diluyeron hasta un 11,5 % de sólidos (viscosidad de aplicación del cliente), se vertieron sobre las latas recubiertas sin lavar (el exceso se sacudió), se hornearon con OBO y se evaluó el flujo. El control y la muestra tenían el mismo flujo, sin exhibir deshumectación sobre las latas. Las latas se revisaron para determinar la adhesión de las perlas, y no se observó pérdida.

Aunque modalidades particulares de esta invención se han descrito anteriormente para propósitos de ilustración, será evidente para los expertos en la técnica que se pueden hacer numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención como se define en las reivindicaciones anexas matraz y luego reflujo se restableció en 10 minutos. En un recipiente separado, se preparó una mezcla de la Carga #4. A continuación, se adicionó al matraz la Carga #4 a una velocidad constante durante 2 horas, mientras que el reflujo se mantuvo a unos 98 °C. Cuando se completó, el lote se mantuvo durante 1 hora bajo reflujo. Despues de completar la reacción, el lote se enfrió hasta <100 °C, cuando se adicionó la Carga #5 durante 5 minutos seguido de la Carga #6. Este lote produjo una dispersión del polímero con 27,15 % de NV y un número de peso molecular promedio de 6600.

Resultados de la prueba del recubrimiento

Se prepararon dos formulaciones de recubrimiento como se muestra más abajo. Los recubrimientos se dibujaron sobre el sustrato del cuerpo de la lata de aluminio de la botella con un peso de película objetivo de 3 msi (miligramos por pulgada cuadrada). Los recubrimientos se hornearon durante 30 segundos a 475 °F y luego 3 minutos a 475 °F, lo cual es una condición típica para hornear botellas. Los paneles recubiertos se evaluaron por el rendimiento de los frotamientos dobles de MEK y el rendimiento de la réplica (250 °F, 30 minutos). La flexibilidad (retención de la adhesión) se evaluó mediante la fabricación de la copa Erichsen.

Código de recubrimiento	Formulación	Peso (g)	% en peso de HEA en base al peso total del monómero
Recubrimiento A	Ejemplo 1 ByK 333 (Aditivo de superficie de silicona de BYK Additives) lubricante Michem 160F (emulsión de cera de Nuchem Inc.) Micropersión 523 (Dispersión acuosa de ceras de polietileno y PTFE de Micro Powders Inc.)	50 0,17 0,417 0,33	15,64 %
Recubrimiento B	Ejemplo 2 ByK 333 Lubricante Michem 160F Micropersión 523	50 0,17 0,417 0,33	5,00 %
Código de recubrimiento	Frotamientos dobles con MEK	Réplica de panel plano (250 °F, 30 min)	Copa Erichsen
Recubrimiento A	20	8	100
Recubrimiento B	4	8	100

Prueba de réplica: La prueba de retorta está diseñada para medir la resistencia de un recubrimiento al agua desionizada. Las tiras recubiertas se sumergen dentro del agua desionizada y se colocan en una retorta de vapor durante 30 minutos a 250 °F. (121 °C.). A continuación, las tiras se enfrian en agua desionizada, se secan y se clasifican inmediatamente por la opacidad y la adhesión como se describió anteriormente.

Prueba de la copa de Erichsen: En esta prueba, el metal recubierto se formó en una copa dibujada cilíndrica de 2,54 cm (1 pulgada) de diámetro y 3,17 cm (1,25 pulgadas) de alto, mediante el uso de un proceso de dibujo de 2 etapas utilizando el modelo Erichsen 224. En un vaso de precipitados de acero, se sumergieron las copas en una solución tampón de pH 9 (4 g de solución por 100 g de agua DI) y se sometieron a retorta a 250 °F. (121 °C)

110,3 kPa (16 psi) durante 60 minutos. Las copas se clasificaron inmediatamente por la adhesión como se describió anteriormente.

5 Como se muestra en la tabla anterior, el acrílico es capaz de autocurarse bajo la condición de horneado de la botella. Cuanto más monómero contiene hidroxilo (HEA), mayor es el frotamiento doble de MEK, lo que indica una mayor densidad de reticulación.

Ejemplo 11

10 Solución Acrílica SEMA (3045-45)

15 Se evaluó una solución acrílica a base de agua que contiene SEMA para la aplicación de una capa de lavado para las latas de alimentos de 2 piezas. Se descubrió que el acrílico SEMA puede autocurarse en condiciones de horneado con capa de lavado (2,5 minutos a 400 F y 5 minutos a 400 F) y exhibe las propiedades de rendimiento deseadas.

Ejemplo 11.1: Síntesis de la solución acrílica SEMA

20	Ingredientes	Partes en peso
	Carga #1	
	n-Butanol	225,08
	Butil Cellosolve	225,08
	Dimetiletanolamina	10,51
25	Carga #2	
	Hidroxietil Acrílato	315,18
	Acrilato de n-Butilo	105,06
	Ácido Acrílico	157,59
	Metacrilato de metilo	462,26
30	Metacrilato de Sulfoetilo	10,51
	Peroctoato de ter-Butilo	29,42
35	Carga #3	
	Dimetiletanolamina	39,43
35	Carga #4	
	Agua DI	1119,91

40 Se cargó un matraz de tres litros, de parte inferior redonda y cuatro cuellos equipado con un agitador, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo con la Carga #1. El matraz se calentó gradualmente hasta el sub-reflujo a unos 100-102 °C. En un recipiente separado, se preparó una mezcla de la Carga #2. A 100-102 °C, se adicionó al matraz la Carga #2 a una velocidad constante durante 4 horas. Cuando se completó, el lote se mantuvo durante 1 hora para completar la etapa de la polimerización. Luego, el lote se enfrió hasta <100 °C para adicionar la Carga #3 y la Carga #4. Este lote produjo una dispersión del polímero con un 38,92 % de NV, una viscosidad Brookfield de 3200 centipoise y un número de peso molecular promedio de 9200.

45 Ejemplo 11.2: Resultados de la prueba de recubrimiento para la aplicación de la capa de lavado

50 La formulación de recubrimiento se preparó mezclando la resina del Ejemplo 11.1 con la cera Microsuspensión 523 al 3 % y diluida al 30 % de sólidos. Los recubrimientos se aplicaron sobre un sustrato de hojalata con un peso de película objetivo de 1-2 msi (miligramos por pulgada cuadrada) y se hornearon en condiciones de horneado OBO (2,5 minutos a 400 °F) y luego en condiciones de horneado IBO (5 minutos a 400 °F). Los paneles recubiertos se evaluaron para las siguientes pruebas, como se muestra en las tablas más abajo.

OBO (2,5' @ 400 °F)	PPG5200-811	Ejemplo 11.1
Altek	0,055	0,072
Frotamientos con MEK	5	15
Rasguño brillante	200 g	800 g
Adhesión de las perlas	Sin pérdidas	Pérdida severa en los picos de las perlas*
Formación de ampollas (Prueba de Leneta)	Severa en todos los canales	Ligeras microampollas sólo en los canales pesados

60 * La pérdida sólo ocurre en los picos de las perlas pegadas con cinta 610 y no aparece en la muestra sin pegar después del IBO

IBO (el panel OBO se horneó de nuevo 5' @ 400 °F)	PPG5200-811	Ejemplo 11.1
Altek	0,064	0,060
Frotamientos con MEK	20	125
Rasguño brillante	300 g	800 g
Adhesión de las perlas	Pimienta muy ligera	Sin pérdidas
Retorta a pH 10	Opacidad ligera – sumergido, sin pérdida de la adhesión	Opacidad ligera – sumergido, sin pérdida de la adhesión
Retorta a pH 10,5	Opacidad ligera – sumergido, sin pérdida de la adhesión	Opacidad ligera – sumergido, sin pérdida de la adhesión
Retorta a pH 11	Opacidad moderada – sumergido, salpicado ligero – sumergido y espacio superior	Fallo completo – sumergido, sin pérdida del espacio superior

15 Adicionalmente, la resina del Ejemplo 11.1 y el control PPG5200-811 se diluyeron hasta un 11,5 % de sólidos (viscosidad de aplicación del cliente), se vertieron sobre las latas recubiertas sin lavar (el exceso se sacudió), se hornearon con OBO y se evaluó el flujo. El control y la muestra tenían el mismo flujo, sin exhibir deshumectación sobre las latas. Las latas se revisaron para determinar la adhesión de las perlas, y no se observó pérdida.

20 Aunque las modalidades particulares de esta invención se han descrito anteriormente con fines ilustrativos, será evidente para los expertos en la técnica que se pueden hacer numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento de autocurado que comprende un polímero que contiene grupos hidroxilo, grupos ácido carboxílico y grupos ácidos que comprenden grupos de ácido sulfónico y/o grupos de ácido fosfórico.
2. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero se prepara a partir de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende (i) un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos de ácido sulfónico y/o un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos de ácido fosfórico; (ii) un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido carboxílico y (iii) un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos hidroxilo.
3. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en la que (i) está presente en una cantidad de al menos 0,3 por ciento en peso en base al peso de la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados; y/o (ii) está presente en una cantidad de al menos cinco por ciento en peso en base al peso de la mezcla de los monómeros etilénicamente insaturados; y/o (iii) está presente en una cantidad de al menos cinco por ciento en peso en base al peso de la mezcla de los monómeros etilénicamente insaturados.
4. La composición de recubrimiento cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que la relación molar de los grupos ácido carboxílico a los grupos hidroxilo es de 0,5 a 1,5:1.
5. Una composición de recubrimiento de autocurado que comprende un producto de reacción de látex polimerizado en emulsión de
 - (a) un componente monomérico etilénicamente insaturado en presencia de
 - (b) una dispersión acuosa de un polímero al menos parcialmente neutralizado que contiene grupos hidroxilo, grupos ácido carboxílico y grupos ácidos que comprenden grupos de ácido sulfónico y/o grupos de ácido fosfórico.
6. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 5 en la que (b) se prepara a partir de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende (i) un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos de ácido sulfónico y/o un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos de ácido fosfórico; (ii) un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido carboxílico y (iii) un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos hidroxilo.
7. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 6 en la que (i) está presente en una cantidad de al menos 1 por ciento en peso en base al peso de los monómeros etilénicamente insaturados en (b); y/o (ii) está presente en una cantidad de al menos 5 por ciento en peso de los monómeros etilénicamente insaturados en (b); y/o (iii) está presente en una cantidad de al menos 5 por ciento en peso en base al peso de los monómeros etilénicamente insaturados en (b).
8. La composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 en la que el componente monomérico etilénicamente insaturado de (a) comprende un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos epoxi.
9. La composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en la que el producto de reacción tiene una Tg de al menos 25 °C, calculada por el método de Fox en base a la composición de monómeros de la carga de monómeros.
10. Un método de recubrimiento de un empaque que comprende:
 - (A) aplicar la composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores a al menos una porción de un empaque antes y/o después de formar el empaque, y
 - (B) curar la composición de recubrimiento.
11. El método de la reivindicación 10, en donde la aplicación de la composición de recubrimiento al empaque comprende aplicar la composición a un sustrato de metal en forma de una bobina o lámina plana, curar el polímero de látex polimerizado en emulsión y formar el sustrato en una lata de metal o porción de la misma, preferentemente en un extremo de la lata o un cuerpo de la lata.
12. El método de la reivindicación 10 u 11 en donde el sustrato de metal comprende acero o aluminio.
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde aplicar la composición a un sustrato metálico

comprende aplicar la composición al sustrato de metal después de que el sustrato de metal se haya formado en una lata de metal o porción de la misma; y/o en el que después de aplicar la composición al sustrato de metal, la composición se cura por calentamiento del sustrato recubierto a una temperatura de 177 °C a 260 °C (350 a 500 °F) durante 0,5 a 10 minutos.

5 14. Un empaque que comprende:
 la composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 depositada en al menos una porción del empaque.

10 15. La composición de recubrimiento, método o empaque de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de recubrimiento está sustancialmente libre de bisfenol A, es decir, contiene bisfenol A en una cantidad de menos de 1000 partes por millón; y/o
15 en donde la composición de recubrimiento está sustancialmente libre de formaldehído, es decir, contiene y/o libera al curarse, formaldehído en una cantidad de menos de 1000 partes por millón; y/o
 en donde la composición de recubrimiento está sustancialmente libre de estireno, es decir, el estireno no se usa intencionalmente en la polimerización del polímero o en la formación de la composición de recubrimiento y está presente, si es que está presente, en una cantidad de 1 % en peso o menos, en base al % en peso total de los monómeros.

20