



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 488 391**

⑮ Int. Cl.:

C09D 151/08	(2006.01)	C09D 151/00	(2006.01)
B65D 17/00	(2006.01)	C09D 4/06	(2006.01)
B05D 5/00	(2006.01)		
B65B 3/04	(2006.01)		
C08F 2/22	(2006.01)		
C08F 265/00	(2006.01)		
C08F 283/00	(2006.01)		
C08F 291/00	(2006.01)		
B65D 25/14	(2006.01)		
C09D 133/10	(2006.01)		

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA TRAS OPOSICIÓN

T5

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2005 E 11169891 (6)**

⑯ Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **19.09.2018 EP 2420542**

⑮ Título: **Artículo y método de recubrimiento**

⑯ Prioridad:

20.10.2004 US 620639 P

⑯ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
08.11.2018

⑮ Titular/es:

**SWIMC LLC (100.0%)
101 West Prospect Avenue
Cleveland, Ohio 44115, US**

⑯ Inventor/es:

**O'BRIAN, ROBERT M.;
RARDON, DANIEL E.;
SPYNSA, RACHAEL ANN;
BARTLEY, III., GEORGE K. y
EVANS, RICHARD H.**

⑯ Agente/Representante:

ILLESCAS TABOADA, Manuel

DESCRIPCIÓN

Artículo y método de recubrimiento

5 Una amplia variedad de recubrimientos se ha usado para recubrir las superficies de artículos de envasado (por ejemplo, latas de comida y bebida). Por ejemplo, las latas de metal se recubren a veces usando operaciones de "recubrimiento de bobinas" o "recubrimiento de láminas", es decir, una bobina o lámina plana de un sustrato adecuado (por ejemplo, metal de acero o aluminio) se recubre con una composición adecuada y se endurece (por ejemplo, se cura). El sustrato recubierto se forma después en la tapa o cuerpo de la lata. Como alternativa, pueden 10 aplicarse composiciones de recubrimiento líquido (por ejemplo, por pulverización, inmersión, rodillos, etc.) al artículo formado y después se endurece (por ejemplo, se cura).

Los recubrimientos de envasado deben ser preferiblemente capaces de la aplicación a alta velocidad al sustrato y proporcionar las propiedades necesarias cuando se endurece para realizar este uso final que se demanda. Por 15 ejemplo, el recubrimiento debe ser seguro para el contacto alimentario, tener una excelente adhesión al sustrato, y resistir la degradación durante largos períodos de tiempo, incluso cuando se expone a entornos duros.

20 Muchos recubrimientos de envasado actuales contienen bisfenol A móvil o unido ("BPA") o compuestos de glicidil éter aromático o compuestos de PVC. Aunque el balance de evidencia científica disponible hasta la fecha indica que las cantidades traza pequeñas de estos compuestos que deben liberarse a partir de recubrimientos existentes no plantea ningún riesgo de salud a humanos, estos compuestos se perciben no obstante por algunas personas como que son potencialmente dañinos para la salud humana. Como consecuencia, existe un deseo fuerte de eliminar 25 estos compuestos de los recubrimientos con contacto alimentario.

25 A partir de lo que se ha indicado anteriormente, se apreciará que lo que es necesario en la técnica es un depósito de envase (por ejemplo, una lata de comida o bebida) que se recubra con una composición que no contenga cantidades extraíbles de dichos compuestos.

30 La presente invención es tal cual se describe en las reivindicaciones adjuntas.

35 En este documento se desvela una composición de recubrimiento para una lata de comida o bebida que incluye un polímero de látex polimerizado por emulsión. Este polímero se forma combinando un componente de monómero etilénicamente insaturado con una dispersión acuosa de una sal de un poliuretano ácido- o anhídrido-funcional (es decir, un poliuretano que contiene un grupo ácido o un grupo anhídrido) y una amina, preferiblemente, una amina terciaria, y polimerizando después el componente de monómero.

40 El componente de monómero etilénicamente insaturado es preferiblemente una mezcla de monómeros. Al menos uno de los monómeros en la mezcla es preferiblemente un monómero alfa, beta-insaturado, y al menos un monómero es preferiblemente un monómero funcional de oxirano. Más preferiblemente, al menos uno de los monómeros en la mezcla es un monómero alfa beta-etylénicamente insaturado que contiene un grupo oxirano.

45 En una realización, la solicitud desvela un método para preparar una lata de comida o bebida. El método incluye: formar una composición que incluye un polímero de látex polimerizado por emulsión que incluyen: formar una sal de un poliuretano ácido- o anhídrido-funcional y una amina en un transportador que comprende agua (y un disolvente orgánico opcional) para formar una dispersión acuosa; combinar un componente de monómero etilénicamente insaturado con la dispersión acuosa; y polimerizar el componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de la dispersión acuosa para formar un polímero de látex polimerizado por emulsión; y aplicar la 50 composición que incluye el polímero de látex polimerizado por emulsión a un sustrato de metal antes de o después de conformar el sustrato de metal en una lata de comida o bebida o parte de la misma.

55 En otra realización, la solicitud desvela que el método incluye: formar una composición que incluye un polímero de látex polimerizado por emulsión, que incluye: formar una sal de un poliuretano ácido- o anhídrido-funcional y una amina terciaria en un transportador que comprende agua (y un disolvente orgánico opcional) para formar una dispersión acuosa; combinar un componente de monómero etilénicamente insaturado que comprende del 0,1% en peso al 30% en peso de un monómero alfa, beta-etylénicamente insaturado de oxirano funcional con la dispersión acuosa, en base al peso del componente de monómero; y polimerizar el componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de la dispersión acuosa para formar un polímero de látex polimerizado por emulsión; y aplicar la composición que comprende el polímero de látex polimerizado por emulsión a un sustrato de metal antes de o después de conformar el sustrato de metal en una lata de comida o bebida o parte de la misma.

60 En ciertas realizaciones, la composición puede incluir un disolvente orgánico en la dispersión acuosa. En ciertas realizaciones, el método puede incluir retirar al menos una parte del disolvente orgánico, si está presente, a partir de la dispersión acuosa.

65 En ciertas realizaciones, la aplicación de la composición a un sustrato de metal incluye aplicar la composición al sustrato de metal en forma de una bobina o lámina plana, endureciendo el polímero de látex polimerizado por

emulsión, y formando el sustrato en una lata de comida o bebida o partes de la misma. En ciertas realizaciones, la aplicación de la composición a un sustrato de metal comprende aplicar la composición al sustrato de metal después de que el sustrato de metal se forme en una lata o parte de la misma.

- 5 En ciertas realizaciones, conformar el sustrato en una lata o parte de la misma incluye conformar el sustrato en una tapa o un cuerpo de lata. En ciertas realizaciones, la lata es una lata de comida embutida en 2 piezas, una lata de comida de 3 piezas, una tapa de lata de comida, una lata de comida o bebida embutida o planchada, una tapa de lata de bebida, y similares. El sustrato de metal puede ser de acero o aluminio.
- 10 En ciertas realizaciones, la combinación de un componente de monómero etilénicamente insaturado con la dispersión acuosa incluye la adición del componente de monómero etilénicamente insaturado a la dispersión acuosa. Preferiblemente, el componente de monómero etilénicamente insaturado se añade de forma creciente a la dispersión acuosa.
- 15 En ciertas realizaciones, el componente de monómero etilénicamente insaturado incluye una mezcla de monómeros. Preferiblemente, la mezcla de monómeros incluye al menos un monómero que contiene un grupo funcional oxirano, y más preferiblemente, al menos un monómero alfa, beta-etylénicamente insaturado que contiene un grupo funcional oxirano. En ciertas realizaciones, el monómero que contiene un grupo funcional oxirano está presente en el componente de monómero etilénicamente insaturado en una cantidad de al menos el 0,1% en peso, en base al peso de la mezcla de monómero. En ciertas realizaciones, el monómero que contiene un grupo funcional oxirano está presente en el componente de monómero etilénicamente insaturado en una cantidad no mayor del 30% en peso, en base al peso de la mezcla de monómero.
- 20 En ciertas realizaciones, los métodos de la presente invención incluyen adicionalmente la combinación del polímero de látex polimerizado por emulsión con uno o más reticulantes, cargas, catalizadores, tintes, pigmentos, reveladores, prolongadores, lubricantes, agentes anticorrosión, agentes de control del flujo, agentes tixotrópicos, agentes dispersantes, antioxidantes, promotores de la adhesión, estabilizadores de luz, disolventes orgánicos, tensioactivos o combinaciones de los mismos en la composición de recubrimiento.
- 25 En ciertas realizaciones, el polímero ácido-funcional tiene un valor de peso molecular medio de 1500 a 50.000.
- 30 En ciertas realizaciones, la composición está sustancialmente libre de BPA móvil y compuestos de glicidil éter aromático. Preferiblemente, la composición está sustancialmente libre de BPA de enlace y compuestos de glicidil éter aromático.
- 35 En ciertas realizaciones, la amina es una amina terciaria. Preferiblemente, la amina terciaria se selecciona entre el grupo que consiste en trimetil amina, dimetiletilanol amina (también conocida como dimetilamino etanol), metildietanol amina, trietanol amina, etil metil etanol amina, dimetil etil amina, dimetil propil amina, dimetil 3-hidroxi-1-propil amina, dimetilbencil amina, dimetil 2-hidroxi-1-propil amina, dietil metil amina, dimetil 1-hidroxi-2-propil amina, trietil amina, tributil amina, N-metil morfolina, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el polímero ácido- o anhídrido-funcional se neutraliza al menos al 25% con la amina en agua.
- 40 En ciertas realizaciones, el componente de monómero etilénicamente insaturado se polimeriza en presencia de la dispersión acuosa con un iniciador de radicales libres soluble en agua a una temperatura de 0 °C a 100 °C. En ciertas realizaciones, el iniciador de radicales libres incluye un iniciador de peróxido. Preferiblemente, el iniciador de radicales libres incluye peróxido de hidrógeno y benzoína. Como alternativa, en ciertas realizaciones el iniciador de radicales libres incluye un sistema iniciador redox.
- 45 En ciertas realizaciones, la solicitud también proporciona latas de comida y latas de bebida preparadas por un método que se describe en este documento.
- 50 En una realización, la presente solicitud proporciona una lata de comida o bebida que incluye: una parte de cuerpo o una parte de tapa que incluye un sustrato de metal; y una composición de recubrimiento dispuesta en el mismo, en el que la composición de recubrimiento incluye un polímero de látex polimerizado por emulsión, en la que el polímero de látex polimerizado por emulsión se prepara a partir de una sal de un poliuretano ácido- o anhídrido-funcional y una amina, un componente de monómero etilénicamente insaturado y agua.
- 55 En otra realización, la presente solicitud proporciona una composición para su uso en el recubrimiento de una lata de comida o bebida, en la que la composición incluye un polímero de látex polimerizado por emulsión, en la que el polímero de látex polimerizado por emulsión se prepara a partir de una sal de un poliuretano ácido- o anhídrido-funcional y una amina, un componente de monómero etilénicamente insaturado, y agua.
- Definiciones**
- 60 La expresión "sustancialmente libre" de un compuesto móvil particular se refiere a que las composiciones usadas en la presente invención contienen menos de 1000 partes por millón (ppm) del compuesto móvil enumerado. La expresión "básicamente libre" de un compuesto móvil particular se refiere a que las composiciones usadas en la

presente invención contienen menos de 100 partes por millón (ppm) del compuesto móvil enumerado. La expresión "básicamente completamente libre" de un compuesto móvil particular se refiere a que las composiciones usadas en la presente invención contienen menos de 5 partes por millón (ppm) del compuesto móvil enumerado. La expresión "completamente libre" de un compuesto móvil particular se refiere a que las composiciones usadas en la presente invención contienen menos de 20 partes por billón (ppb) del compuesto móvil enumerado.

El término "móvil" se refiere a que el compuesto puede extraerse del recubrimiento curado cuando un recubrimiento (típicamente, peso de película aproximado de 1 mg/cm²) se expone a un medio de ensayo para algún conjunto de condiciones definido, dependiendo del uso final. Un ejemplo de estas condiciones de ensayo es la exposición del recubrimiento curado a una solución de etanol al 10 por ciento en peso durante dos horas a 121 °C seguido de la exposición durante 10 días en la solución a 49 °C.

Si las frases que se han mencionado anteriormente se usan sin el término "móvil" (por ejemplo, "sustancialmente libre de compuesto XYZ") entonces las composiciones usadas en la presente invención contienen menos que la cantidad que se ha mencionado anteriormente del compuesto si el compuesto es móvil en el recubrimiento o se une a un constituyente del recubrimiento.

Como se usa en este documento, la expresión "grupo orgánico" se refiere a un grupo hidrocarburo (con elementos opcionales distintos de carbono e hidrógeno, tales como oxígeno, nitrógeno, azufre y silicio) que se clasifica como un grupo alifático, grupo cíclico, o combinación de grupos alifáticos y cíclicos (por ejemplo, grupos alcarilo y aralquilo). La expresión "grupo alifático" se refiere a un grupo hidrocarburo lineal o ramificado saturado o insaturado. Esta expresión se usa para abarcar grupos alquilo, alquenilo, y alquinilo, por ejemplo. La expresión "grupo alquilo" se refiere a un grupo hidrocarburo lineal o ramificado saturado que incluye, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, *t*-butilo, heptilo, dodecilo, octadecilo, amilo, 2-etylhexilo, y similares. La expresión "grupo alquenilo" se refiere a grupo hidrocarburo lineal o ramificado insaturado con uno o más dobles enlaces carbono-carbono, tal como un grupo vinilo. La expresión "grupo alquinilo" se refiere a un grupo hidrocarburo lineal o ramificado insaturado con uno o más triples enlaces carbono-carbono. La expresión "grupo cíclico" se refiere a un grupo hidrocarburo de anillo cerrado que se clasifica como un grupo alicíclico o un grupo aromático, ambos pueden incluir heteroátomos. La expresión "grupo alicíclico" se refiere a un grupo hidrocarburo cíclico que tiene propiedades semejantes a las de los grupos alifáticos.

El término "Ar" se refiere a un grupo arilo divalente (es decir, un grupo arileno), que se refiere a un anillo aromático cerrado o sistema de anillo tal como fenileno, naftileno, bifenileno, fluorenileno, e indenilo, así como grupos heteroarileno (es decir, un hidrocarburo de anillo cerrado en el que uno o más de los átomos en el anillo es un elemento distinto de carbono (por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, azufre, etc.)). Grupos heteroarilo adecuados incluyen furilo, tienilo, piridilo, quinolinilo, isoquinolinilo, indolilo, isoindolilo, triazolilo, pirrolilo, tetrazolilo, imidazolilo, pirazolilo, oxazolilo, tiazolilo, benzofuranilo, benzotiofenilo, carbazolilo, benzoxazolilo, pirimidinilo, bencimidazolilo, quinoxalinilo, benzotiazolilo, naftiridinilo, isoxazolilo, isotiazolilo, purinilo, quinazolinilo, piracinilo, 1-oxidopiridilo, piridacinilo, triacinilo, tetracinilo, oxadiazolilo, tiadiazolilo, y así sucesivamente. Cuando dichos grupos son divalentes, se denominan típicamente como grupos "heteroarileno" (por ejemplo, furileno, piridileno, etc.).

Un grupo que puede ser igual o diferente se denomina como que es "independientemente" algo.

La sustitución se anticipa en los grupos orgánicos de los compuestos usados en la presente invención. Como un medio para simplificar el análisis y la enumeración de cierta terminología usada por toda esta solicitud, los términos "grupo" y "resto" se usan para diferenciar entre especies químicas que permiten la sustitución o que pueden sustituirse y aquellas que no permiten o no pueden sustituirse de este modo. Por lo tanto, cuando el término "grupo" se usa para describir un sustituyente químico, el material químico descrito incluye el grupo sin sustituir y dicho grupo con átomos de O, N, Si o S, por ejemplo, en la cadena (como en un grupo alcoxi) así como grupos carbonilo u otra sustitución convencional. Cuando el término "resto" se usa para describir un compuesto o sustituyente químico, sólo se pretende incluir un material químico sin sustituir. Por ejemplo, la frase "grupo alquilo" pretende incluir no sólo sustituyentes de hidrocarburo alquilo aromático saturado de cadena abierta puro, tales como metilo, etilo, propilo, *t*-butilo, y similares, sino también sustituyentes alquilo que soportan adicionalmente sustituyentes conocidos en la técnica, tales como hidroxi, alcoxi, alquilsulfonil, átomos de halógeno, ciano, nitrógeno, amino, carboxilo, etc. Por lo tanto, "grupo alquilo" incluye grupos éter, haloalquilos, nitroalquilos, carboxialquilos, hydroxialquilos, sulfoalquilos, etc. Por otro lado, la frase "resto alquilo" se limita a la inclusión de sólo sustituyentes de hidrocarburo alquilo aromático saturado de cadena abierta puro, tal como metilo, etilo, propilo, *t*-butilo, y similares.

Los términos "comprende" y variaciones del mismo no tienen un significado limitante cuando estos términos aparecen en la descripción y reivindicaciones.

Los términos "preferido" y "preferiblemente" se refieren a realizaciones de la invención que pueden proporcionar ciertos beneficios, en ciertas circunstancias. Sin embargo, otras realizaciones pueden preferirse también, en las mismas u otras circunstancias. Adicionalmente, la enumeración de una o más realizaciones preferidas no implica que otras realizaciones no sean útiles, y no se pretende excluir otras realizaciones del alcance de la invención.

Como se usa en este documento, "un", "una", "el," "al menos uno," y "uno o más" se usan de forma intercambiable.

Por lo tanto, por ejemplo, una composición de recubrimiento que comprende "un" polímero puede interpretarse que se refiere a que la composición de recubrimiento incluye "uno o más" polímeros.

5 También en este documento, las enumeraciones de intervalos numéricos mediante puntos finales incluyen todos los números incluidos dentro de este intervalo (por ejemplo, 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.).

10 El sumario anterior de la presente invención no pretende describir cada realización descrita o cada implementación de la presente invención. La descripción que se indica a continuación exemplifica particularmente las realizaciones ilustrativas. En varios puntos por toda la solicitud, se proporciona la directriz a través de las listas de ejemplos, cuyos ejemplos pueden usarse en varias combinaciones. En cada caso, la lista enumerada sirve sólo como un grupo representativo y no debe interpretarse como una lista exclusiva.

15 Se desvela una composición de recubrimiento para su uso en latas de comida y bebida que incluye un polímero de látex. El polímero se prepara en un proceso de polimerización por emulsión, preferiblemente un proceso de polimerización iniciado por radicales libres. El polímero de látex puede aplicarse a un sustrato de metal ya sea antes o después de que se forme el sustrato en una lata de comida o bebida (por ejemplo, latas de dos piezas, latas de tres piezas) o partes de las mismas, ya sea una tapa de lata o un cuerpo de lata. Los polímeros de látex usados en la presente invención son adecuados para su uso en situaciones de contacto alimentario y pueden usarse en el interior de dichas latas. Particularmente, son útiles en el interior de latas de bebida embutidas y planchadas de dos piezas y en tapas de latas de bebida.

20

25 El polímero de látex se prepara polimerizando un componente de monómero etilénicamente insaturado en un medio acuoso en presencia de la sal de un polímero que contiene un grupo ácido o grupo anhídrido y una amina, preferiblemente, una amina terciaria. El componente de monómero etilénicamente insaturado es preferiblemente una mezcla de monómeros. Preferiblemente, al menos uno de los monómeros en la mezcla es un monómero alfa, beta-etilénicamente insaturado, y preferiblemente al menos uno de los monómeros contiene un grupo oxirano. Más preferiblemente, al menos uno de los monómeros es un monómero alfa, beta-etilénicamente insaturado que contiene un grupo oxirano.

30 La composición puede incluir opcionalmente reticulantes, cargas, catalizadores, tintes, pigmentos, reveladores, prolongadores, lubricantes, agentes anticorrosión, agentes de control del flujo, agentes tixotrópicos, agentes dispersantes, antioxidantes, promotores de adhesión, estabilizantes de luz, tensioactivos, disolventes orgánicos, y mezclas de los mismos según se requiera para proporcionar las propiedades de película deseadas.

35 En una realización, la composición de recubrimiento se prepara mediante: la formación de una sal de un poliuretano ácido-funcional o anhídrido-funcional y una amina; la dispersión de la sal en un transportador que incluye agua y un disolvente orgánico opcional para formar una dispersión acuosa; la retirada opcionalmente del disolvente orgánico, si está presente, de la dispersión acuosa; la combinación de un componente de monómero etilénicamente insaturado con la dispersión acuosa (preferiblemente, el componente de monómero etilénicamente insaturado se añade a la dispersión acuosa); y la polimerización del componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de la dispersión acuosa para formar un polímero de látex polimerizado por emulsión.

40

45 Las composiciones preferidas están sustancialmente libres de bisfenol A móvil (BPA) y compuestos de glicidil éter aromático (por ejemplo, BADGE, BFDGE, y epoxi novalacs), más preferiblemente básicamente libres de estos compuestos, incluso más preferiblemente, básicamente completamente libres de estos compuestos, y lo más preferible completamente libres de estos compuestos. Preferiblemente, la composición de recubrimiento está también sustancialmente libre de BPA de enlace y compuestos de glicidil éter aromático, más preferiblemente básicamente libre de estos compuestos, lo más preferible básicamente completamente libre de estos compuestos, y de forma óptima completamente libre de estos compuestos.

50 El componente de monómero etilénicamente insaturado es preferiblemente una mezcla de monómeros que es capaz de la polimerización iniciada por radicales libres en un medio acuoso. Preferiblemente, la mezcla de monómero contiene al menos un monómero funcional de oxirano, y más preferiblemente, al menos un monómero alfa, beta- etilénicamente insaturado que contiene un grupo oxirano.

55 La mezcla de monómero contiene preferiblemente al menos el 0,1 por ciento en peso (% en peso), más preferiblemente al menos el 1% en peso, de un monómero que contiene un grupo oxirano, en base al peso de la mezcla de monómero. Típicamente, al menos el 0,1% en peso del monómero que contiene un grupo oxirano contribuye a la estabilidad del látex. Aunque no se pretende limitar por teoría alguna, se cree que es esto es debido a la reducción en la cantidad de formación de sal cuaternaria entre las especies de oxirano, polímero que contiene un grupo ácido, y amina, que puede provocar la coagulación del látex. Además, al menos el 0,1% en peso del monómero que contiene un grupo oxirano contribuye a la reticulación en las partículas dispersadas y durante el curado, dando como resultado mejores propiedades de las composiciones de recubrimiento formuladas con las estructuras reticulares poliméricas.

60

65 La mezcla de menúmero contiene preferiblemente no más del 20% en peso, preferiblemente no más del 20% en

peso, incluso más preferiblemente no más del 10% en peso, y de forma óptima no más del 9% en peso del monómero que contiene un grupo oxirano, en base al peso de la mezcla de monómero. Típicamente, más del 30% en peso del monómero que contiene un grupo oxirano en la mezcla de monómero puede contribuir a disminuir las propiedades de película. Aunque no se pretende limitar por teoría alguna, se cree que es debido al embrollo generado por una sobreabundancia de reticulación.

Los monómeros oxirano-funcionales adecuados incluyen monómeros que tienen un doble enlace carbono-carbono reactivo y un grupo oxirano (es decir, un glicidilo). Típicamente, el monómero es un glicidil éster de un ácido alfa, beta-insaturado, o anhídrido del mismo (es decir, un monómero alfa, beta-étílenicamente insaturado que contiene un grupo oxirano). Ácidos alfa, beta-insaturados adecuados incluyen ácidos monocarboxílicos o ácidos dicarboxílicos. Ejemplos de dichos ácidos carboxílicos incluyen, pero sin limitación, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido alfa-cianoacrílico, ácido beta-metilacrílico (ácido crotónico), ácido alfa-fenilacrílico, ácido beta-acriloxipropiónico, ácido sórbico, ácido alfa-clorosóbico, ácido angélico, ácido cinámico, ácido p-clorocinámico, ácido beta-estearilacrílico, ácido itaconíco, ácido citrácónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido fumárico, tricarboxietileno, anhídrido maleico, y mezclas de los mismos.

Ejemplos específicos de monómeros adecuados que contienen un grupo glicidilo son glicidil (met)acrilato (es decir, glicidil metacrilato y glicidil acrilato), mono- y di-glicidil itaconato, mono- y di-glicidil maleato, y mono- y di-glicidil formato. También se visualiza que pueden usarse alil glicidil éter y vinil glicidil éter como el monómero oxirano-funcional. Un monómero preferido es glicidil metacrilato ("GMA").

El monómero oxirano-funcional se hace reaccionar preferiblemente con otros monómeros adecuados dentro de la mezcla de monómero. Estos pueden ser monómero insaturado etílenicamente y monómeros hidroxi-funcionales. Los monómeros etílenicamente insaturados adecuados incluyen alquil(met)acrilatos, monómeros de vinilo, alquil ésteres de ácido maleico o fumárico, y similares.

Alquil (met)acrilatos adecuados incluyen aquellos que tienen la estructura: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{-CO-OR}^2$ en la que R^1 es hidrógeno o metilo, y R^2 es un grupo alquilo que contiene preferiblemente de uno a diecisésis átomos de carbono. El grupo R^2 puede sustituirse con uno o más restos, y típicamente uno a tres, tales como hidroxi, halo, fenilo y alcoxi, por ejemplo. Alquil (met)acrilatos adecuados incluye por tanto hidroxi alquil (met)acrilatos. El alquil (met)acrilato es típicamente un éster de ácido acrílico o metacrílico. Preferiblemente, R^1 es hidrógeno o metilo y R^2 es un grupo alquilo que tiene de dos a ocho átomos de carbono. Lo más preferible, R^1 es hidrógeno o metilo y R^2 es un grupo alquilo que tiene de dos a cuatro átomos de carbono.

Ejemplos de alquil (met)acrilatos adecuados incluyen, pero sin limitación, metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato, isopropil (met)acrilato, butil (met)acrilato, isobutil (met)acrilato, pentil (met)acrilato, isoamil (met)acrilato, hexil (met)acrilato, 2-ethylhexil (met)acrilato, ciclohexil (met)acrilato, decil (met)acrilato, isodecil (met)acrilato, bencil (met)acrilato, lauril (met)acrilato, isobornil (met)acrilato, octil (met)acrilato, nonil (met)acrilato, hidroxietil acrilato (HEA), hidroxietil metacrilato (HEMA), hidroxipropil (met)acrilato (HPMA).

Monómeros de (met)acrilato difuncional pueden usarse también en la mezcla de monómero. Ejemplos incluyen di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, alil metacrilato, y similares.

Monómeros de vinilo adecuados incluyen estireno, metil estireno, haloestireno, isopreno, dialilftalato, divinilbenceno, butadieno conjugado, alfametilestireno, vinil tolueno, vinil naftaleno, y mezclas de los mismos. Los monómeros aromáticos de vinilo que se describen a continuación junto con el polímero ácido- o anhídrido-funcional son también adecuados para su uso en el componente de monómero etílenicamente insaturado usado para preparar el polímero de látex. El estireno es un monómero de vinilo preferido en la actualidad, en parte debido a su coste relativamente bajo.

Otros monómeros de vinilo polimerizables adecuados para su uso en el componente de monómero etílenicamente insaturado incluyen acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, estearato de vinilo, acrilamida de N-isobutoximetilo, acrilamida de N-butoximetilo, y similares.

El monómero que contiene un grupo oxirano constituye preferiblemente del 0,1% en peso al 30% en peso, y más preferiblemente del 1% en peso al 20% en peso, del componente de monómero etílenicamente insaturado. El otro monómero o monómeros en la mezcla constituyen el resto del componente de monómero, es decir, del 70% en peso al 99,9% en peso, preferiblemente del 80% en peso al 99% en peso, en base al peso total de la mezcla de monómero.

Preferiblemente, al menos el 40% en peso del componente de monómero etílenicamente insaturado, más preferiblemente al menos el 50% en peso, se seleccionará entre alquil acrilatos y metacrilatos. Preferiblemente, al menos el 20% en peso, más preferiblemente al menos el 30% en peso, se seleccionará entre compuestos aromáticos de vinilo.

Preferiblemente, al menos el 5% en peso, más preferiblemente al menos el 25% en peso, incluso más

- preferiblemente al menos el 50% en peso, e incluso más preferiblemente al menos el 60% en peso, del componente de monómero etilénicamente insaturado se usa en la preparación del polímero de látex. Preferiblemente, no más del 95% en peso, más preferiblemente no más del 90% en peso, e incluso más preferiblemente no más del 85% en peso, del componente de monómero etilénicamente insaturado se usa en la preparación del polímero de látex.
- 5 Dichos porcentajes se basan en el peso total de componente de monómero etilénicamente insaturado y sal del poliuretano que contiene un grupo ácido o que contiene un grupo anhídrido (es decir, poliurtano ácido-funcional o anhídrido-funcional).
- 10 Entre los poliuretanos ácido funcionales que pueden usarse en la preparación del polímero de látex usado en la presente invención son prácticamente cualquiera que pueda neutralizarse o neutralizarse parcialmente con una amina apropiada para formar una sal que pueda disolverse o dispersarse de forma estable en el medio acuoso. La elección del monómero o monómeros que contienen ácido o que contienen anhídrido se dicta por el uso final pretendido de la composición de recubrimiento y es prácticamente ilimitado.
- 15 El polímero que contiene ácido (es decir, polímero ácido-funcional) tiene preferiblemente un índice de acidez de al menos 40, y más preferiblemente al menos 100 miligramos (mg) de KOH por gramo de resina. El polímero que contiene ácido tiene preferiblemente un índice de acidez de no más de 400, y más preferiblemente no mayor de 300 mg de KOH por gramo de resina. El polímero que contiene anhídrido, cuando está en agua, tiene preferiblemente similares intervalos de índice de acidez.
- 20 Polímeros de bajo peso molecular se prefieren para ciertas aplicaciones de la presente invención. Preferiblemente, el peso molecular del polímero ácido- o anhídrido-funcional no es mayor de 50.000 en una base de valor de peso molecular medio, y preferiblemente no mayor de 20.000. Preferiblemente, el peso molecular del polímero ácido- o anhídrido-funcional es de al menos 1500 en una base de valor de peso molecular medio, y más preferiblemente de al menos 2000.
- 25 Los polímeros ácido- o anhídrido-funcionales preferidos utilizados en esta invención incluyen aquellos preparados por técnicas de polimerización por radicales libres convencionales. Ejemplos adecuados incluyen aquellos preparados a partir de monómeros ácido- o anhídrido-funcionales insaturados, o sales de los mismos, y otros monómeros insaturados. De éstos, ejemplos preferidos incluyen aquellos preparados a partir de al menos el 15% en peso, más preferiblemente al menos el 20% en peso, de monómero ácido- o anhídrido-funcionales insaturados, o sales de los mismos, y el equilibrio de otro monómero insaturado polimerizable. Ejemplos de comonómeros que se han descrito anteriormente se aplican aquí también.
- 30 Una variedad de monómeros ácido- o anhídrido-funcionales, o sales de los mismos, puede usarse; su selección es dependiente de las propiedades de polímero finales deseadas. Preferiblemente, dichos monómeros son etilénicamente insaturados, más preferiblemente, alfa, beta-etylénicamente insaturados. Monómeros ácido- o anhídrido-funcionales etilénicamente insaturados adecuados para la presente invención incluyen monómeros que tienen un doble enlace carbono-carbono reactivo y un grupo ácido o anhídrido, o sales de los mismos. Dichos monómeros preferidos tienen de 3 a 20 carbonos, al menos 1 sitio de insaturación, y al menos 1 grupo ácido o anhídrido, o sal de los mismos.
- 35 Monómeros ácido-funcionales adecuados incluyen ácidos etilénicamente insaturados (mono-próticos o dipróticos), anhídridos o monoésteres de un ácido dibásico, que son se pueden copolimerizar con el otro u otros monómeros optionales usados para preparar el polímero. Ácidos monobásicos ilustrativos son aquellos representados por la estructura $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{-COOH}$, en la que R^3 es hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 6 átomos de carbono. Ácidos dibásicos adecuados son aquellos representados por las fórmulas $\text{R}^4(\text{COOH})\text{C}=\text{C}(\text{COOH})\text{R}^5$ y $\text{R}^4(\text{R}^5)\text{C}=\text{C}(\text{COOH})\text{R}^6\text{COOH}$, en las que R^4 y R^5 son hidrógeno, un radical alquilo de 1-8 átomos de carbono, halógeno, cicloalquilo de 3 a 7 átomos de carbono o fenilo, y R^6 es un radical alquíleno de 1 a 6 átomos de carbono.
- 40 50 Semi-ésteres de estos ácidos con alcanoles de 1 a 8 átomos de carbono también son adecuados.
- Ejemplos no limitantes de monómeros ácido-funcionales etilénicamente insaturados útiles incluyen ácidos tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido alfa-cianoacrílico, ácido crotónico, ácido alfa-fenilacrílico, ácido beta-acriloxipropionico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido sórbico, ácido alfa-clorosóbico, ácido angélico, ácido cinámico, ácido *p*-clorocinámico, ácido beta-estearilacrílico, ácido citrácónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, tricarboxietíleno, ácido 2-metil maleico, ácido itacónico, ácido 2-metil itacónico, ácido metilenglutárico, y similares, o mezclas de los mismos. Monómeros ácido-funcionales insaturados preferidos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metil maleico, ácido itacónico, ácido 2-metil itacónico y mezclas de los mismos. Monómeros ácido-funcionales insaturados más preferidos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, y mezclas de los mismos. Monómeros ácido-funcionales insaturados más preferidos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido crotónico, y mezclas de los mismos.
- Ejemplos no limitantes de monómeros anhídrido etilénicamente insaturados adecuados incluyen compuestos derivados de los ácidos anteriores (por ejemplo, como anhídrido puro o mezclas de los mismos). Anhídridos preferidos incluyen anhídrido acrílico, anhídrido metacrílico y anhídrido maleico. Si se desea, pueden usarse también

sales acuosas de los ácidos anteriores.

La polimerización de los monómeros para formar un polímero ácido- o anhídrido-funcional se conduce normalmente mediante técnicas de polimerización de solución orgánica en presencia de un iniciador de radicales libres como se conoce bien en la técnica. Aunque la preparación del polímero ácido-funcional o anhídrido-funcional se realiza de forma conveniente en solución, pueden usarse procesos puros si se desea.

Las resinas de poliuretano que pueden ser usadas en la práctica de la invención se describen en las Patentes de Estados Unidos Nº 4.692.491; 3.479.310; y 4.147.679.

Una sal (que puede ser una sal completa o una sal parcial) del polímero ácido- o anhídrido-funcional se forma neutralizando o neutralizando parcialmente los grupos ácido (ya esté presente inicialmente en el polímero ácido-funcional o se forme tras la adición del polímero anhídrido-funcional a agua) del polímero con una amina adecuada, preferiblemente una amina terciaria. El grado de neutralización requerido para formar la sal de polímero deseada puede variar considerablemente dependiendo de la cantidad de ácido incluido en el polímero, y el grado de solubilidad o dispersabilidad de la sal que se desea. Ordinariamente, en la preparación del polímero dispersable en agua, la acidez del polímero se neutraliza al menos al 25%, preferiblemente al menos el 30% neutralizado, y más preferiblemente al menos el 35% neutralizado, con la amina en agua.

Algunos ejemplos de aminas terciarias adecuadas son trimetil amina, dimetileanol amina (también conocido como dimetilamino etanol), metildietanol amina, trietanol amina, etil metil etanol amina, dimetil etil amina, dimetil propil amina, dimetil 3-hidroxi-1-propil amina, dimetilbencil amina, dimetil 2-hidroxi-1-propil amina, dietil metil amina, dimetil 1-hidroxi-2-propil amina, trietil amina, tributil amina, N-metil morfolina, y mezclas de los mismos. Lo más preferible, se usa trietil amina o dimetil etanol amina como amina terciaria.

La cantidad de la sal del poliuretano ácido-funcional o anhídrido-funcional que se usa en la polimerización es preferiblemente del al menos el 5% en peso, más preferiblemente al menos el 10% en peso, e incluso más preferiblemente de al menos el 15% en peso. La cantidad de la sal del poliuretano ácido-funcional o anhídrido-funcional que se usa en la polimerización es preferiblemente no mayor del 95% en peso, preferiblemente no mayor del 50% en peso, e incluso más preferiblemente no mayor del 40% en peso. Estos porcentajes se basan en el peso total de componente de monómero etilénicamente insaturado polímerizable y la sal del polímero que contiene un grupo ácido.

La reacción de aminas terciarias con materiales que contienen grupos oxirano, cuando se realiza en presencia de agua, puede proporcionar un producto que contiene tanto un grupo hidroxilo como un hidróxido de amonio cuaternario. En condiciones preferidas un grupo ácido, un grupo oxirano, y una amina forman una sal cuaternaria. Este enlace se favorece, ya que no sólo enlaza los polímeros sino que promueve la dispersabilidad en agua del polímero unido. Debe indicarse que un grupo ácido y un grupo oxirano pueden formar también un éster. Algo de esta reacción es posible, aunque este enlace es menos deseable cuando se pretende la dispersabilidad en agua.

Mientras que el modo exacto de reacción no se comprende completamente, se cree que tiene lugar una competición entre las dos reacciones; sin embargo, esto no pretende limitarse. En realizaciones preferidas, una reacción implica que el polímero ácido-funcional neutralizado con amina terciaria reaccione con un monómero o polímero oxirano-funcional para formar una sal de amonio cuaternaria. Una segunda reacción implica la esterificación del monómero o polímero oxirano-funcional con un ácido o sal carboxílica. En la invención actual se cree que la presencia de agua y el nivel de amina favorecen la formación de sales de amonio cuaternarias sobre enlaces éster. Un nivel elevado de cuaternización mejora la dispersabilidad de agua mientras que un nivel elevado de esterificación proporciona mayor viscosidad y posiblemente material similar al gel.

Con respecto a las condiciones de la polimerización por emulsión, el componente de monómero etilénicamente insaturado se polimeriza preferiblemente en un medio acuoso con un iniciador de radicales libres soluble en agua en presencia de la sal del poliuretano ácido- o anhídrido-funcional.

La temperatura de polimerización está típicamente desde 0 °C hasta 100 °C, preferiblemente desde 50 °C hasta 90 °C, más preferiblemente desde 70 °C hasta 90 °C, e incluso más preferiblemente desde 80 °C hasta 85 °C. El pH del medio acuoso se mantiene normalmente en un pH de 5 a 12.

El iniciador de radicales libres puede seleccionarse entre uno o más peróxidos solubles en agua que se conocen para actuar como iniciadores de radicales libres. Ejemplos incluyen peróxido de hidrógeno e hidroperóxido de *t*-butilo. Los sistemas iniciadores redox bien conocidos en la técnica (por ejemplo, hidroperóxido de *t*-butilo, ácido eritórbico y complejos ferrosos) pueden utilizarse también. Se prefiere usar especialmente una mezcla de benzoína y peróxido de hidrógeno. Los iniciadores de persulfato tales como persulfato de amonio o persulfato potásico no se prefieren, ya que conducen a propiedades de resistencia al agua escasa del recubrimiento curado.

La reacción de polimerización del componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de la dispersión acuosa de la sal de polímero puede conducirse como una operación discontinua, intermitente, o continua.

Mientras que todos los ingredientes de polimerización pueden cargarse inicialmente al recipiente de polimerización, se obtienen normalmente mejores resultados con técnicas de proporcionamiento.

- 5 Típicamente, el reactor se carga con una cantidad apropiada de agua, sal de polímero e iniciador de radicales libres.
- 10 El reactor se calienta después a la temperatura de iniciación de radicales libres y después se carga con el componente de monómero etilénicamente insaturado. Preferiblemente sólo agua, iniciador, sal de polímero, y alguna parte del componente de monómero etilénicamente insaturado se cargan inicialmente al recipiente. Puede haber también presente algo de disolvente miscible en agua. Después de esta carga inicial se permite la reacción durante un periodo de tiempo a la temperatura de polimerización, el componente de monómero etilénicamente insaturado restante se añade progresivamente con la velocidad de adición que se varía dependiendo de la temperatura de polimerización, el iniciador particular que se utiliza, y el tipo y cantidad de monómeros que se polimerizan. Después de que todo el componente de monómero se haya cargado, se realiza un calentamiento final para completar la polimerización. Despues, el reactor se enfria y el látex se recupera.
- 15 Se ha descubierto que las composiciones de recubrimiento que usan las estructuras reticulares que se han mencionado anteriormente pueden formularse usando uno o más agentes de curado opcionales (es decir, resinas reticulantes, a veces denominadas como "reticulantes"). La elección de reticulante particular depende típicamente del producto particular que se formula. Por ejemplo, algunas composiciones de recubrimiento se colorean altamente (por ejemplo, recubrimientos coloreados de oro). Estos recubrimientos pueden formularse típicamente usando reticulantes que tienden en sí mismos a tener un color amarillento. En contraste, los recubrimientos blancos se formulan generalmente usando reticulantes no amarillentos, o sólo una pequeña cantidad de un reticulante amarillento. Los agentes de curado preferidos están sustancialmente libres de BPA móvil y compuestos de glicidil éter aromático (por ejemplo, BADGE, BFDGE y epoxi novalacs).
- 20 25 Puede usarse cualquiera de las resinas de curado hidroxilo-reactivas bien conocidas. Por ejemplo, pueden usarse agentes de curado de fenoplasto y aminoplasto.
- 30 Resinas de fenoplasto incluyen los productos de condensación de aldehídos con fenoles. Formaldehído y acetaldehído son aldehídos preferidos. Pueden utilizarse varios fenoles tales como fenol, cresol, *p*-fenilfenol, *p*-terc-butilfenol, *p*-terc-amilfenol y ciclopentilfenol.
- 35 40 Las resinas de aminoplasto son los productos de condensación de aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído, y benzaldehído con sustancias que contienen un grupo amino o amido tales como urea, melamina y benzoguanamina.
- 45 50 Como ejemplos de otros agentes de curado generalmente adecuados son los isocianatos di-, tri-, o poli-valentes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos bloqueados o no bloqueados, tales como hexametilen diisocianato, ciclohexil-1,4-diisocianato, y similares.
- 55 60 El nivel de agente de curado (es decir, reticulante) requerido dependerá del tipo de agente de curado, el tiempo y temperatura del secado en horno, y el peso molecular del polímero. Si se usa, el reticulante está presente típicamente en una cantidad de hasta el 50% en peso, preferiblemente de hasta el 30% en peso, y más preferiblemente de hasta el 15% en peso. Estos porcentajes en peso se basan en el peso total de los sólidos de resina en la composición de recubrimiento.
- 65 Una composición de recubrimiento usada en la presente invención puede incluir también otros polímeros opcionales que no afecten de forma adversa a la composición de recubrimiento o una composición de recubrimiento curada que resulta de los mismos. Dichos polímeros opcionales se incluyen típicamente en una composición de recubrimiento como material de carga, aunque pueden incluirse como un material reticulante, o proporcionar propiedades deseables. Uno o más polímeros opcionales (por ejemplo, polímeros de carga) pueden incluirse en una cantidad suficiente para que sirva para un propósito pretendido, pero no en una cantidad tal que afecte de forma adversa a una composición de recubrimiento o una composición de recubrimiento curada que resulte de los mismos.
- Dichos materiales poliméricos adicionales pueden ser no reactivos, y de este modo, funcionan simplemente como cargas. Dichos polímeros de carga no reactivos opcionales incluyen, por ejemplo, poliésteres, acrílicos, poliamidas, poliéteres, y novalacs. Como alternativa, dichos materiales poliméricos adicionales o monómeros pueden hacerse reaccionar con otros componentes de la composición (por ejemplo, el polímero ácido-funcional). Si se desea, los polímeros reactivos pueden incorporarse en las composiciones usadas en la presente invención, para proporcionar funcionalidad adicional para varios propósitos, incluyendo reticulación. Ejemplos de dichos polímeros reactivos

incluyen, por ejemplo, poliésteres funcionalizados, acrílicos, poliamidas, y poliéteres. Los polímeros opcionales preferidos están sustancialmente libres de BPA móvil y compuestos de glicidil éter aromático (por ejemplo, BADGE, BFDGE y epoxi novalacs).

5 Una composición de recubrimiento para su uso en la presente invención puede incluir también otros ingredientes opcionales que no afectan de forma adversa a la composición de recubrimiento o una composición de recubrimiento curada que resulta de los mismos. Dichos ingredientes opcionales se incluyen típicamente en una composición de recubrimiento para mejorar la estética de la composición, para facilitar la preparación, procesamiento, manejo, y aplicación de la composición, y para mejorar adicionalmente una propiedad funcional particular de una composición de recubrimiento o una composición de recubrimiento curada que resulta de los mismos.

10 Dichos ingredientes opcionales incluyen, por ejemplo, catalizadores, tintes, pigmentos, reveladores, prolongadores, cargas, lubricantes, agentes anticorrosión, agentes de control del flujo, agentes tixotrópicos, agentes dispersantes, 15 antioxidantes, promotores de la adhesión, estabilizadores de luz, tensioactivos, y mezclas de los mismos. Cada ingrediente opcional se incluye en una cantidad suficiente para servir a su propósito pretendido, pero no en una cantidad tal que afecte de forma adversa a una composición de recubrimiento o una composición de recubrimiento curada que resulta del mismo.

20 Un ingrediente preferido opcional es un catalizador para aumentar la velocidad de curado. Ejemplos de catalizadores, incluyen, pero sin limitación, ácidos fuertes (por ejemplo, ácido dodecilbenceno sulfónico (DDBSA, disponible como CYCAT 600 en Cytec), ácido metano sulfónico (MSA), ácido *p*-toluen sulfónico (pTSA), ácido dinonilnaftalen sulfónico (DNNDSA), y ácido trílico), compuestos de amonio cuaternario, compuestos fosforosos, y compuestos de estaño y cinc. Ejemplos específicos incluyen, pero sin limitación, un haluro de tetraalquil amonio, un yoduro o acetato de tetraalquil o tetraaril fosfonio, octoato de estaño, octoato de cinc, trifenilfosfina, y catalizadores 25 similares conocidos por expertos en la materia. Si se usa, un catalizador está presente preferiblemente en una cantidad de al menos el 0,01% en peso, y más preferiblemente al menos el 0,1% en peso, en base al peso del material no volátil. Si se usa, un catalizador está presente preferiblemente en una cantidad de no más del 3% en peso, y más preferiblemente no más del 1% en peso, en base al peso del material no volátil.

30 Otro ingrediente opcional útil es un lubricante (por ejemplo, una cera), que facilita la preparación de cierres de metal imprimiendo lubricidad a las láminas de sustrato de metal recubierto. Lubricantes preferidos incluyen, por ejemplo, cera de Carnauba y lubricantes de tipo polietileno. Si se usa, un lubricante está presente preferiblemente en la composición de recubrimiento en una cantidad de al menos el 0,1% en peso, y preferiblemente no mayor del 2% en peso, y más preferiblemente no mayor del 1% en peso, en base al peso del material no volátil.

35 Otro ingrediente opcional útil es un pigmento, tal como dióxido de titanio. Si se usa, un pigmento está presente en la composición de recubrimiento en una cantidad no mayor del 70% en peso, más preferiblemente no mayor del 50% en peso, e incluso más preferiblemente no mayor del 40% en peso, en base al peso total de sólidos en la composición de recubrimiento.

40 Pueden añadirse opcionalmente tensioactivos a la composición de recubrimiento para ayudar en el flujo y humectación del sustrato. Ejemplos de tensioactivos incluyen, pero sin limitación, poliéteres de nonilfenol y sales y tensioactivos similares conocidos por expertos en la materia. Si se usa, un tensioactivo está presente preferiblemente en una cantidad de al menos el 0,01% en peso, y más preferiblemente al menos el 0,1% en peso, en base al peso de los sólidos de resina. Si se usa, un tensioactivo está presente preferiblemente en una cantidad 45 no mayor del 10% en peso, y más preferiblemente no mayor del 5% en peso, en base al peso de sólidos de resina.

50 Como se ha descrito anteriormente, las composiciones de recubrimiento para su uso en la presente invención se adaptan particularmente bien para su uso en latas de comida y bebida (por ejemplo, latas de dos piezas, latas de tres piezas, etc.). Las latas de dos piezas se fabrican uniendo un cuerpo de lata (típicamente un cuerpo de metal embutido) con una tapa de lata (típicamente una tapa de metal embutida). Los recubrimientos de la presente invención son adecuados para su uso en situaciones de contacto con comida o bebida y pueden usarse en el interior de dichas latas. Son particularmente adecuados para recubrimientos líquidos aplicados por pulverización para el interior de latas de bebida de dos piezas embutidas y planchadas y recubrimientos de bobina para tapas de latas de bebida. La presente invención también ofrece utilidad en otras aplicaciones. Estas aplicaciones adicionales incluyen, 55 pero sin limitación, recubrimiento por inmersión, recubrimiento de lámina, y recubrimientos de costura lateral (por ejemplo, recubrimientos de costura lateral de lata de comida).

60 El recubrimiento por pulverización incluye la introducción de la composición recubierta en el interior de un depósito de envasado preformado. Los depósitos de envasado preformados típicos adecuados para recubrimiento por pulverización incluyen latas de comida, depósitos de cerveza y bebida, y similares. La pulverización utiliza preferiblemente una boquilla de pulverización capaz de recubrir de forma uniforme el interior del depósito de envasado preformado. El contendor preformado pulverizado se somete después a calor para retirar los disolventes residuales y endurecer el recubrimiento.

65 Un recubrimiento de bobina se describe como el recubrimiento de una bobina continua compuesta de un metal (por

ejemplo, acero o aluminio). Una vez recubierta, la bobina de recubrimiento se somete a un ciclo de curado térmico, ultravioleta, y/o electromagnético corto, para el endurecimiento (por ejemplo, secado y curado) del recubrimiento. Los recubrimientos de bobina proporcionan sustratos de metal recubiertos (por ejemplo, acero y/o aluminio) que pueden fabricarse en artículos formados, tales como latas de comida embutidas de 2 piezas, latas de comida de 3 piezas, tapas de lata de comida, latas embutidas y planchadas, tapas de latas de bebida, y similares.

5 Un recubrimiento por lavado se describe en el mercado como el recubrimiento del exterior de latas de dos piezas embutidas y planchadas ("D&I") con una capa delgada de recubrimiento protector. El exterior de estas latas D&I se "recubren por lavado" haciendo pasar latas de dos piezas preformadas D&I bajo una cortina de una composición de 10 recubrimiento. Las latas son invertidas, es decir, la tapa abierta de la lata está en la posición "hacia abajo" cuando se hace pasar a través de la cortina. Esta cortina de composición de recubrimiento toma una apariencia "similar a una cascada". Una vez que estas latas pasan bajo esta cortina de composición de recubrimiento, el material de recubrimiento líquido recubre de forma eficaz el exterior de cada lata. El exceso de recubrimiento se retira a través 15 del uso de una "cuchilla de aire." Una vez que la cantidad deseada de recubrimiento se aplica al exterior de cada lata, cada lata se hace pasar a través de un horno de curado térmico, ultravioleta, y/o electromagnético para endurecer (por ejemplo, secado y curado) el recubrimiento. El tiempo de residencia de la lata recubierta dentro de los límites del horno de curado es típicamente de 1 minuto a 5 minutos. La temperatura de curado dentro de este horno variará típicamente de 150 °C a 220 °C.

20 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 pre-cortado en "láminas" cuadradas o rectangulares. Las dimensiones típicas de estas láminas son aproximadamente un metro cuadrado. Una vez que se ha recubierto, cada lámina se cura. Una vez endurecidas (por ejemplo, secadas y curadas), las láminas del sustrato curado se acumulan y se 25 preparan para la fabricación posterior. Los recubrimientos de lámina proporcionan un sustrato de metal recubierto (por ejemplo, acero o aluminio) que puede fabricarse de forma exitosa en artículos formados, tales como latas de comida embutidas de 2 piezas, latas de comida de 3 piezas, tapas de lata de comida, latas embutidas y planchadas, tapas de lata de bebida, y similares.

30 Un recubrimiento de costura lateral se describe como la aplicación por pulverización de un recubrimiento líquido sobre el área soldada de latas de comida de tres piezas formadas. Cuando las latas de comida de tres piezas se están preparando, se forma una pieza rectangular de sustrato recubierto en un cilindro. La formación del cilindro se suministra de forma permanente debido a la soldadura de cada lado del rectángulo a través de la soldadura térmica. Una vez soldada, cada lata requiere típicamente una capa de recubrimiento líquido, que protege la "soldadura" 35 expuesta de la corrosión posterior u otros efectos al producto alimenticio contenido. Los recubrimientos líquidos que tienen este papel se denominan "tiras de costura lateral". Las tiras de costura lateral típicas se aplican por pulverización y se curan rápidamente a través del calor residual de la operación de soldadura además de un horno térmico, ultravioleta, y/o electromagnético pequeño.

40 Otra aplicación del recubrimiento y métodos de curado en el mercado también se visualizan, por ejemplo, electrorrecubrimiento, recubrimiento por extrusión, laminado, recubrimiento en polvo, y similares.

45 Los recubrimientos preferidos de la presente invención muestran una o más de las propiedades que se han descrito en la Sección de Ejemplos. Los recubrimientos más preferidos de la presente invención muestran una o más de las siguientes propiedades: valor de exposición de metal de menos de 3 mA; valor de exposición de metal después del daño por caída de menos de 3,5 mA; resultados de extracción global de menos de 50 ppm; proporción de adhesión de 10; proporción de alteración superficial del color de al menos 7; agrietamiento leve o ausencia en un ensayo de impacto inverso; sin agrietamiento (proporción de 10) en un ensayo de impacto domo; biselado por debajo de 0,51 cm (0,2 pulgadas); intervalo COF de 0,055 a 0,095; y después de la pasterización o retorta, una continuidad de menos de 20 mA.

50 En este documento se desvelan los siguientes puntos:

1. Un método de recubrimiento de una lata de comida o bebida, el método comprende:

55 formar una composición que comprende un polímero de látex polimerizado por emulsión, que comprende:

formar una sal de un poliuretano ácido- o anhídrido-funcional y una amina en un transportador que comprende agua para formar una dispersión acuosa;

combinar un componente de monómero etilénicamente insaturado con la dispersión acuosa; y

60 polimerizar el componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de la dispersión acuosa para formar un polímero de látex polimerizado por emulsión; y

aplicar la composición que comprende el polímero de látex polimerizado por emulsión a un sustrato de metal antes de o después de conformar el sustrato de metal en una lata de comida o bebida o parte de la misma.

2. El método del punto 1, en el que la aplicación de la composición a un sustrato de metal comprende aplicar la composición al sustrato de metal en forma de una bobina o lámina plana, endurecer el polímero de látex polimerizado por emulsión, y formar el sustrato en una lata de comida o bebida o parte de la misma.
- 5 3. El método del punto 2, en el que conformar el sustrato en una lata o parte de la misma comprende conformar el sustrato en una tapa de lata o un cuerpo de lata.
- 10 4. El método del punto 2, en el que la lata es una lata de comida embutida de 2 piezas, lata de comida de 3 piezas, tapa de lata de comida, lata embutida y planchada, tapa de lata de bebida, y similares.
- 10 5. El método del punto 1, en el que el sustrato de metal comprende acero o aluminio.
- 15 6. El método del punto 1, en el que la aplicación de la composición a un sustrato de metal comprende la aplicación de la composición al sustrato de metal después de que el sustrato de metal se forme en una lata o parte de la misma.
- 20 7. El método del punto 1, en el que la combinación de un componente de monómero etilénicamente insaturado con la dispersión acuosa comprende añadir el componente de monómero etilénicamente insaturado a la dispersión acuosa.
- 25 8. El método del punto 7, en el que el componente de monómero etilénicamente insaturado se añade progresivamente a la dispersión acuosa.
- 25 9. El método del punto 1, en el que el componente de monómero etilénicamente insaturado comprende una mezcla de monómeros.
- 30 10. El método del punto 9, en el que la mezcla de monómeros comprende al menos un monómero que contiene un grupo funcional oxirano.
- 30 11. El método del punto 10, en el que la mezcla de monómeros comprende al menos un monómero alfa, beta- etilénicamente insaturado que contiene un grupo funcional oxirano.
- 35 12. El método del punto 10, en el que el monómero que contiene un grupo funcional oxirano está presente en el componente de monómero etilénicamente insaturado en una cantidad de al menos el 0,1% en peso, en base al peso de la mezcla de monómero.
- 40 13. El método del punto 10, en el que el monómero que contiene un grupo funcional oxirano está presente en el componente de monómero etilénicamente insaturado en una cantidad no mayor del 30% en peso, en base al peso de la mezcla de monómero.
- 45 14. El método del punto 1 que comprende adicionalmente la combinación del polímero de látex polimerizado por emulsión con uno o más reticulantes, cargas, catalizadores, tintes, pigmentos, reveladores, prolongadores, lubricantes, agentes anticorrosión, agentes de control del flujo, agentes tixotrópicos, agentes dispersantes, antioxidantes, promotores de la adhesión, estabilizadores de luz, disolventes orgánicos, tensioactivos, o combinaciones de los mismos en la composición de recubrimiento.
- 50 15. El método del punto 1, en el que el polímero ácido-funcional tiene un valor de peso molecular medio de 1500 a 50.000.
- 50 16. El método del punto 1, en el que la composición está sustancialmente libre de BPA móvil y compuestos de glicidil éter aromático.
- 55 17. El método del punto 1, en el que la composición está sustancialmente libre de BPA de enlace y compuestos de glicidil éter aromático.
- 55 18. El método del punto 1, en el que la amina es una amina terciaria.
- 60 19. El método del punto 18, en el que la amina terciaria se selecciona entre el grupo que consiste en trimetil amina, dimetiletilanol amina, metildietanol amina, trietanol amina, etil metil etanol amina, dimetil etil amina, dimetil propil amina, dimetil 3-hidroxi-1-propil amina, dimetilbencil amina, dimetil 2-hidroxi-1-propil amina, dietil metil amina, dimetil 1-hidroxi-2-propil amina, trietil amina, tributil amina, N-metil morfolina y mezclas de los mismos.
- 65 20. El método del punto 1, en el que el polímero ácido- o anhídrido-funcional se neutraliza al menos al 25% con la amina en agua.
- 65 21. El método del punto 1, en el que el componente de monómero etilénicamente insaturado se polimeriza en

presencia de la dispersión acuosa con un iniciador de radicales libres soluble en agua a una temperatura de 0 °C a 100 °C.

22. El método del punto 21, en el que el iniciador de radicales libres comprende un iniciador de peróxido.
- 5 23. El método del punto 22, en el que el iniciador de radicales libres comprende peróxido de hidrógeno y benzoína.
24. El método del punto 21, en el que el iniciador de radicales libres comprende un sistema iniciador redox.
- 10 25. El método del punto 1, en el que la dispersión acuosa comprende adicionalmente un disolvente orgánico.
26. El método del punto 25 que comprende adicionalmente la retirada de al menos una parte del disolvente orgánico.
- 15 27. Un método de recubrimiento de una lata de comida o bebida, el método comprende:
- formar una composición que comprende un polímero de látex polimerizado por emulsión, que comprende:
- 20 formar una sal de un poliuretano ácido- o anhídrido-funcional y una amina terciaria en un transportador que comprende agua para formar una dispersión acuosa;
- combinar un componente de monómero etilénicamente insaturado que comprende del 0,1% en peso al 30% en peso de un monómero alfa, beta-etilénicamente insaturado de oxirano-funcional con la dispersión acuosa, en base al peso del componente de monómero; y
- 25 polimerizar el componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de la dispersión acuosa para formar un polímero de látex polimerizado por emulsión; y
- 30 28. Una lata de comida o bebida preparada mediante el método del punto 1.
29. Una lata de comida o bebida preparada mediante el método del punto 27.
- 35 30. Una lata de comida o bebida que comprende:
- una parte de cuerpo o una parte extrema que comprende un sustrato de metal; y
- una composición de recubrimiento dispuesta sobre el mismo, en la que la composición de recubrimiento comprende un polímero de látex polimerizado por emulsión, en el que el polímero de látex polimerizado por emulsión se prepara a partir de una sal de un poliuretano ácido- o anhídrido-funcional y una amina, un componente de monómero etilénicamente insaturado, y agua.
- 40 31. La lata del punto 30, en la que el componente de monómero etilénicamente insaturado comprende una mezcla de monómeros.
- 45 32. La lata del punto 31, en la que la mezcla de monómeros comprende al menos un monómero que contiene un grupo funcional oxirano.
33. La lata del punto 32, en la que la mezcla de monómeros comprende al menos un monómero alfa, beta-etilénicamente insaturado que contiene un grupo funcional oxirano.
- 50 34. La lata del punto 32, en la que el monómero que contiene un grupo funcional oxirano está presente en el componente de monómero etilénicamente insaturado en una cantidad del 0,1% en peso al 30% en peso, en base al peso de la mezcla de monómero.
- 55 35. La lata del punto 29, en la que el polímero ácido- o anhídrido-funcional comprende un poliuretano ácido- o anhídrido-funcional.
36. La lata del punto 29, en la que la amina es una amina terciaria.
- 60 37. Una composición para su uso en el recubrimiento de una lata de comida o bebida, la composición que comprende un polímero de látex polimerizado por emulsión, en la que el polímero de látex polimerizado por emulsión se prepara a partir de una sal de un poliuretano ácido- o anhídrido funcional y una amina, un componente de monómero etilénicamente insaturado, y agua.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos son ejemplos de referencia. A no ser que se indique otra cosa, todas las partes y porcentajes son en peso.

- 5 **Condiciones de Curado**
- 10 Para secados en horno por pulverización dentro de la bebida, las condiciones de curado implican mantener la temperatura medida en el domo de lata de 188 °C a 199 °C durante 30 segundos.
- 15 Para secados en horno de bobina de la tapa de bebida, las condiciones de curado implican el uso de una temperatura suficiente para proporcionar un pico de temperatura del metal dentro del tiempo especificado (por ejemplo, 10 segundos a 204 °C significa 10 segundos, en el horno, por ejemplo, y un pico de temperatura de metal alcanzada de 204 °C).
- 20 Las construcciones citadas se evaluaron mediante ensayos como se indica a continuación:
- 25 **Exposición de Metal Inicial**
- 30 Este método de ensayo determina la cantidad de superficie interior de la lata que no se ha recubierto de forma eficaz mediante el recubrimiento pulverizado. Esta determinación se realiza a través del uso de una solución eléctricamente conductora (NaCl al 1% en agua desionizada). La lata recubierta se carga con esta solución conductora, y una sonda eléctrica se une en contacto con el exterior de la lata (no recubierto, eléctricamente conductor). Una segunda sonda se sumerge en la solución de sal en la parte central del interior de la lata. Si cualquier metal sin recubrir está presente en el interior de la lata, se hace pasar una corriente entre estas dos sondas y registra un valor en una pantalla LED. El LED muestra las corrientes transportadas en miliamperios (mA). La corriente que se hace pasar es directamente proporcional a la cantidad de metal que no se ha cubierto de forma eficaz con recubrimiento. El objetivo es conseguir una cubierta de recubrimiento del 100% en la parte interior de la lata, que resultaría en una lectura del LED de 0,0 mA. Los recubrimientos preferidos proporcionaron valores de exposición de metal de menos de 3 mA, valores más preferidos de menos de 2 mA, e incluso más preferido valores de menos de 1 mA. Los valores de exposición de metal aceptables en el mercado son típicamente menores de 2,0 mA de media.
- 35 **Exposición de Metal Después del Daño por Caída**
- 40 La resistencia al daño por caída mide la capacidad del depósito recubierto a resistir las grietas después de que se simulen las condiciones de caída de una lata cargada. La presencia de grietas se mide haciendo pasar una corriente eléctrica a través de una solución de electrolito, como se ha descrito anteriormente en la sección de Exposición de Metal. Un depósito recubierto se carga con la solución de electrolito y la exposición de metal inicial se registra. La lata se carga después con agua y cayó a través de un tubo desde una altura especificada sobre un plano inclinado, generando una abolladura en el área de campana. La lata se hace girar después 180 grados, y el proceso se repite. Despues, el agua se retira de la lata y la exposición de metal se mide de nuevo como se ha descrito anteriormente. Si no hay daño, no se observará cambio en la corriente (mA). Típicamente, se registra una media de 6 ó 12 realizaciones del depósito. Se expresan ambos resultados de las exposiciones de metal antes y después de la caída. Cuanto menor sea el valor de miliamperio, mejor será la resistencia del recubrimiento al daño por caída. Los recubrimientos preferidos proporcionan valores de exposición de metal después de daño por caída de menos de 3,5 mA, más preferido valores de menos de 2,5 mA, e incluso más preferido valores de menos de 1,5 mA.
- 45 **Resistencia a Disolvente**
- 50 La extensión de "curar" o reticulación de un recubrimiento se mide como una resistencia a los disolventes, tal como metil etil cetona (MEK, disponible en Exxon, Newark, NJ) o alcohol isopropílico (IPA). Este ensayo se realiza como se describe en la norma ASTM D 5402 - 93. Se indica el número de doble-frotamiento (es decir, un movimiento hacia atrás-y hacia delante).
- 55 **Extracciones Globales**
- 60 El ensayo de extracción global se diseña para estimar la cantidad total de material móvil que puede migrar potencialmente fuera de un recubrimiento y en comida envasada en una lata recubierta. Típicamente, el sustrato recubierto se somete a mezclas de agua o disolvente en una variedad de condiciones para simular un uso final proporcionado. Las condiciones y medios de extracción aceptables pueden encontrarse en el documento 21CFR 175.300 párrafos (d) y (e). El límite de extracción global permisible como se define por la regulación FDA es 50 partes por millón (ppm).
- 65 El procedimiento de extracción usado en la presente invención se describe en el documento 21CFR 175.300 párrafo (e) (4) (xv) con las siguientes modificaciones para asegurar el peor caso de escenario de funcionamiento: 1) el

contenido de alcohol se aumentó al 10% en peso y 2) los depósitos cargados se mantuvieron durante un periodo de equilibrio de 10 días a 37,78 °C (100 °F). Estas condiciones son por la publicación FDA "Guidelines for Industry" para la preparación de Notificaciones de Contacto con Alimentos. La lata de bebida recubierta se cargó con etanol acuoso al 10 por ciento en peso y se sometió a condiciones de pasteurización 65,56 °C (150°F) durante 2 horas, seguido de

5 un periodo de equilibrio de 10 días a 37,78 °C (100°F). La determinación de la cantidad de extractivos se determinó como se describe en el documento 21 CFR 175.300 párrafo (e) (5), y los valores de ppm se calcularon en base al área superficial de la lata (no tapa) de 44 pulgadas cuadradas con un volumen de 355 ml. Los recubrimientos preferidos proporcionan resultados de extracción global de menos de 50 ppm, los resultados más preferidos de menos de 10 ppm, resultados incluso más preferidos de menos de 1 ppm. Lo más preferible, los resultados de extracción global son de forma óptima no detectables.

10 Adhesión

El ensayo de adhesión se realiza para evaluar si el recubrimiento se adhiere al sustrato recubierto. El ensayo de adhesión se realizó de acuerdo con la norma ASTM D 3359 - Método de Ensayo B, usando cinta SCOTCH 610, disponible en la Compañía 3M de Saint Paul, Minnesota. La adhesión se clasifica generalmente en una escala de 0-10 en la que una categoría de "10" indica ausencia de fallo de la adhesión, una categoría de "9" indica que el 90% del recubrimiento permanece adherido, una categoría de "8" indica que el 80% del recubrimiento permanece adherido, y así sucesivamente. Las categorías de adhesión de 10 se desean típicamente para recubrimientos viables en el mercado.

20 Resistencia a la Alteración superficial del color

La resistencia a la alteración superficial del color mide la capacidad de un recubrimiento a resistir el ataque mediante varias soluciones. Típicamente, la alteración superficial del color se mide mediante la cantidad de agua absorbida en una película recubierta. Cuando la película absorbe agua, se vuelve generalmente turbia o se muestra blanca. La alteración superficial del color se mide generalmente de forma visual usando una escala de 0-10 en la que una categoría de "10" indica ausencia de alteración superficial del color y una categoría de "0" indica blanqueamiento completo de la película. Las categorías de alteración superficial del color de al menos 7 se desean típicamente para recubrimientos viables en el mercado y de forma óptima 9 o superior.

30 Proceso o Resistencia a Retorta

35 Esto es una medida de la integridad del recubrimiento del sustrato recubierto después de la exposición a calor y presión con un líquido tal como agua. El procedimiento de retorta no se requiere necesariamente para todos los recubrimientos de comida y bebida, pero es deseable para algunos tipos de producto que se envasan en condiciones de retorta. El procedimiento es similar al ensayo de Esterilización o Pasteurización. El ensayo se consigue sometiendo el sustrato a calor que varía de 105-130 °C y una presión que varía de 0,7 a 1,05 kg/cm² durante un periodo de 15 a 90 minutos. Para la presente evaluación, el sustrato recubierto se sumergió en agua desionizada y se sometió a un calor de 121 °C (250 °F) y presión de 1,05 kg/cm² durante un periodo de 90 minutos.

40 40 El sustrato recubierto se sometió a ensayo después para la adhesión y la alteración superficial del color como se ha descrito anteriormente. En aplicaciones de comida o bebida que requieren procedimiento de retorta, las categorías de adhesión de 10 y categorías de alteración superficial del color de al menos 7 se desean típicamente para recubrimientos viables en el mercado.

45 Agrietamiento - Resistencia al Impacto Inverso

50 El impacto inverso mide la capacidad del sustrato recubierto para soportar la deformación encontrada cuando se sometieron a impacto mediante un punzón de acero con un cabezal hemisférico. Para la presente evaluación, el sustrato recubierto se sometió a 1,36 N m (12 in-lbs) de fuerza usando un Impactómetro y Resistómetro "coverall" BYK-Gardner y se evaluó de forma visual para observar micro-grietas o micro-fracturación- comúnmente denominado como agrietamiento. Las piezas de ensayo se sometieron a impacto en el lado sin recubrir o inverso. Una categoría de 10 indica ausencia de agrietamiento y sugiere una flexibilidad y curado suficientes. Una categoría de 0 indica fallo completo. Los recubrimientos viables en el mercado muestran preferiblemente agrietamiento ligero o ausencia del mismo en un ensayo de impacto inverso.

55 Impacto en Domo

60 El impacto en domo se evaluó sometiendo el vértice domo de una lata de bebida de 340,19 g (12 oz.) a un impacto inverso como se ha descrito en la sección anterior. El agrietamiento se evaluó después del impacto. Una categoría de 10 indica ausencia de agrietamiento y sugiere suficiente flexibilidad y curado. Una categoría de 0 indica fallo completo. Los recubrimientos para interiores de lata de bebida muestran preferiblemente ausencia de agrietamiento (categoría de 10) en un impacto en domo.

65 Ensayo de Detergente Joy

Una solución de Detergente JOY al 1% (disponible en Procter & Gamble) en agua desionizada se prepara y se

calienta a 82 °C (180°F). Los paneles recubiertos se sumergen en la solución calentada durante 10 minutos y se retiran después, se aclaran, y se secan. Después, se evalúan las muestras para la adhesión y alteración superficial del color, como se ha descrito anteriormente. Los recubrimientos interiores de bebida viables en el mercado proporcionan preferiblemente categorías de adhesión de 10 y categorías de alteración superficial del color de al menos 7, de forma óptima al menos 9, en el ensayo de detergente.

5 Biselado

10 Biselado es un término usado para describir la pérdida de adhesión de un recubrimiento en la pestaña de una tapa de lata de bebida. Cuando una lata de bebida se abre, una parte de película libre puede estar presente a través de la abertura de la lata si el recubrimiento pierde adhesión en la pestaña. Esto es biselado.

15 Para someter a ensayo el biselado, una "pestaña" se anota en la parte trasera de un panel recubierto, con el lado recubierto del panel orientado hacia abajo. La pieza de ensayo se pasteriza después como se describe en la sección de Pasteurización a continuación.

20 Después de la pasteurización, se usan alicates para doblar la "pestaña" cortada en un ángulo de 90 grados fuera del lado recubierto del sustrato. La pieza de ensayo se coloca después en una superficie plana, el lado recubierto hacia abajo. La "pestaña" cortada se agarra usando alicates y la "pestaña" se arrastra desde el panel de ensayo en un ángulo de 180 grados hasta que se retira completamente. Después de retirar la "pestaña", se mide cualquier recubrimiento que se extienda en la abertura en el panel de ensayo. La distancia de la mayor penetración (biselado) se expresa en pulgadas. Los recubrimientos para las tapas de bebida muestran preferiblemente biselado por debajo de 0,508 cm (0,2 pulgadas), más preferiblemente por debajo de 0,254 cm (0,1 pulgadas), lo más preferible por debajo de 0,127 cm (0,05 pulgadas), y de forma óptima por debajo de 0,051 cm (0,02 pulgadas).

25 Ensayo de Detergente Dowfax

30 El ensayo "Dowfax" se diseña para medir la resistencia de un recubrimiento a una solución de detergente en ebullición. Esto es una realización de ensayo general para recubrimientos de tapa de bebida y se usa principalmente para evaluar la adhesión. Históricamente, este ensayo se usó para indicar problemas con la interacción de un recubrimiento a un pretratamiento de sustrato. La solución se prepara mezclando 5 ml de Dowfax 2A1 (producto de Dow Chemical) en 3000 ml de agua desionizada. Típicamente, las tiras de sustrato recubiertas se sumergen en la solución de Dowfax en ebullición durante 15 minutos. Las tiras se aclaran después y se enfrian en agua desionizada, se secan, y después se someten a ensayo y se clasifican para la alteración superficial del color y la adhesión como se ha descrito anteriormente. Los recubrimientos de tapa de bebida preferidos proporcionan categorías de adhesión de 10 y categorías de alteración superficial del color de al menos 4, más preferiblemente 6 o por encima en el ensayo de detergente Dowfax.

35 Esterilización o Pasteurización

40 El ensayo de esterilización o pasteurización determina cómo un recubrimiento soporta las condiciones de procesamiento para diferentes tipos de productos alimenticios envasados en un depósito. Típicamente, un sustrato recubierto se sumerge en un baño de agua y se calienta durante 5-60 minutos a temperaturas que varían de 65 °C a 100 °C. Para la presente evaluación, el sustrato recubierto se sumergió en un baño de agua desionizada durante 45 minutos a 85 °C. El sustrato recubierto se retiró después del baño de agua y se sometió a ensayo para la adhesión y alteración superficial del color del recubrimiento como se ha descrito anteriormente. Los recubrimientos viables en el mercado proporcionan preferiblemente resistencia a pasteurización adecuada con adhesión perfecta (categoría de 10) y categorías de alteración superficial del color de al menos 5, de forma óptima al menos 9.

50 Coeficiente de Fricción

55 El coeficiente de fricción (COF) es una medida de la lubricidad de un recubrimiento y se usa para proporcionar una indicación de cómo un recubrimiento curado se comportará en un equipo de fabricación comercial y prensas. Típicamente, los lubricantes se añaden a recubrimientos que requieren una fabricación de aplicación agresiva para proporcionar la lubricidad apropiada.

60 Para la presente evaluación, un Comprobador de Movilidad/Lubricidad Altek Modelo 9505AE con un registrador cronológico se usó para medir el COF de recubrimientos de tapa de bebida de curado sobre sustratos de aluminio. El instrumento funciona arrastrando una pala de arrastre con rodamientos de acero unidos a un barra de carga a través de la superficie del sustrato recubierto, y el COF se traza provisionalmente como resistencia en una escala 0-10 de papel cuadriculado. Cada unidad corresponde a 0,25 unidades COF. Los recubrimientos de la presente invención se formulán para proporcionar un intervalo COF preferido de 0,055 a 0,095.

65 Fabricación o Continuidad de la Tapa

Este ensayo mide la capacidad de un sustrato recubierto para retener su integridad según experimenta el proceso

de formación necesario para producir una tapa de lata de bebida. Es una medida de la presencia o ausencia de grietas o fracturas en la tapa formada. La tapa se coloca típicamente en una copa cargada con una solución de electrolito. La copa se invierte para exponer la superficie de la tapa a la solución de electrolito. La cantidad de corriente eléctrica que pasa a través de la tapa se mide después. Si el recubrimiento permanece intacto (sin grietas o fracturas) después de la fabricación, una corriente mínima pasará a través de la tapa.

Para la presente evaluación, 202 tapas de bebida de abertura convencionales completamente convertidas se expusieron durante un periodo de 4 segundos a una solución de electrolito comprendida de NaCl al 1% en peso en agua desionizada. La exposición de metal se midió usando un WACO Enamel Rater II, disponible en Wilkens-Anderson Company, Chicago, IL, con una tensión de salida de 6,3 voltios. La corriente eléctrica medida, en miliamperios, se expresa. Tipicamente, las continuidades de la tapa se someten a ensayo inicialmente y después las tapas se someten a pasteurización o retorta.

Los recubrimientos preferidos de la presente invención pasan inicialmente menos de 10 miliamperios (mA) cuando se someten a ensayo como se ha descrito anteriormente, más preferiblemente menos de 5 mA, lo más preferible menos de 2 mA, y de forma óptima menos de 1 mA. Después de la pasteurización o retorta, los recubrimientos preferidos proporcionan continuidades de menos de 20 mA, más preferiblemente menos de 10 mA, incluso más preferiblemente menos de 5 mA, e incluso más preferiblemente menos de 2 mA.

20 Lista de Materias Primas e Ingredientes

La siguiente tabla enumera algunas de las materias primas e ingredientes usados en los siguientes ejemplos. Los materiales o proveedores alternativos pueden sustituirse como se aprecia por un experto en la materia

Nombre Químico	Nombre Comercial	Proveedor	Ubicación
Ácido Metacrílico Glacial		Rohm & Haas	Philadelphia, PA
Butil Acrilato		Rohm & Haas	Philadelphia, PA
Estireno		Rohm & Haas	Philadelphia, PA
Peróxido de Benzoílo		Norac Company	Helena, AR
Butanol		Dow	Midland, MI
Butil éter de Etilenglicol	Butyl Cellosolve/Dowanol EB	Dow	Midland, MI
Butil Metacrilato		Rohm & Haas	Philadelphia, PA
Peroctato de <i>t</i> -Butilo		Arkema	Philadelphia, PA
Etil acrilato		Rohm & Haas	Philadelphia, PA
Ácido acrílico		Rohm & Haas	Philadelphia, PA
Hidroxipropilmetacrilato	ROCRYL 410	Rohm & Haas	Philadelphia, PA
Hidroxietil metacrilato	ROCRYL 400	Rohm & Haas	Philadelphia, PA
Dimetiletanol amina		Huntsman Chemical	Dallas, TX
Glicidil metacrilato	SR 379	Sartomer, Inc	Warrington, PA
Peróxido de Hidrógeno		Ashland Chemical	Pittsburgh, PA
Benzoina		Estron	Calvert City, KY
N-Isobutoximetacrilamida	Monómero CYLINK IBMA	Cytec Ind.	West Patterson, NJ
Alcohol amílico		Dow	Midland, MI
Butil éter de Propilenglicol	DOWANOL PNB	Dow	Midland, MI
Alcohol etoxilado secundario	TERGITOL 15-S-7	Dow	Midland, MI
sec-butanol		Dow	Midland, MI
Cera de Polietileno	Slipayd 404	Elementis	Staines, UK
Fenólico basado en Fenol Termoestable	SD-912B	Valspar	Minneapolis, MN
Emulsión de cera de Carnuba	Michemlube 160 PFE	Michelman	Cincinnati, OH
Alcohol isooctílico		Aldrich Chemical	Milwaukee, WI
Cera de Polietileno	Lanco Glidd 5118	Lubrizol	Wickliffe, OH
Dipropilenglicol		Aldrich Chemical	Milwaukee, WI
Ácido Isoftálico		BP Amoco	Chicago, IL
Óxido de Dibutil estaño	Fastcat 4201	Arkema	Philadelphia, PA
Xileno		Exxon	Newark, NJ
Anhídrido Trimelítico		BP Amoco	Chicago, IL
Complejo de Hierro	Hamp-OL 4,5% Iron	Traylor Chemical	Orlando, FL
Ácido eritórbico		Aldrich Chemical	Milwaukee, WI
T-Butilhidoperóxido	Trigonox A-W70	Akzo	Philadelphia, PA
Etilenglicol		Ashland Chemical	Pittsburgh, PA

Nombre Químico	Nombre Comercial	Proveedor	Ubicación
Ácido sebácico		Ivanhoe Industries	Tampa, FL
1,4-ciclohexano dimetanol al 90% en agua	CHDM-90	Eastman	Kingsport, TN
Ácido Butí Estanoico	Fastcat 4100	Arkema	Philadelphia, PA
Ácido 4-Hidroxibenzoico		Acros Organics through Fisher Scientific	Houston, TX
Diglicidil éter de 1,4-ciclohexano dimetanol	Erisys GE-22	CVC Specialty Chemicals	Maple Shade, NJ
Yoduro de etiltrifenil fosfonio	Catalyst 1201	Deepwater Chemicals	Woodward, OK
Anhídrido succínico		JLM Marketing	Tampa, FL
Bisfenol A		Dow	Midland, MI
Diglicidil éter de Bispenol A	Epon 828	Resolution Performance Products	Houston, TX
Metilisobutil cetona		Dow	Midland, MI
Éster dibásico		Dupont	Wilminton, DE
Metyl éter de propilenglicol	Dowanol PM	Dow	Midland, MI

Ejemplo 1: Realización 1. Preparación de Acrílico Ácido-Funcional

Una premezcla de 512,6 partes de ácido metacrílico glacial (MAA), 512,6 partes de acrilato de butilo (BA), 114,0 partes de estireno, y 73,2 partes de peróxido de benzoilo (humedad al 70%) se preparó en un recipiente separado. Un matraz de 3 litros se equipó con un agitador, condensador de reflujo, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. Se añadió el diez por ciento de la premezcla al matraz junto con 405,9 partes de butanol y 30,6 partes de agua desionizada. A la premezcla restante se añadieron 496,1 partes de butanol y 38,3 partes de agua desionizada. Con la atmósfera protectora de nitrógeno fluyendo en el matraz, los contenidos se calentaron a 93 °C. A 93 °C, el calentamiento externo se detuvo y el material se dejó aumentar en temperatura durante quince minutos. Después de quince minutos, el lote estaba a 97 °C, y la premezcla restante se añadió uniformemente durante dos horas manteniendo de 97 °C a 100 °C. Cuando la adición de premezcla se completó, el recipiente de premezcla se aclaró con 5 partes de butanol. El lote se mantuvo a temperatura durante dos horas y media. El calentamiento fue discontinuo y se añadieron 317,7 partes de butil cellosolve. El prepolímero acrílico resultante tuvo sólidos (NV) al 44,3%, con un índice de acidez de 313 y una viscosidad Brookfield (según se determina por la norma ASTM D-2196) de 4.990 centipoise (cps).

Ejemplo 1: Realización 2. Preparación de Acrílico Ácido-Funcional

Una premezcla de 677,7 partes de ácido metacrílico glacial, 677,7 partes de metacrilato de butilo (BMA), 150,8 partes de estireno, y 96,9 partes de peróxido de benzoilo (humedad al 70%) se preparó en un recipiente separado. Un matraz de 5 litros se equipó con un agitador, condensador de reflujo, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. Se añadió el diez por ciento de la premezcla al matraz junto con 536,9 partes de butanol y 40,7 partes de agua desionizada. A la premezcla restante se añadieron 758,1 partes de butanol y 50,6 partes de agua desionizada. Con la atmósfera protectora de nitrógeno fluyendo en el matraz, los contenidos se calentaron a 93 °C. A 93 °C, el calentamiento externo se detuvo y el material se dejó aumentar en temperatura durante diez minutos. Después de diez minutos, el lote estaba a 98 °C, y la premezcla restante se añadió uniformemente durante dos horas manteniendo de 97 °C a 100 °C. El lote se mantuvo a temperatura durante tres horas. El calentamiento fue discontinuo y el lote se enfrió. El prepolímero acrílico resultante tuvo NV al 49,9%, con un índice de acidez de 304 y una viscosidad Brookfield de 101.000 centipoise.

Ejemplo 1: Realización 3. Preparación de Acrílico Ácido-Funcional

Una premezcla de 802,6 partes de ácido metacrílico glacial, 807 partes de metacrilato de butilo, 178,5 partes de estireno, 80,3 partes de peroctato de *t*-butilo, 838,5 partes de butanol y 59,9 partes de agua desionizada se preparó en un recipiente separado. Un matraz de 5 litros se equipó con un agitador, condensador de reflujo, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. Se añadieron al matraz de 5 litros 635,8 partes de butanol y 48,1 partes de agua desionizada. El matraz se calentó a 94 °C. A 94 °C, se añadieron 12,5 partes de peroctato de *t*-butilo. El lote se mantuvo durante cinco minutos después de lo cual la premezcla se añadió durante dos horas y media. Se preparó una segunda premezcla que contenía 59,2 partes de butanol y 16,1 partes de peroctato de *t*-butilo. Cuando la adición de la primera premezcla se completó la segunda premezcla se añadió durante 30 minutos. Una vez completado, el lote se mantuvo durante 30 minutos. Una extracción de 3,4 partes de peroctato de *t*-butilo se añadió y el lote se mantuvo durante dos horas. Después de mantener durante dos horas, el calor fue discontinuo y el lote se enfrió. El prepolímero acrílico resultante tuvo NV al 50,1%, con un índice de acidez de 292 y una viscosidad Brookfield de 150.000 centipoise.

Ejemplo 1: Realización 4. Preparación de Acrílico Ácido-Funcional

Una premezcla de 802,6 partes de ácido metacrílico glacial, 445,9 partes de acrilato de etilo, 535,1 partes de estireno, y 108,6 partes de peroctoato de *t*-butilo, 838,5 partes de butanol y 59,9 partes de agua desionizada se preparó en un recipiente separado. Un matraz de 5 litros se equipó con un agitador, condensador de reflujo, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. Se añadieron al matraz de 5 litros 635,8 partes de butanol y 48,1 partes de agua desionizada. El matraz se calentó a 94 °C. A 94 °C, se añadieron 16,6 partes de peroctoato de *t*-butilo. El lote se mantuvo durante cinco minutos después de lo cual la premezcla se añadió durante dos horas y media. Se preparó una segunda premezcla que contenía 59,2 partes de butanol y 21,2 partes de peroctoato de *t*-butilo. Cuando la adición de la primera premezcla se completó la segunda premezcla se añadió durante 30 minutos. Una vez completado, el lote se mantuvo durante 30 minutos. Una extracción de 4,6 partes de peroctoato de *t*-butilo se añadió y el lote se mantuvo durante dos horas. Después de mantener durante dos horas el calor fue discontinuo y el lote se enfrió. El prepolímero acrílico resultante tuvo NV al 49,8%, con un índice de acidez de 303 y una viscosidad Brookfield de 21.650 centipoise.

Ejemplo 1: Realizaciones 5-11

Usando técnicas a partir del Ejemplo 1: Realización 4, se prepararon los sistemas mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1: Acrílicos Ácido-Funcionales

Ej. 1	Realización 4	Realización 5	Realización 6	Realización 7	Realización 8	Realización 9	Realización 10	Realización 11
MAA	45	30	45	0	30	45	25	45
EA	25	50	45	23	0	15	30	0
Estireno	30	5	10	10	25	0	25	10
BMA	0	15	0	31	0	40	0	45
AA'	0	0	0	36	0	0	0	0
BA	0	0	0	0	45	0	0	0
HPMA ²	0	0	0	0	0	0	20	0
Sólidos	49,8%	62,8%	49,4%	51,4%	55,4%	49,6%	50,5%	49,7%
Índice de acidez	303	198	295	246	192	293	155	292
Visc. Brookfield (cps)	21.650	50.000	8.730	1.100	6.660	27.800	3.532	106.000
Ácido acrílico glacial								
² Metacrilato de hidroxipropilo								

Ejemplo 1: Realización 12. Preparación de Acrílico Ácido-Funcional

Una premezcla de 803,4 partes de ácido metacrílico glacial, 446,3 partes de acrilato de etilo (EA), 535,5 partes de estireno, 153 partes de peróxido de benzoilo (humedad al 70%), 839,2 partes de butanol, y 60 partes de agua desionizada se preparó en un recipiente separado. Un matraz de 5 litros se equipó con un agitador, condensador de reflujo, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. Al matraz, se añadieron 636,3 partes de butanol y 48,2 partes de agua desionizada se añadieron y se calentó de 97 °C a 100 °C con una atmósfera protectora de nitrógeno que fluye en el matraz. La premezcla se añadió uniformemente durante dos horas y media manteniendo de 97 °C a 100 °C. Cuando la premezcla estuvo en el recipiente se aclaró con 59,2 partes de butanol y se añadió al matraz. El lote se mantuvo a temperatura durante dos horas. El calentamiento fue discontinuo y el lote se enfrió. El prepolímero acrílico resultante tuvo NV al 50,2%, con un índice de acidez de 301 y una viscosidad Brookfield de 25.400 centipoise.

Ejemplo 1: Realizaciones 13-15

Usando técnicas a partir del Ejemplo 1: Realización 12 se prepararon los sistemas mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2: Acrílicos Ácido-Funcionales

Ejemplo N° 1:	Realización 12	Realización 13	Realización 14	Realización 15
MAA	45	25	35	25
EA	25	25	25	33
Estireno	30	30	30	22
HPMA	0	20	10	20
Sólidos	51,2%	50,2%	50,0%	50,3%
Índice de acidez	301	171	234	169
Viscosidad Brookfield (cps)	25.400	2.820	6.020	2.220

Ejemplo 2: Realización 1. Preparación de Sal de Acrílico Ácido-Funcional

Se equipó un matraz de 3 litros con un agitador, condensador de reflujo, tubo Dean Stark, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. En el matraz se añadieron 711,5 partes del acrílico del Ejemplo

5 1: Realización 1, 762,9 partes de agua desionizada, y 56,9 partes de dimetil etanol amina (DMEA). Los contenidos se calentaron a reflujo y 553 partes se destilaron del matraz. Después de completarse la destilación, se añadieron 598 partes de agua desionizada. El lote se enfrió proporcionando una solución acrílica al 20,3% en sólidos e índice de acidez de 307.

10 Ejemplo 2: Realización 2. Preparación de Sal de Acrílico Ácido-Funcional

Se equipó un matraz de 5 litros con un agitador, condensador de reflujo, tubo Dean Stark, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. En el matraz se añadieron 1853 partes del acrílico del Ejemplo

15 1: Realización 2, 2220,4 partes de agua desionizada, y 163,3 partes de dimetil etanol amina. Los contenidos se calentaron a reflujo y 1587 partes se destilaron del matraz. Después de completarse la destilación, se añadieron 1718 partes de agua desionizada. El lote se enfrió proporcionando una solución acrílica al 22,2% en sólidos, índice de acidez de 294, pH de 6,0, y una viscosidad de 13 segundos (viscosidad de copa Ford Número 4 como se determina por la norma ASTM D-1200).

20 Ejemplo 2: Realización 3. Preparación de Sal de Acrílico Ácido-Funcional

Se equipó un matraz de 5 litros con un agitador, condensador de reflujo, tubo Dean Stark, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. En el matraz se añadieron 1852,3 partes del acrílico del Ejemplo

25 1: Realización 3, 2219 partes de agua desionizada, y 163 partes de dimetil etanol amina. Los contenidos se calentaron a reflujo y 1463 partes se destilaron del matraz. Después de completarse la destilación, se añadieron 1581 partes de agua desionizada. El lote se enfrió proporcionando una solución acrílica al 21,6% en sólidos, índice de acidez de 284, pH de 6,23, y una viscosidad de 13 segundos (copa Ford Número 4).

30 Ejemplo 2: Realización 4. Preparación de Sal de Acrílico Ácido Funcional

Se equipó un matraz de 5 litros con un agitador, condensador de reflujo, tubo Dean Stark, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. En el matraz se añadieron 1799,2 partes del acrílico del Ejemplo

35 1: Realización 4, 2155,9 partes de agua desionizada, y 158,6 partes de dimetil etanol amina. Los contenidos se calentaron a reflujo y 1541 partes se destilaron del matraz. Después de completarse la destilación, se añadieron 1615 partes de agua desionizada. El lote se enfrió proporcionando una solución acrílica al 22,1% en sólidos, índice de acidez de 302, pH de 6,55, y una viscosidad Brookfield de 2060 centipoise.

Ejemplo 2: Realizaciones 5-15

40 Usando técnicas a partir del Ejemplo 2: Realización 4 se prepararon los sistemas mostrados en la Tabla 3. Cada realización del Ejemplo 2 usó la realización numerada correspondiente a partir del Ejemplo 1. Es decir, el Ejemplo 2: Realización 5 usó el prepolímero acrílico a partir del Ejemplo 1: Realización 5, etc.

Tabla 3: Sales Acrílicas Ácido-Funcionales

Ej. 2:	Realización 4	Realización 5	Realización 6	Realización 7	Realización 8	Realización 9
Sólidos	22,1 %	21,4%	21,6%	22,0%	21,7%	21,3%
Índice de acidez	302	198	291	248	193	291
pH	6,55	6,49	5,96	5,95	7,30	6,26
Viscosidad ¹	2,060 cps	1,050 cps	1,770 cps	---	---	20 s
Ej. 2:	Realización 10	Realización 11	Realización 12	Realización 13	Realización 14	Realización 15
Sólidos	21,7%	21,7%	22,0%	21,3%	21,7%	22,2%
Índice de acidez	153	300	291	169	231	271
pH	7,29	6,54	6,37	6,72	---	6,67
Viscosidad ¹	881 cps	15 s	167 cps	304 cps	248 cps	1900 cps

¹ Valores de viscosidad Brookfield en cps y valores de viscosidad de copa Ford Número 4 en s.

Ejemplo 3: Realización 1. Emulsión

Un matraz de 1 litro se equipó con un agitador, condensador de reflujo, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. En el matraz se añadieron 313,9 partes de sal del Ejemplo 2: Realización 3 y 267,3 partes de agua desionizada. Los contenidos del matraz se calentaron a 75 °C a 280 revoluciones por minuto (RPM). En un recipiente separado, se preparó una premezcla de 71,4 partes de estireno, 116,3 partes de metacrilato de butilo, y 16,3 partes de metacrilato de glicidilo (GMA). Una vez que el matraz estuvo a 75 °C, se añadió el 10% de la premezcla seguido de 2,04 partes de benzoína y 20 partes de agua desionizada. El matraz se calentó adicionalmente a 79 °C. A 79 °C, se añadieron 2,04 partes de peróxido de hidrógeno al 35% y se mantuvo durante cinco minutos. Después de cinco minutos el control de temperatura se ajustó a 81 °C y la premezcla restante se añadió durante un periodo de una hora. Cuando la adición se completó, se usaron 20 partes de agua desionizada para aclarar la premezcla residual en el matraz. El lote se mantuvo durante diez minutos y después se añadieron 0,35 partes de benzoína, 20 partes de agua desionizada, y 0,35 partes de peróxido de hidrógeno al 35%. Después de dos horas el calor se retiró y el lote se enfrió. Esto proporcionó una emulsión al 31,9% en sólidos, índice de acidez de 63,3, pH de 6,48, y una viscosidad Brookfield de 203 centipoise.

Ejemplo 3: Realización 2. Emulsión

Un matraz de 0,5 litros se equipó con un agitador, condensador de reflujo, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. En el matraz se añadieron 155,6 partes de sal del Ejemplo 2: Realización 4 y 120,6 partes de agua desionizada. Los contenidos del matraz se calentaron a 75 °C a 240 RPM. En un recipiente separado, se preparó una premezcla de 66,3 partes de estireno, 19,6 partes de acrilato de etilo, y 7,5 partes de metacrilato de glicidilo. Una vez que el matraz estuvo a 75 °C, se añadió el 10% de la premezcla seguido de 0,91 partes de benzoína y 9,4 partes de agua desionizada. El matraz se calentó adicionalmente a 79 °C. A 79 °C, se añadieron 0,91 partes de peróxido de hidrógeno al 35% y se mantuvo durante cinco minutos. Después de cinco minutos el control de temperatura se ajustó a 81 °C y la premezcla restante se añadió durante una hora. Cuando la adición se completó, se usaron 9,4 partes de agua desionizada para aclarar la premezcla residual en el matraz. El lote se mantuvo durante diez minutos y después se añadieron 0,16 partes de benzoína, 9,4 partes de agua desionizada y 0,16 partes de peróxido de hidrógeno al 35%. Después de dos horas el calor se retiró y el lote se enfrió. Esto proporcionó una emulsión al 30,9% en sólidos, índice de acidez de 83,8, pH de 6,70, y una viscosidad de 40 segundos (copa Ford Número 4).

Ejemplo 3: Realización 3. Emulsión

Un matraz de 1 litro se equipó con un agitador, condensador de reflujo, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. En el matraz se añadieron 311,2 partes de sal del Ejemplo 2: Realización 4 y 241,2 partes de agua desionizada. Los contenidos del matraz se calentaron a 75 °C a 270 RPM. En un recipiente separado, se preparó una premezcla de 112,1 partes de estireno, 59,8 partes de acrilato de etilo, y 14,9 partes de metacrilato de glicidilo. Una vez que el matraz estuvo a 75 °C, se añadió el 10% de la premezcla seguido de 1,87 partes de benzoína y 18,8 partes de agua desionizada. El matraz se calentó adicionalmente a 79 °C. A 79 °C, se añadieron 1,87 partes de peróxido de hidrógeno al 35% y se mantuvo durante cinco minutos. Después de cinco minutos, el control de temperatura se ajustó a 81 °C y la premezcla restante se añadió durante una hora. Cuando la adición se completó, se usaron 18,8 partes de agua desionizada para aclarar la premezcla residual en el matraz. El lote se mantuvo durante diez minutos y después se añadieron 0,32 partes de benzoína, 18,8 partes de agua desionizada y 0,32 partes de peróxido de hidrógeno al 35%. Después de dos horas, el calor se retiró y el lote se enfrió. Esto proporcionó una emulsión al 31,8% en sólidos, índice de acidez de 76,7, pH de 6,67, y una viscosidad de 28 segundos (copa Ford Número 4).

Ejemplo 3: Realización 4. Emulsión

Un matraz de 5 litros se equipó con un agitador, condensador de reflujo, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. En el matraz se añadieron 1525,0 partes de sal del Ejemplo 2: Realización 4 y 1219,1 partes de agua desionizada. Los contenidos del matraz se calentaron a 70 °C a 250 RPM. En un recipiente separado, se preparó una premezcla de 380,4 partes de estireno, 278,3 partes de acrilato de butilo, 194,9 partes de metacrilato de butilo y 74,2 partes de metacrilato de glicidilo. Una vez que el matraz estuvo a 70 °C, se añadió el 10% de la premezcla seguido de 9,29 partes de benzoína y 92,9 partes de agua desionizada. El matraz se calentó adicionalmente a 79 °C. A 79 °C, se añadieron 9,29 partes de peróxido de hidrógeno al 35% y se mantuvo durante cinco minutos. Después de cinco minutos el control de temperatura se ajustó a 81 °C y la premezcla restante se añadió durante una hora. Cuando la adición se completó, se usaron 92,9 partes de agua desionizada para aclarar la premezcla residual en el matraz. El lote se mantuvo durante diez minutos y después se añadieron 1,59 partes de benzoína, 92,9 partes de agua desionizada, y 1,59 partes de peróxido de hidrógeno al 35%. El lote se mantuvo durante 45 minutos y después se añadieron 0,52 partes de benzoína y 0,52 partes de peróxido de hidrógeno al 35%. Después de dos horas, el calor se retiró y el lote se enfrió. Esto proporcionó una emulsión al 31,4% en sólidos, índice de acidez de 64,1, pH de 6,95, y una viscosidad de 22 segundos (copa Ford Número 4).

Ejemplo 3: Realización 5. Emulsión

Un matraz de 12 litros se equipó con un agitador, condensador de reflujo, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. En el matraz se añadieron 3886,5 partes de sal del Ejemplo 2: Realización 4 y 3022,5 partes de agua desionizada. Los contenidos del matraz se calentaron a 70 °C a 235 RPM. En un recipiente separado, se preparó una premezcla de 771,25 partes de estireno, 933,75 partes de acrilato de butilo, 537,5 partes de metacrilato de butilo y 93,75 partes de metacrilato de glicidilo. Una vez que el matraz estuvo a 70 °C, se añadieron 23,38 partes de benzoina y 116,25 partes de agua desionizada seguido del 10% de la premezcla. El matraz se calentó adicionalmente a 79 °C. A 79 °C, se añadieron 23,38 partes de peróxido de hidrógeno al 35% y 116,25 partes de agua desionizada y se mantuvo durante cinco minutos. Después de cinco minutos el control de temperatura se ajustó a 81 °C y la premezcla restante se añadió durante una hora. Cuando la adición se completó, se usaron 232,5 partes de agua desionizada para aclarar la premezcla residual en el matraz. El lote se mantuvo durante diez minutos y después se añadieron 4,0 partes de benzoina, 232,5 partes de agua desionizada y 4,0 partes de peróxido de hidrógeno al 35%. El lote se mantuvo durante 45 minutos y después se añadieron 1,25 partes de benzoina y 1,25 partes de peróxido de hidrógeno al 35%. Después de dos horas el calor se retiró y el lote se enfrió. Esto proporcionó una emulsión al 31,4% en sólidos, índice de acidez de 72,4, pH de 7,05, y una viscosidad de 32 segundos (copa Ford Número 4).

Ejemplo 3: Realizaciones 6-10

Usando el proceso indicado en el Ejemplo 3: Realización 4 se prepararon las Emulsiones mostradas en la Tabla 4.

Tabla 4: Emulsiones

Ejemplo 3:	Realización 4	Realización 6	Realización 7	Realización 8	Realización 9	Realización 10
Sal Acrílica	Ej. 2: Realización 4					
Monómeros						
Estireno	41,0	39,0	42,0	43,5	43,5	45,0
BA	30,0	53,0	54,0	54,5	54,5	55,0
BMA	21,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
GMA	8,0	8,0	4,0	2,0	2,0	0,0
Comentarios de Emulsión	Buena Apariencia	Buena Apariencia	Buena Apariencia	Viscosidad Blanca-Alta	Conversión Blanca-Baja	Emulsión Separada
Sólidos	31,4%	31,3%	31,5%	31,7%	28,6%	31,2%
Viscosidad (Copa Ford Nº 4)	22 s	51 s	103 s	---	22 s	---
Viscosidad Brookfield	---	230 cps	610 cps	25.000cps	----	----
pH	6,95	7,05	6,88	---	6,65	---

Estas series de resina mostraron que según el nivel de GMA disminuye, las emulsiones aceptables se vuelven más difíciles de producir.

Ejemplo 3: Realizaciones 11-18

Un experimento de diseño que usa el Ejemplo 2: Realización 9 como la sal acrílica ácido funcional y el proceso que se ha indicado anteriormente se preparó y se describe en la Tabla 5.

Tabla 5: Experimento de Diseño de Emulsión

Ejemplo 3:	Realización 11	Realización 12	Realización 13	Realización 14	Realización 15	Realización 16	Realización 17	Realización 18
Proporción Acrílico/Monómero	73/27				65/35			
	Composición de Monómero 1		Composición de Monómero 2		Composición de Monómero 1		Composición de Monómero 2	
Nivel GMA	Bajo	Alto	Bajo	Alto	Bajo	Alto	Bajo	Alto
Monómeros								
Estireno	42	39	33	33	43	41	33	33
BA	54	53	40	41	54	53	40	40
BMA	0	0	23	18	0	0	24	21
GMA	4	8	4	8	3	6	3	6
	32,0%l	31,3%	31,6%	31,9%	31,6%	32,0%	31,7%	32,0%

Ejemplo 3:	Realización 11	Realización 12	Realización 13	Realización 14	Realización 15	Realización 16	Realización 17	Realización 18
Viscosidad (Copa Ford Nº 4)	---	63 s	---	---	35 s	210 s	42 s	---
Viscosidad Brookfield (cps)	10.000	---	10.000	695	---	---	---	1.384
Indice de acidez	74,7	72,9	74,9	70,2	101	96,1	101	96,5

5 Las estructuras reticulares a partir de la Tabla 5 se sometieron a ensayo sin modificación o formulación adicional, y los resultados se muestran en la Tabla 6. Cada composición se hizo caer sobre aluminio Alcoa ALX en un peso de película de 1,1-1,25 miligramos por centímetro cuadrado (mg/cm²) (7-8 miligramos por pulgada cuadrada (msi)) y se curó durante 10 segundos para conseguir un pico de temperatura de metal de 215 °C (420°F) en un horno de bobina alimentado por gas.

Tabla 6: Rendimiento de Película de Tapa de Bebida

	Control basado en agua ¹	Ej. 3: Realización 11	Ej. 3: Realización 12	Ej. 3: Realización 13	Ej. 3: Realización 14	Ej. 3: Realización 15	Ej. 3: Realización 16	Ej. 3: Realización 17	Ej. 3: Realización 18
Agrietamiento	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Leve	Ninguno	Ninguno
Resistencia MEK	19	5	6	3	7	5	6	4	8
Biselado ⁴	0,343	0,013	0,020	0,071	0,003	0,020	0,013	0,030	0,013
Retorta de Agua ²									
Alteración superficial del color	9,5	10	9,5	9,5	9,5	9	10	8	10
Adhesión	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Pasteurización ³									
Alteración superficial del color	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Adhesión	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Continuidad de la Tapa									
Inicial	0	0,22	25,3	11,5	57,8	17,7	133,5	27,5	132,2
Después de Retorta ²	8,4	31,8	No Sometido a Ensayo	31,7	No Sometido a Ensayo	No Sometido a Ensayo	No Sometido a Ensayo	34,3	No Sometido a Ensayo

¹ Recubrimiento de tapa de bebida disponible en el mercado de Valspar código 13Q80AG.

² 90 minutos a 121 °C (250 °F).

³ 30 minutos a 85 °C (185 °F).

⁴ Realizado después de una pasteurización de 45 minutos a 85 °C (185 °F). Medido en centímetros.

10 Ejemplo 3: Realizaciones 5b y 19-25

15 Un experimento de diseño que usa el Ejemplo 2: Realización 4 como la sal acrílica ácido funcional y el proceso que se ha indicado anteriormente se preparó y se describe en la Tabla 7. El Ejemplo 3: Realización 5b se incluyó como una de las variables y fue una repetición de la Realización 5.

Tabla 7: Experimento de Diseño de Emulsión

Ejemplo 3:	Realización 19	Realización 20	Realización 5b	Realización 21	Realización 22	Realización 23	Realización 24	Realización 25
Proporción Acrílico/Monómero		73/27				65/35		
	Composición de Monómero 1	Composición de Monómero 2		Composición de Monómero 1	Composición de Monómero 2			
Nivel GMA	Bajo	Alto	Bajo	Alto	Bajo	Alto	Bajo	Alto
Monómeros								
Estireno	42	39	33	33	43	41	33	33
BA	54	53	40	41	54	53	40	40
BMA	0	0	23	18	0	0	24	21
GMA	4	8	4	8	3	6	3	6
Sólidos	31,5%	31,6%	31,6%	31,4%	31,3%	31,6%	31,5%	31,7%
Viscosidad (Copa Ford Nº 4)	55 s	60 s	50 s	56 s	106 s	---	70 s	---
Viscosidad Brookfield (cps)	---	---	---	---	---	2.624	---	3.000
Índice de acidez	71,9	73,0	69,0	68,3	95,4	92,5	94,7	98,0

Las estructuras reticulares a partir de la Tabla 7 se cometieron a ensayo sin modificación o formulación adicional, y los resultados se muestran en la Tabla 8. Cada composición se hizo caer sobre aluminio Alcoa ALX en un peso de lámina de 1,1-1,25 mg/cm² (7-8 msi) y se curó durante 10 segundos para conseguir un pico de temperatura de metal de 215 °C (420 °F) en un horno de bobina alimentado por gas.

5

Tabla 8. Rendimiento de Película de Tapa de Bebida

	Control basado en agua ¹	Ej. 3: Realización 19	Ej. 3: Realización 20	Ej. 3: Realización 5b	Ej. 3: Realización 21	Ej. 3: Realización 22	Ej. 3: Realización 23	Ej. 3: Realización 24	Ej. 3: Realización 25
Agrietamiento	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Leve	Ninguno	Sí
MEK	19	4	7	4	10	6	11	4	6
Biselado ⁴	0,343	0,064	0,051	0,038	0,033	0,056	0,013	0,046	0,013
Retorta de Agua ²									
Alteración superficial del color	9,5	9,5	9,5	10	10	9,5	10	7	9,5
Adhesión	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Pasteurización ³									
Alteración superficial del color	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Adhesión	10	10	10	10	10	10 -	10	10	10
Continuidad de la Tapa									
Inicial	0	5,5	2,6	6,0	12,3	20,2	61,2	1,9	93,6
Después de Retorta ²	8,4	23,5	143	23,4	134,0	78,8	No Sometido a Ensayo	52,5	No Sometido a Ensayo

¹ Recubrimiento de tapa de bebida disponible en el mercado de Valspar código 13Q80AG.

² 90 minutos a 121 °C (250 °F).

³ 30 minutos a 85 °C (185 °F).

⁴ Realizado después de una pasteurización de 45 minutos a 85 °C (185 °F). Medido en centímetros.

Ejemplo 3: Realizaciones 26-33

10

Un experimento de diseño que usa el Ejemplo 2: Realización 11 como la sal acrílica ácido funcional y el proceso que se ha indicado anteriormente se preparó y se describe en la Tabla 9.

Tabla 9: Experimento de Diseño de Emulsión

15

Ejemplo 3:	Realización 26	Realización 27	Realización 28	Realización 29	Realización 30	Realización 31	Realización 32	Realización 33
Proporción Acrílico/Monómero	73/27							65/35
	Composición de Monómero 1		Composición de Monómero 2		Composición de Monómero 1		Composición de Monómero 2	
Nivel GMA	Bajo	Alto	Bajo	Alto	Bajo	Alto	Bajo	Alto
Monómeros								
Estireno	42	39	33	33	43	41	33	33
BA	54	53	40	41	54	53	40	40
BMA	0	0	23	18	0	0	24	21
GMA	4	8	4	8	3	6	3	6
Sólidos	31,0%	31,8%	31,5%	31,4%	30,9%	31,3%	31,4%	31,6%
Viscosidad (Copa Ford Nº 4)	40 s	48 s	---	17 s	14 s	16 s	14 s	16 s
Viscosidad Brookfield (cps)	---	---	17.000	---	---	---	---	---
Índice de acidez	73,5	68,7	71,2	68,6	97,0	93,9	99,3	93,9

Las estructuras reticulares a partir de la Tabla 9 se sometieron a ensayo sin modificación o formulación adicional, y los resultados se muestran en la Tabla 10. Cada composición se hizo caer sobre aluminio Alcoa ALX en un peso de película de 1,1-1,25 mg/cm² (7-8 msi) y se curó durante 10 segundos para conseguir un pico de temperatura de metal de 215 °C (420 °F) en un horno de bobina alimentado por gas.

20

Tabla 10: Rendimiento de Película de Tapa de Bebida de Emulsión DOE C

	Control basado en agua ¹	Ej. 3: Realización 26	Ej. 3: Realización 27	Ej. 3: Realización 28	Ej. 3: Realización 29	Ej. 3: Realización 30	Ej. 3: Realización 31	Ej. 3: Realización 32	Ej. 3: Realización 33
Agrietamiento	Ninguno	Leve	Ninguno	Ninguno	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
MEK	19	7	8	3	12	3	5	7	6
Biselado*	0,343	0,046	0,043	0,013	0,025	0,013	0,013	0,020	0,013
Réptora de Agua ²									
Alteración superficial del color	9,5	9,5	10,0	9,5	10	2	10	3	9,5
Adhesión	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Pasteurización ³									
Alteración superficial del color	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Adhesión	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Continuidad del Extremo									
Inicial	0	82,4	107,4	12,2	215,6	178,9	315,9	161,5	336,9
Después de Réptora ²	8,4	No Sometido a Ensayo							

¹ Recubrimiento de extremo de bebida disponible en el mercado a partir de Valspar código 13Q80AG.² 90 minutos a 121 °C (250 °F).³ 30 minutos a 85 °C (185 °F).

* Realizado después de una pasteurización de 45 minutos a 85 °C (185 °F). Medido en centímetros.

Las siguientes son algunas de las conclusiones extraídas de los resultados de la emulsión DOEs mostrada en las Tablas 5 a 10. El polímero estabilizador acrílico que no contiene estireno a partir del Ejemplo 2: Realización 9 produjo emulsiones de mayor viscosidad, que se desean menos para algunos usos finales. La composición a partir del Ejemplo 2: Realización 4 proporcionó mejor rendimiento de película global. En general, una proporción de 5 polímero/monómero acrílico mayor tendió a proporcionar una integridad de película más escasa (continuidades). Los niveles de GMA mayores en la mezcla de monómero por emulsión tendieron a proporcionar mayores viscosidades de emulsión y mayores aumentos en la continuidad de película mAs después de la retorta. Se notó una pequeña diferencia entre las diversas composiciones de co-monómero, por lo que hay latitud para variar la composición de 10 monómero de emulsión global.

10 Ejemplo 3: Realizaciones 34-35

Una serie de emulsiones, mostradas en la Tabla 11 se prepararon usando una proporción de monómero con 15 respecto a acrílico ácido funcional de 73/27 sólidos/sólidos. Estos sistemas se prepararon usando el proceso que se ha indicado en el Ejemplo 3: Realización 5 usando el Ejemplo 2: Realización 4 como la sal acrílica ácido funcional.

Tabla 11: Estudio del Nivel de GMA de Emulsión

Ejemplo 3:	Realización 5b	Realización 34	Realización 35
Nivel de GMA	4%	12%	20%
Monómeros			
Estireno	33	33	33
BA	40	42	44
BMA	23	13	3
GMA	4	12	20
Sólidos	31,6%	31,8%	32,0%
Viscosidad (copa Ford Nº 4)	50 s	---	---
Visc. Brookfield (cps)	---	1.070	33.950
Índice de acidez	69,0	59,5	44,9

20 Se puede ver que según el nivel de glicidil metacrilato se aumentó, el índice de acidez resultante disminuyó, indicando que el GMA consumió algo de los grupos ácidos en el estabilizador de polímero acrílico.

Ejemplo 3: Realizaciones 36-42

25 Una serie de emulsiones, mostradas en la Tabla 12, se prepararon usando una proporción de monómero con respecto a acrílico ácido funcional de 73/27 sólidos/sólidos. Estos sistemas se prepararon usando el proceso que se ha indicado en el Ejemplo 3: Realización 5b usando el Ejemplo 2: Realización 10 como la sal acrílica ácido funcional. Este acrílico contiene funcionalidad hidroxilo que puede co-reaccionar teóricamente con el IBMA durante el curado.

30 Tabla 12: Efecto de IBMA en Emulsiones

Ejemplo 3:	Realización 36	Realización 37	Realización 38	Realización 39	Realización 40	Realización 41	Realización 42
Nivel de IBMA	0%	4%	5%	6%	7%	8%	42%
Monómeros							
Estireno	33	26	26	26	26	26	26
B	40	45	46	46	46	47	48
BM	23	21	19	18	17	15	10
GM	4	4	4	4	4	4	4
IBMA ¹	0	4	5	6	7	8	12
Sólidos %	31,4%	31,6%	30,9%	30,4%	30,4%	30,0%	29,8%
Viscosidad (copa Ford Nº 4)	22 s	17 s	18 s	16 s	16 s	16 s	17 s
Índice de acidez	38,1	40,1	40,9	39,5	40,5	41,0	40,4

¹ N-Isobutoximetil acrilamida

Las estructuras reticulares a partir de la Tabla 12 se sometieron a ensayo sin modificación o formulación adicional, y los resultados se muestran en la Tabla 13. Cada composición se hizo caer sobre aluminio Alcoa ALX en un peso de película de 1,1-1,25 mg/cm² (7-8 msi) y se curó durante 10 segundos para conseguir un pico de temperatura de 35 metal de 215 °C (420 °F) en un horno de bobina alimentado por gas.

Tabla 13: Continuidades de Tapa de Bebida (Nivel de IBMA)

Ejemplo 3:	Realización 36	Realización 37	Realización 38	Realización 39	Realización 40	Realización 41	Realización 42
Nivel de IBMA	0%	4%	5%	6%	7%	8%	12%
Continuidad de la Tapa							
Inicial	3	1,5	1,1	1,0	0,4	0,9	0,7
Después de Retorta ¹	19	12	4,3	6,5	6,6	9,3	31

¹ 90 minutos a 121 °C (250 °F).

5 Los resultados a partir de la Tabla 13 indican que el nivel óptimo de IBMA en la composición de monómero de emulsión que en torno al 5%, cuando se usa junto con funcionalidad hidroxilo en el estabilizador de polímero acrílico.

Ejemplo 4: Realizaciones 1-2. Aplicación por Pulverización

10 La emulsión basada en agua del Ejemplo 3: Realización 4 se formuló de forma exitosa en un recubrimiento aplicado por pulverización para el interior de latas de aluminio de cerveza/bebida. El producto se formuló con o sin tensioactivo adicional, como se describe en la Tabla 14.

Tabla 14: Composiciones de Recubrimiento por Pulverización en el Interior de la Bebida

Ejemplo 4:	Realización 1	Realización 2
Composición (partes)		
Ejemplo 3: Realización 4	62	65
Butanol	6	5
Butil Cellosolve	3	0
Alcohol Amílico	1	0
Dowanol PNB ¹	0	5
TERGITOL 15-S-7 ²	0	1
Agua Desionizada	28	24
Sólidos de la Formulación, %	20	21
Viscosidad, copa Ford Nº 4	20 s	30 s
VOC, kg/1 - H ₂ O	0,358	0,358

¹ Disponible en el mercado de Dow Chemical.

² Tensioactivo disponible en el mercado de Dow Chemical.

15 Estas formulaciones se pulverizaron en condiciones de laboratorio típicas en un peso de recubrimiento de 120 miligramos por lata (mg/lata) a 130 mg/lata para la aplicación de recubrimientos interiores de bebida, y se curaron de 188 °C a 199 °C (medido en el domo de lata) durante 30 segundos a través de un transportador de horno de gas en programas térmicos típicos para esta aplicación. Se consiguieron las propiedades de película mostradas en la Tabla 15.

Tabla 15: Propiedades de Película de Pulverización Interior

Ejemplo 4:	Realización 1	Realización 2
Exposiciones de Metal		
Inicial	2 mA	3 mA
Después del daño por caída	2 mA	7 mA
Resistencia MEK	< 2	< 2
Retorta de Agua ¹		
Alteración superficial del color	Ninguna	Ninguna
Adhesión	Excelente	Excelente
Extracción Global ²	0,25 ppm	3,8 ppm

¹ 90 minutos a 121 °C (250 °F).

² 2 horas a 65,56 °C (150 °F) en etanol acuoso al 90%.

Las películas curadas mostraron excelentes propiedades de resistencia y bajas extracciones globales a pesar del hecho de que su resistencia al disolvente como se determina por frotamientos MEK es baja. El resultado de extracción global mayor para el Ejemplo 4: Realización 2 se determinó debido a que el tensioactivo estaba presente.

5 Ejemplo 4: Realizaciones 3-4. Aplicación por Pulverización

La emulsión basada en agua del Ejemplo 3: Realización 4 y el Ejemplo 3: Realización 7 se formularon de forma exitosa en recubrimientos aplicados por pulverización para el interior de latas de aluminio de cerveza /bebida. Las 10 composiciones de recubrimiento se muestran en la Tabla 16.

10 Tabla 16: Composiciones de Recubrimiento de Pulverización del Interior

Ejemplo 4	Realización 3	Realización 4
Composiciones (partes)		
Ejemplo 3 Realización 4	62,8	0
Ejemplo 3 Realización 7	0	62,8
Agua desionizada	22,1	22,1
Butanol	5,9	5,3
Butil Cellosolve	2,9	2,9
Alcohol amílico	1,3	1,3
Butanol secundario	0	0,5
Agua desionizada	5,0	5,1
Dimetil etanolamina	Según sea Necesario	Según sea Necesario
Sólidos de la formulación	20,7%	20,4%
Viscosidad (copa Ford Nº 4)	20 s	16 s

15 Estas formulaciones se pulverizaron en condiciones de laboratorio típicas en un peso de recubrimiento de 120 mg/lata a 130 mg/lata (340,19 g (12-onzas)) para la aplicación de recubrimientos interiores de bebida, y se curaron de 188 °C a 199 °C (medido en el domo de lata) durante 30 segundos a través de un transportador de horno de gas en programas térmicos típicos para esta aplicación. Las propiedades de película mostradas en la Tabla 17 se consiguieron, usando un recubrimiento de epoxi-acrilato comercial como control.

20 Tabla 17: Propiedades de Película de Pulverización Interior

	Control basado en agua ¹	Ejemplo 4: Realización 3	Ejemplo 4: Realización 4
Peso de recubrimiento, mg/lata	124	123	121
Exposiciones de Metal			
Inicial	0,9 mA	2,2 mA	0,5 mA
Después de daño por caída	1,3 mA	2,9 mA	1,2 mA
Resistencia MEK	20 - 50	2 - 5	< 1
Impacto en Domo	10	10	10
Resistencia a Isopropanol	>100	>100	5 - 10
Retorta de Agua ²			
Alteración superficial del color	7	10	10
Adhesión	10	10	10
Ensayo de Detergente Joy			
Alteración superficial del color	7	10	10
Adhesión	10	10	10
Extracciones globales ³	<0,1 ppm ⁴	<0,1 ppm ⁴	<0,1 ppm ⁴

¹ Recubrimiento de lata de bebida interior disponible en el mercado de Valspar código 10Q45AF.
² 90 minutos a 121 °C (250 °F).
³ 2 horas a 65,56 °C (150 °F) en etanol acuoso al 90%.
⁴ Por debajo del límite de detección de corriente.

Como se puede ver en la Tabla 17, los recubrimientos de los ejemplos de referencia se comparan de forma favorable al recubrimiento de epoxi-acrilato comercial, y existe un beneficio sustancial para la resistencia a retorta.

25

Ejemplo 5: Realización 1. Recubrimiento de Bobina de la Tapa de Bebida

En un tarro con un agitador, 483,25 partes de la emulsión del Ejemplo 3: Realización 5 se agitaron con 16,75 partes de cera SLIPAYD 404. La mezcla se agitó durante 10 minutos para hacer la misma uniforme. Después, la mezcla se filtró. La mezcla tuvo aproximadamente sólidos al 31%. La mezcla se aplicó a 7-8 miligramos por pulgada cuadrada (msi) (1,1-1,25 mg/cm²) sobre aluminio ALX Alcoa y se secó en horno durante 10 segundos (s) para conseguir un pico de temperatura de metal de 204 °C (400 °F) en un horno de bobina. Se aplicó también a 7-8 msi (1,1-1,25 mg/cm²) sobre aluminio ALX Alcoa y se secó en horno durante 10 segundos para conseguir un pico de temperatura de metal de 224 °C (435 °F) en un horno de bobina. Las propiedades de película se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18: Propiedades de Película de Tapa de Bebida

	Control basado en agua ¹		Ejemplo 5 Realización 1	
	10 s para conseguir 204 °C (400 °F)	10 s para conseguir 224 °C (435 °F)	10 s para conseguir 204 °C (400 °F)	10 s para conseguir 224 °C (435 °F)
Secado en horno				
Res. MEK	23	35	4	4
Biselado ²	0,500	0,193	0,018	0,010
Dowfax ³				
Alteración superficial de color	4	9	4	9
Adhesión	10	10	10	10
Pasteurización ⁴				
Alteración superficial de color	6	9	5	10
Adhesión	10	10	10	10
Retorta de Agua ⁵				
Alteración superficial de color	6,5	10	5,5	10
Adhesión	10	10	10	10
Continuidades de Tapa	Inicial	Después	Inicial	Después
Pasteurización ⁴	0,13	0,33	0,06	0,28
Retorta de Agua ⁵	0,016	2,22	0,06	0,52
			4,16	22,9
				1,4
				17,55

¹ Recubrimiento de tapa de bebida disponible en el mercado de Valspar código 13Q80AG.

² Realizado después de una pasteurización de 45 minutos a 85 °C (185 °F). Medido en centímetros.

³ 15 minutos a 100 °C (212 °F).

⁴ 30 minutos a 85 °C (185 °F).

⁵ 90 minutos a 121 °C (250 °F).

Ejemplo 5: Realizaciones 2-4 Recubrimientos de Tapa de Bebida

Usando el proceso del Ejemplo 5: Realización 1, las formulaciones mostradas en la Tabla 19 se prepararon para investigar el efecto del nivel de GMA sobre las continuidades de tapa. Cada fórmula se aplicó a 7-8 miligramos por pulgada cuadrada (msi) (1,1-1,25 mg/cm²) sobre aluminio ALX Alcoa y se secó en horno durante 10 segundos para conseguir un pico de temperatura de metal de 215 °C (420 °F) en un horno de bobina. Las continuidades de tapa se muestran en la Tabla 20.

Tabla 19: Efecto del Nivel de GMA

Ejemplo 5:	Realización 2	Realización 3	Realización 4
Ejemplo 3 Realización 5	95,7	0	0
Ejemplo 3 Realización 34	0	95,7	0
Ejemplo 3 Realización 35	0	0	95,7
Fenólico ¹	2,3	2,3	2,3
SLIPAYD 404	1,5	1,5	1,5
Michem Lube 160 PFE ²	0,5	0,5	0,5
Agua/Disolvente ³	Hasta Sólidos al 23%	Hasta Sólidos al 23%	--
Agua Desionizada	--	--	Hasta Sólidos al 23%

¹ Un fenólico fenol-formaldehído al 50% en agua, preparado haciendo reaccionar 2,3 moles de formaldehído con 1 mol de fenol.

² Lubricante disponible en el mercado de Michelman Inc.

³ Mezcla 1:1 de agua desionizada y alcohol isopropílico.

Tabla 20: Efecto del Nivel de GMA sobre el Rendimiento de la Tapa de Bebi

Ejemplo 5:	Realización 2	Realización 3	Realización 4
Nivel de GMA	4%	12%	20%
Continuidades de Tapa			
Inicial	2	49	149
Después de Retorta ¹	21	193	304

¹ 90 minutos a 121 °C (250 °F).

Como se puede ver mediante los datos en la Tabla 20, los niveles de GMA inferiores aparecen para proporcionar mejor integridad de la película en las tapas fabricadas, especialmente después de una retorta.

Ejemplo 5: Realización 5 Recubrimiento de Tapa de Bebida

Usando el proceso del Ejemplo 5: Realización 1, se preparó la formulación mostrada en la Tabla 21. La fórmula se aplicó a 7-8 miligramos por pulgada cuadrada (msi) (1,1-1,25 mg/cm²) sobre aluminio ALX Alcoa y se secó en horno durante 10 segundos para conseguir unos picos de temperaturas de metal de 204 °C (400 °F) y 215 °C (420 °F) en un horno de bobina. Las propiedades de rendimiento de la película y la tapa se muestran en la Tabla 22. Este material contiene GMA al 4% e IBMA al 5% en la mezcla de monómero por emulsión y una composición acrílica con funcionalidad hidroxilo.

15

Tabla 21: Formulación de Tapa de Bebida

Composición	Ejemplo 5 Realización 5
Ejemplo 3, Realización 38	90,80
Dowanol PNP ¹	2,425
Dowanol DPNB ¹	2,425
Alcohol Isooctílico	1,54
Michem Lube 160 PFE	0,57
Lanco Glidd 5118 ²	2,24
Sólidos (%)	27,5 - 29,5
Viscosidad (Copa Ford N° 4)	20 s - 30 s

1 Disponible en el mercado de Dow Chemical
2 Lubricante disponible en el mercado de Lubrizol Corp.

Tabla 22: Rendimiento de Película de la Formulación de Tapa de Bebida

20

	Control Basado en Agua ¹		Ejemplo 5 Realización 5			
	Secado en horno	10 s para conseguir 204 °C (400 °F)	10 s para conseguir 215 °C (420 °F)	10 s para conseguir 204 °C (400 °F)	10 s para conseguir 215 °C (420 °F)	
Res. MEK	34	40		10		8
Biselado ⁴	0,178	0,094		0,074		0,038
Dureza al Lápiz	3H - 4H	3H		HB		HB
COF	0,068	0,076		0,068		0,075
Pasteurización ²						
Alteración superficial del color	10	10		9		10
Adhesión	10	10		10		10
Retorta de Agua ³						
Alteración superficial del color	9	10		8		9
Adhesión	10	10		10		10
Continuidades de Tapa	Inicial	Después	Inicial	Después	Inicial	Después
Pasteurización ²	0,0	0,1	1,1	17,6	0,5	0,7
Retorta de Agua ³	0,05	0,15	1,4	11,2	0,15	0,35

¹ Recubrimiento de tapa de bebida disponible en el mercado de Valspar código 13Q80AG.

² 30 minutos a 85 °C (185 °F).

³ 90 minutos a 121 °C (250 °F).

⁴ Realizado después de una pasteurización de 45 minutos a 85 °C (185 °F). Medido en centímetros.

Los resultados a partir de la Tabla 22 muestran que una formulación de tapa de bebida de los ejemplos de referencia puede proporcionar un rendimiento similar a un recubrimiento de tapa de bebida acuoso basado en epoxi comercial incluso con una resistencia de disolvente menor como se mide por dobles frotamientos MEK. También hay un beneficio adicional de la resistencia al biselado mejorada.

5 Ejemplo 6: Látex con Estabilizador de Poliéster

El Ejemplo 6 se diseña para ilustrar que el uso de una sal de polímero ácido-funcional diferente como estabilizador para una emulsión de la presente invención.

10 Etapa A

Un matraz de 2 litros se equipó con un agitador, columna envasada, colector Dean Stark, condensador de reflujo, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. Al matraz se añadieron 700,1 partes de dipropilenglicol y 700,1 partes de ácido isoftálico. En una atmósfera protectora de nitrógeno, los contenidos se calentaron a 125 °C. A 125 °C, se añadieron 1,05 partes de FASCAT 4201. La temperatura se aumentó para retirar agua. A 210 °C, el agua se comenzó a recoger. Después de obtenerse un índice de acidez de 5,2, se añadieron 37 partes de xileno para ayudar en la retirada de agua. Se obtuvo un índice de acidez de 0,9, y una parte del producto se usó en la Etapa B.

20 Etapa B

El material a partir de la Etapa A (599,8 partes) se colocó en un matraz de 2 litros. La temperatura se ajustó a 112 °C y se añadieron 82 partes de anhídrido trimelítico. El material se calentó a 232 °C, y el agua se retiró. Después se obtuvo un índice de acidez de 48,4, una parte del material se usó en la Etapa C.

25 Etapa C

30 El material a partir de la Etapa B (198,8 partes) se añadió a un matraz de 2 litros, y se añadieron 40 partes de DOWANOL PNP. El material se ajustó a 74 °C, y se inició la adición lenta de agua desionizada (200 partes). Después se añadieron aproximadamente 30 partes de agua, se introdujeron 7,6 partes de dimetil etanolamina. Cuando había en torno a 150 partes del agua desionizada, el calentamiento se detuvo (la temperatura era de 80 °C) y se añadieron 2,4 partes de dimetil etanolamina. Después de que se completara la carga completa de agua desionizada, la viscosidad fue visualmente alta y se añadieron 200 partes más de agua desionizada. El material se dejó enfriar lentamente mientras que se añadió más dimetil etanolamina gradualmente para aumentar el pH a 6,6. El producto resultante tuvo sólidos al 29,7% con un índice de acidez de 53,9.

35 Etapa D

40 Un matraz de 500 mililitros se equipó con un agitador, condensador de reflujo, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. En el matraz se añadieron 93,2 partes del material de la Etapa C y 179 partes de agua desionizada. Mientras que los contenidos del matraz se calentaron a 50 °C a 240 RPM, se añadieron 2 gotas de HAMP-OL 4,5% Iron y 1,11 partes de ácido eritórbico. En un recipiente separado una premezcla de 28,8 partes de estireno, 50,9 de BA, 21,0 partes de BMA, 5,6 partes de BMA, 4,5 partes de GMA y 1,13 partes de TRIGONOX 45 A-W70 se premezclaron. Una vez que el matraz estuvo a 52 °C, se añadió el 10% de la premezcla y se mantuvo durante cinco minutos. Después de cinco minutos, el control de temperatura se ajustó a 50 °C y la premezcla restante se añadió durante una hora. Cuando la adición se completó, se usaron 15,0 partes de agua desionizada para aclarar la premezcla residual en el matraz. El lote se mantuvo después durante dos horas a temperatura, y el lote se enfrió. Esto proporcionó una emulsión al 34,0% en sólidos, índice de acidez de 14,5, pH de 5,45, y una viscosidad de 11,5 s (Copa Ford Número 4).

50 Etapa E

55 A 50 partes de la emulsión a partir de la Etapa D, se añadieron 3,125 partes de una mezcla 50/50 de etilenglicol y butil cellosolve. Este material se aplicó a paneles de aluminio tratados con cromo y se secó en horno durante 10 segundos para conseguir un pico de temperatura de metal de 217 °C (420 °F). Los resultados a partir del ensayo de tapa de bebida de este ejemplo frente a una fórmula de control comercial se muestran en la Tabla 23.

Tabla 23:

	Control basado en agua ¹	Ejemplo 6
Resistencia MEK	22	11
Biselado ⁴	0,102	0,013
Pasteurización ²		
Alteración superficial del color	10	9,5
Adhesión	10	10
Retorta de Agua ³		
Alteración superficial del color	10	10
Adhesión	10	10
Continuidad de Tapa		
Inicial	1,35	0,25
Pasteurización ²	2,38	1,35

¹ Recubrimiento de tapa de bebida disponible en el mercado de Valspar código 13Q80AG.

² 30 minutos a 85 °C (185 °F).

³ 90 minutos a 121 °C (250 °F).

⁴ Realizado después de una pasteurización a 85 °C (185 °F). Medido en centímetros.

Ejemplo 7: Emulsión para Pulverización Interior

- 5 Un matraz de 3 litros se equipó con un agitador, condensador de reflujo, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. En el matraz se añadieron 392,2 partes del Acrílico Ácido Funcional del Ejemplo 1: Realización 4, 86,4 partes de agua desionizada, 34,6 partes de DMEA, y 1120,8 partes de agua desionizada. Los contenidos del matraz se calentaron a 70 °C. En un recipiente separado se preparó una premezcla de 215,8 partes de estireno, 302,7 partes de acrilato de butilo, y 42,0 partes de glicidil metacrilato. Una vez que el matraz estuvo a 70 °C, se añadieron 5,5 partes de benzoina y 27,8 partes de agua desionizada, seguido del 10% de la premezcla. El matraz se calentó adicionalmente a 79 °C y cuando se alcanzó esta temperatura se añadieron 5,5 partes de peróxido de hidrógeno al 35% y 27,8 partes de agua desionizada y se mantuvo durante cinco minutos. El matraz se agitó a 210 rpm. Despues de cinco minutos el control de temperatura se ajustó a 81 °C y la premezcla restante se añadió durante una hora. Cuando la adición se completó, 55,9 partes de agua desionizada se usaron para aclarar la premezcla residual en el matraz. El lote se mantuvo durante diez minutos y después se añadieron 0,96 partes de benzoina, 55,9 partes de agua desionizada, y 0,95 partes de peróxido de hidrógeno al 35%. El lote se mantuvo durante 45 minutos y después se añadieron 0,31 partes de benzoina y 0,31 partes de peróxido de hidrógeno al 35%. Despues de dos horas el lote se enfrió a 45 °C. Una vez a 45 °C, se añadieron 0,46 partes de HAMP-OL 4,5% Iron 2,98 partes de TRIGONOX A-W70, y una premezcla de 2,1 partes de ácido eritórbico, 0,91 partes de DMEA, y 18,0 partes de agua desionizada. El lote se mantuvo a 45 °C durante una hora. Despues, el material se enfrió para proporcionar una emulsión al 31,6% en sólidos, índice de acidez de 67,7, pH de 7,04, y una viscosidad de 84 segundos (copa Ford Nº 4).

Ejemplo 8: Aplicación por Pulverización

- 25 La emulsión basada en agua del Ejemplo 7 se formuló de forma exitosa en un recubrimiento aplicado por pulverización para el interior de latas de aluminio de cerveza/bebida. El producto se formuló como se describe en la Tabla 24.

Tabla 24

Composición de Recubrimiento por Pulverización en el Interior de Bebida	
Composición (partes)	Ejemplo 8
Material del Ejemplo 7	62,8
Agua Desionizada	25,3
Butil Cellosolve	5,1
Alcohol Amílico	3,1
Butanol	0,7
Agua Desionizada	3,0
Agua Desionizada Adicional hasta Sólidos al 18,5%	
Sólidos de Formulación, %	18,5%
Viscosidad, copa Ford Nº 4	46 Segundos

5 Esta formulación se pulverizó en condiciones de laboratorio típicas en un peso de recubrimiento de 120 miligramos por lata (mg/lata) a 130 mg/lata para la aplicación de recubrimientos de bebida interiores, y se curó de 188 °C a 199 °C (medido en el domo de lata) durante 30 segundos a través de un transportador de horno de gas en programas térmicos típicos para esta aplicación. Las propiedades de película mostradas en la Tabla 25 se consiguieron.

Tabla 25		
Propiedades de Película de Pulverización Interior		
	Control basado en Agua ¹	Ejemplo 8
Exposiciones de Metal		
Inicial	2 mA	1 mA
Después de daño por caída	2 mA	5 mA
Retorta de Agua ²		
Alteración superficial de color	Ninguna	Ninguna
Adhesión	Excelente	Excelente

¹ Recubrimiento de lata de bebida interior disponible en el mercado de Valspar código 10Q45AF.

² 90 minutos a 121 °C (250 °F).

10 Como se puede ver en la Tabla 25, los recubrimientos de los ejemplos de referencia se comparan de forma favorable al recubrimiento de epoxi-acrilato comercial.

Ejemplo 9: Látex con Estabilizador de Poliéster-Poliéster

15 El Ejemplo 9 ilustra el uso de una sal de polímero ácido-funcional diferente como estabilizador para una emulsión de los ejemplos de referencia.

Etapa A

20 Un matraz se equipó con un agitador, columna envasada, colector Dean Stark, condensador de reflujo, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. Al matraz, se añadieron 809,8 partes de ácido sebálico y 1283,0 partes de CHDM-90 (1,4-ciclohexan dimetanol al 90% en agua). En una atmósfera protectora de nitrógeno, los contenidos se calentaron para destilar el agua del CHDM-90. Mientras que los contenidos se calentaron a 165 °C, se añadieron 1,96 partes de FASCAT 4100. La temperatura se aumentó a 220 °C para retirar agua. Una muestra del lote se sometió a ensayo y se encontró que tenía un índice de acidez de 0,5. El resto del lote se pesó, y a 1711,7 partes de este material se añadieron 1040,2 partes de ácido para-hidroxi benzoico. El lote se calentó a 230 °C para retirar agua. Para ayudar en la retirada de agua se añadió gradualmente xileno. Después de dos días de retirada de agua, 1,04 partes de FASCAT 4100 se añadieron para ayudar en la reacción. La reacción se mantuvo 5 horas más y después se consideró completa. Una parte del producto se usó en la Etapa B.

Etapa B

30 El material a partir de la Etapa A (1915,2 partes) se colocó en un matraz junto con 823,8 partes de ERISYS GE-22 (diglicidil éter de ciclohexanodimetanol, , 84,8 partes de metil isobutil cetona (y 2,63 partes de Catalyst 1201 (yoduro de etiltrifenil fosfonio). La temperatura se ajustó a 170 °C y los contenidos se calentaron. Después de tres horas a 35 temperatura, el valor epoxi del material fue de 0,003. El lote se ajustó para que tuviera 2684,2 partes de este material en el matraz. Se añadieron al matraz 145,0 partes de metil isobutil cetona y 294,7 partes de anhídrido succínico. La temperatura se mantuvo a 120-135 °C durante dos horas. Después de mantener durante dos horas, se añadieron 124,8 partes de agua desionizada y una premezcla de 214,2 partes de DMEA con 265,8 partes de agua desionizada. Después, se añadieron 6325,8 partes de agua desionizada. El material se enfrió dando como resultado 40 un producto con sólidos al 26,4%, un índice de acidez de 71,9, un pH de 7,7, y una viscosidad Ford Número 4 de 15 segundos. Este material se usó en la Etapa C.

Etapa C

45 Un matraz de 5 litros se equipa con un agitador, condensador de reflujo, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. En el matraz se añadieron 1183,4 partes del material de la Etapa B y 779,6 partes de agua desionizada. Se preparó una premezcla de 7,25 partes de ácido eritórbico, 6,5 partes de DMEA, y 76,7 partes de agua desionizada. Esta premezcla inicial y 0,18 partes de HAMP-OL 4,5% Iron se añadieron al matraz. Los contenidos del matraz se calentaron a 30 °C. En un recipiente separado se preparó una premezcla de

monómero de 249,0 partes de estireno, 113,8 de BA, 106,7 partes de BMA, 177,8 partes de Hidroxi Etil Metacrilato (HEMA), 35,6 partes de IBMA, y 28,5 partes de GMA. Se prepararon una tercera premezcla de 7,25 partes de TRIGONOX A-W70 y 82,2 partes de agua desionizada. Una vez que todas las premezclas se prepararon y el matraz estuvo a 30 °C, el agitador se ajustó a 240 rpm y se añadió toda la premezcla de monómero. El recipiente de premezcla de monómero se aclaró con 81,6 partes de agua desionizada, que se añadió también al matraz. Los contenidos del matraz se agitaron durante 10 minutos, después de lo cual se añadió el 10% de la tercera premezcla dentro de un minuto. Una vez que estuvo el 10% de la tercera premezcla, la temperatura se aumentó a 37 °C y el lote se mantuvo durante cinco minutos. Después de cinco minutos, la cantidad restante de la tercera premezcla se añadió durante 45 minutos. La temperatura se dejó aumentar sin calor externo aplicado. Durante la adición la temperatura máxima fue de 57 °C. Después de que la adición se completara la temperatura fue de 51 °C. El control de temperatura se ajustó a 52 °C. La tercera premezcla se aclaró con 108,4 partes de agua desionizada y se añadió al lote. El lote se mantuvo durante 1,5 horas y se enfrió después. Este proporcionó una emulsión al 33,1% en sólidos, índice de acidez de 27,1, pH de 7,9, y una viscosidad de 12 s (Copa Ford Número 4).

15 Etapa D

A 1473,75 partes de la emulsión a partir de la Etapa C, se añadieron 26,25 partes de DMEOA para aumentar el pH a 8,6. Usando 1330,18 partes de este material de pH aumentado, se añadieron 89,51 partes de etilenglicol, 16,65 partes de éster dibásico, 16,67 partes de DOWANOL PM, 5,17 partes de xileno, 17,5 partes de un solución de sólidos al 50% de un fenólico fenol-formaldehído, y 24,57 partes de MICHEM 160 PFE. Esta formulación se determinó para que tuviera sólidos al 30,1%, viscosidad Ford Número 4 de 12 segundos y 1,05 kg/l (8,75 libras por galón).

20 La composición de la Etapa D se aplicó a paneles de aluminio sin cromo y se secó en horno durante 10 segundos para conseguir un pico de temperatura de metal de 215 °C (420 °F). Un segundo conjunto se secó en horno durante 10 segundos para conseguir un pico de temperatura de metal de 227 °C (440 °F). Los resultados a partir del ensayo de la tapa de bebida de este ejemplo frente a unas fórmulas de control basadas en agua y basadas en disolvente comerciales se muestran en las Tablas 26 y 27.

25

Tabla 26						
Ensayo Comparativo de Curado del Ejemplo 9 Etapa D a 215 °C (420 °F)						
	Control basado en Agua ¹		Control basado en Disolvente ²		Ejemplo 9 Etapa D	
MEK	44		34		38	
Biselado ³	0,0457		0,0457		0,000	
COF	0,061		0,066		0,063	
Pasteurización ⁴						
Alteración superficial del color	10		10		8 a 9 ⁶	
Adhesión	10		10		10	
Retorta de Agua ⁵						
Alteración superficial del color	10		10		4 a 10 ⁶	
Adhesión	10		10			
Continuidad de Tapa	Inicial	Después	Inicial	Después	Inicial	Después
Pasteurización	0,08	0,12	0,0	0,30	0,0	0,5
Retorta de Agua	0,10	0,4	0,02	0,72	0,27	1,2

¹ Recubrimiento de tapa de bebida disponible en el mercado de Valspar código 13Q80AG.

² Recubrimiento de tapa de bebida disponible en el mercado de Valspar código 92X205S.

³ Realizado después de una pasteurización de 45 minutos a 85 °C (185 °F). Medido en centímetros (cm).

⁴ 30 minutos a 85 °C (185 °F).

⁵ 90 minutos a 121 °C (250 °F).

⁶ Alteración superficial del color inicial observada que mejora dentro de 5 minutos.

Tabla 27						
Ensayo Comparativo de Curado del Ejemplo 9 Etapa D a 227 °C (440 °F)						
	Control basado en Agua ¹		Control basado en Disolvente ²		Ejemplo 9 Etapa D	
MEK	52		37		40	
Biselado ³	0,0559		0,0356		0,000	
COF	0,059		0,065		0,063	
Pasteurización ⁴						
Alteración superficial del color	10		10		8 a 10 ⁶	
Adhesión	10		10		10	
Retorta de Agua ⁵						
Alteración superficial del color	10		10		6 a 10 ⁶	
Adhesión	10		10			
Continuidad de Tapa	Inicial	Después	Inicial	Después	Inicial	Después
Pasteurización	0,0	0,48	0,07	0,23	0,1	0,8
Retorta de Agua	0,05	0,4	0,25	1,5	0,35	0,8

¹ Recubrimiento de tapa de bebida disponible en el mercado de Valspar código 13Q80AG.

² Recubrimiento de tapa de bebida disponible en el mercado de Valspar código 92X205S.

³ Realizado después de una pasteurización de 45 minutos a 85 °C (185 °F). Medido en cm.

⁴ 30 minutos a 85 °C (185 °F).

⁵ 90 minutos a 121 °C (250 °F).

⁶ Alteración superficial del color inicial observada que mejora dentro de 5 minutos.

Ejemplo 10

- 5 El Ejemplo 10 ilustra el uso de una sal de polímero ácido-funcional diferente como estabilizador para una emulsión de los ejemplos de referencia.

Etapa 1

- 10 Aproximadamente 1055 partes de BPA se colocan en un matraz junto con aproximadamente 1684 partes de resina epoxi líquida (EPON 828), 85 partes de metil isobutil cetona, y de 2 a 3 partes de Catalyst 1201. La temperatura se ajusta a 160 °C y los contenidos se calientan después durante aproximadamente tres horas para conseguir un valor epoxi del material de aproximadamente 0,003. El lote se ajusta después para que tenga 2684,2 partes de este material en el matraz. Añadido al matraz hay 145,0 partes de metil isobutil cetona y 294,7 partes de anhídrido succínico. La temperatura se mantiene a 120-135 °C durante dos horas. Después de mantener dos horas, se añaden 124,8 partes de agua desionizada y una premezcla de 214,2 partes de DMEA con 265,8 partes de agua desionizada. Después, se añaden 6325,8 partes de agua desionizada. El material se enfriá, y debería dar como resultado un producto con valores objetivo de sólidos del 26% al 27%, un índice de acidez de aproximadamente 72, un pH de aproximadamente 7 a 9, y una viscosidad Ford Número 4 de 15 Segundos. Este material se usa en la Etapa 2.

Etapa 2

- 25 Un matraz de 5 litros se equipa con un agitador, condensador de reflujo, termopar, manta calefactora, y una atmósfera protectora de nitrógeno. En el matraz se añaden aproximadamente 1183 partes del material de la Etapa 1 y 780 partes de agua desionizada. Se prepara una premezcla de 7,25 partes de ácido eritórbico, 6,5 partes de DMEA, y 77 partes de agua desionizada. Esta premezcla inicial y 0,18 partes de HAMP-OL 4,5% Iron se añaden al matraz. Los contenidos del matraz se calientan a 30 °C. En un recipiente separado se prepara una premezcla de monómero de 249 partes de estireno, 114 de BA, 107 partes de BMA, 178 partes de HEMA, 36 partes de IBMA, y 28 partes de GMA. Se prepara una tercera premezcla de 7,25 partes de TRIGONOX A-W70 y 82,2 partes de agua desionizada. Una vez que todas las premezclas se preparan y el matraz está a 30 °C, el agitador se ajusta a 240 rpm y se añade toda la premezcla de monómero. El recipiente de premezcla de monómero se aclara con 82 partes de agua desionizada, que se añade también al matraz. Los contenidos del matraz se agitan durante 10 minutos, después de lo cual se añade el 10% de la tercera premezcla dentro de un minuto. Una vez que hay el 10% la temperatura se aumenta a 37 °C. El lote se mantiene durante cinco minutos. Después de cinco minutos, la cantidad restante de la tercera premezcla se añade durante 45 minutos. La temperatura se deja aumentar sin calor externo aplicado. Durante la adición la temperatura máxima es de 57 °C. Después de completarse la adición la temperatura se ajusta a 52 °C. La tercera premezcla se aclara con 109 partes de agua desionizada y se añade al lote. El lote se mantiene durante 1,5 horas y se enfriá. Este proceso debería proporcionar una emulsión con un objetivo de

aproximadamente sólidos al 33%, índice de acidez de 27, pH de 8 y una viscosidad de 12 s (Copa Ford Número 4).

Etapa 3

- 5 A 1474 partes de la emulsión a partir de la Etapa 2, se añaden 26,25 partes de DMEOA para aumentar el pH a 8,6. Usando 1330,18 partes de este material de pH aumentado, se añaden 89,51 partes de etilenglicol, 16,65 partes de éster dibásico, 16,67 partes de Dowanol PM, 5,17 partes de xileno, 17,5 partes de una solución de sólidos al 50% de un fenólico fenol-formaldehído, y 24,57 partes de Michem 160 PFE. Esta formulación debería proporcionar una composición que tenga aproximadamente sólidos al 30%.
- 10 La composición de la Etapa 3 puede aplicarse a paneles de aluminio sin cromo y secarse en horno durante 10 segundos para conseguir un pico de temperatura de metal de 217 °C.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Una lata de comida o bebida que comprende:
 - 5 una parte de cuerpo o una parte de tapa de una lata de comida o bebida que comprende un sustrato de metal; y una composición de recubrimiento dispuesta sobre una superficie interior de la parte de cuerpo o de tapa, en el que la composición de recubrimiento incluye un polímero de látex polimerizado por emulsión, en el que el polímero de látex polimerizado por emulsión comprende un producto de reacción de un componente de monómero etilénicamente insaturado polimerizado en presencia de una dispersión acuosa de una sal de resina de poliuretano, en el que la sal de resina de poliuretano es una sal de un polímero de poliuretano ácido- o anhidro-funcional y una amina.
 - 10 2. La lata de comida o bebida de la reivindicación 1, en el que el artículo comprende un cuerpo de lata de comida embutida de 2 piezas, un cuerpo de lata de comida de 3 piezas, una tapa de lata de comida, un cuerpo de lata embutida y planchada, un cuerpo de lata de bebida, o una tapa de lata de bebida.
 - 15 20 3. La lata de comida o bebida de la reivindicación 1, en el que la sal de resina de poliuretano está presente en una cantidad de al menos un 5% en peso, en base al peso total del componente de monómero etilénicamente insaturado y la sal de la resina de poliuretano ácido- o anhídrido-funcional.
 - 25 30 4. La lata de comida o bebida de la reivindicación 1, en el que el componente de monómero etilénicamente insaturado comprende al menos aproximadamente un 25% en peso del polímero de látex polimerizado por emulsión, en base al peso total del componente de monómero etilénicamente insaturado y la sal de la resina de poliuretano ácido- o anhídrido-funcional.
 - 35 5. La lata de comida o bebida de la reivindicación 1, en el que un monómero que contiene un grupo funcional oxirano está presente en el componente de monómero etilénicamente insaturado en una cantidad de al menos el 0,1% en peso a no mayor del 30% en peso, en base al peso de la mezcla de monómero.
 6. La lata de comida o bebida de la reivindicación 1, en el que la resina de poliuretano tiene un valor de peso molecular medio de 1.500 a 50.000.
 - 35 40 7. La lata de comida o bebida de la reivindicación 1, en el que el componente de monómero etilénicamente insaturado se polimerizó por lotes en presencia de la dispersión acuosa.
 - 45 50 8. Un método que comprende:
 - formar una lata de comida o bebida o una parte de la misma a partir de un sustrato de metal, en el que la lata de comida o bebida o una parte de la misma tiene una composición de recubrimiento dispuesta sobre al menos una superficie interior;
 - en el que la composición de recubrimiento incluye un polímero de látex polimerizado por emulsión que comprende un producto de reacción de un componente de monómero etilénicamente insaturado polimerizado en presencia de una dispersión acuosa de una sal de resina de poliuretano en el que la sal de resina de poliuretano es una sal de un polímero de poliuretano ácido- o anhidro-funcional y una amina.
 9. El método de la reivindicación 8, en el que la lata de comida o bebida o una parte de la misma es una tapa de lata de bebida.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La lista de referencias citadas por el solicitante es, únicamente, para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Si bien se ha tenido gran cuidado al compilar las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP declina toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- | | | |
|----|-----------------------|-----------------------|
| 5 | • US 4692491 A [0063] | * US 4147679 A [0063] |
| 10 | • US 3479310 A [0063] | |