(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 637 781**

(51) Int. CI.:

C08G 59/06 (2006.01)
C08G 59/14 (2006.01)
C08G 59/18 (2006.01)
C08G 59/62 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2014 PCT/EP2014/055047**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14140233**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014 E 14713048 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2970564**

(54) Título: **Resinas de poliéter exentas de bisfenol-A basadas en ácido fenol esteárico y composiciones de revestimiento formadas a parir de las mismas**

(30) Prioridad:

15.03.2013 US 201361791425 P
30.07.2013 EP 13178518

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2017

(73) Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V. (50.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL y
SI GROUP, INC. (50.0%)

(72) Inventor/es:

CRAUN, GARY PIERCE;
BODE, DANIEL;
BANACH, TIMOTHY EDWARD;
ROBIDEAU, GARY JOSEPH y
HOWARD, LEIGH SCOTT

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

DESCRIPCIÓN

Resinas de poliéter exentas de bisfenol-A basadas en ácido fenol esteárico y composiciones de revestimiento formadas a parir de las mismas

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a resinas de poliéter exentas de bisfenol-A basadas en ácido fenol esteárico, a composiciones de revestimiento que tienen las resinas de poliéter, a métodos de revestimiento de sustratos con las composiciones de revestimiento y a sustratos revestidos con las composiciones de revestimiento.

2. Descripción de la técnica relacionada

Muchas composiciones de revestimiento utilizadas actualmente en la industria de revestimientos de envases no curan bien cuando se mezclan con agentes reticulantes tipo resinas fenólicas. La melamina y la benzoguanamina se han utilizado como agentes co-reticulantes con resinas fenólicas para reticular poliésteres y la curación ha mejorado, pero en la industria de revestimientos de envases se desea evitar las triazinas, tales como la melamina y la benzoguanamina, por razones de salud. Los isocianatos se han utilizado como agentes reticulantes para poliésteres, pero las composiciones de revestimiento resultantes tienen menos resistencia a la corrosión en comparación con composiciones de revestimiento reticuladas con agentes reticulantes fenólicos, además de que en la industria de revestimientos de envases se desea evitar el uso de isocianatos por razones de salud. Los poliésteres terminados en fenol se han reticulado con agentes reticulantes tipo melamina, pero la melamina es indeseable por razones de salud como se mencionó anteriormente. Los poliésteres también se han terminado con ácido p-hidroxibenzoico, pero en la industria de revestimientos de envases también se desea evitar los ácidos hidroxibenzoicos, ya que los parabenos son materiales muy preocupantes. También se utilizan poliésteres formados a partir del producto de reacción de polioles y bis-epoxis hechos reaccionar con ácidos/ésteres carboxílicos fenólicos, pero los ácidos fenol-carboxílicos tampoco son deseados en la industria de revestimientos de embalaje por razones de salud. Los poliésteres también se han terminado con fenoles de cardanol, un sensibilizador conocido, pero éste es también un material preocupante.

Entre algunos consumidores y propietarios de marcas de la industria de revestimientos de envases existe el deseo de tener composiciones de revestimiento que también estén exentas o sustancialmente exentas de bisfenol A y poli(cloruro de vinilo) y que no tengan los inconvenientes anteriores.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a resinas de poliéter exentas de bisfenol-A basadas en ácido fenol esteárico, a composiciones de revestimiento que tienen las resinas de poliéter, a métodos de revestimiento de sustratos con las composiciones de revestimiento y a sustratos revestidos con las composiciones de revestimiento. Como se usa en la presente memoria, la expresión "compuesto tipo ácido fenol-esteárico" es un compuesto preparado a partir del producto de reacción de ácido oleico y un fenol, donde el producto de reacción primario es ácido 10-(p-hidroxifenil)-octadecanoico (también conocido como 9(10)-(hidroxifenil)-octadecanoico), y donde en el producto de reacción pueden estar presentes otros materiales formados a partir de la reacción de ácido oleico y fenol.

En algunas realizaciones de la invención, el segmento hidroxilfenilo difuncional más pequeño usado para formar la resina de poliéter tiene un peso molecular mayor que aproximadamente 500 y el segmento hidroxilfenilo difuncional más pequeño usado para formar la resina de poliéter no comprende dos o más grupos hidroxilo no dañados unidos a dos o más anillos diferentes de átomos de carbono de cinco o seis miembros en un segmento que tiene un peso molecular menor que aproximadamente 500. Estas estructuras con pesos moleculares menores que aproximadamente 500 y/o que comprenden dos o más grupos hidroxilo no dañados unidos a dos o más anillos diferentes de átomos de carbono de cinco o seis miembros en un segmento que tiene un peso molecular menor que aproximadamente 500 son sospechosas de ser disruptores endocrinos y, por lo tanto, indeseables para su uso en composiciones de revestimiento que entran en contacto con alimentos o bebidas. Los monómeros o los segmentos hidroxilfenilo difuncionales más pequeños usados para formar resinas de poliéter que tienen un peso molecular mayor que aproximadamente 500 y/o que no comprenden dos o más grupos hidroxilo no dañados unidos a dos o más anillos de átomos de carbono de cinco o seis miembros diferentes en un segmento que tiene un peso molecular menor que aproximadamente 500 no son sospechosos de ser disruptores endocrinos y por lo tanto son deseables para su uso en composiciones de revestimiento que entran en contacto con alimentos o bebidas.

En ciertas realizaciones, la resina de poliéter puede prepararse por un método que comprende hacer reaccionar un compuesto dihidroxílico y/o un compuesto diamínico con un compuesto tipo ácido fenol-esteárico para producir un difenol, y hacer reaccionar el difenol con un compuesto de diglicidil éter para formar la resina de poliéter.

Las resinas de poliéter pueden reticularse con resinas fenólicas para producir composiciones de revestimiento. Además, las resinas de poliéter se pueden mezclar con un componente monómero etilénicamente insaturado en

presencia de un iniciador para formar una resina de poliéter injertada. Las resinas de poliéter y las resinas de poliéter injertadas pueden utilizarse para formar composiciones de revestimiento que tengan una excelente flexibilidad, dureza y resistencia al ataque por alimentos y bebidas.

En algunas realizaciones, la presente invención incluye métodos de revestimiento de un sustrato aplicando la composición de revestimiento al sustrato. También se describen sustratos revestidos con las composiciones de revestimiento. En algunas realizaciones, el sustrato es una lata o envase.

Descripción detallada de la invención

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

La presente invención incluye sustratos revestidos al menos en parte con una composición de revestimiento de la invención y métodos para revestir los sustratos. El término "sustrato", tal como se usa aquí, incluye, sin limitación, latas, latas metálicas, extremos de fácil apertura, envases, recipientes, receptáculos o cualquier parte de los mismos utilizados para sujetar, tocar o entrar en contacto con cualquier tipo de alimento o bebida. Además, los términos "sustrato", "lata(s) de alimentos", "recipientes para alimentos" y similares incluyen, a título no limitante, "tapas de latas", que pueden ser estampadas a partir de existencias finales de latas y usadas en el envasado de comida y bebidas.

La presente invención se refiere a resinas de poliéter exentas de bisfenol-A basadas en ácido fenol esteárico, composiciones de revestimiento que tienen las resinas de poliéter, métodos de revestimiento de sustratos con las composiciones de revestimiento y sustratos revestidos con las composiciones de revestimiento.

En algunas realizaciones de la invención, el segmento hidroxilfenilo difuncional más pequeño usado para formar la resina de poliéter tiene un peso molecular mayor que aproximadamente 500 y el segmento de hidroxilfenilo difuncional más pequeño usado para formar la resina de poliéter no comprende dos o más grupos hidroxilo no dañados unidos a dos o más anillos diferentes de átomos de carbono de cinco o seis miembros en un segmento que tiene un peso molecular menor que aproximadamente 500. Estas estructuras con pesos moleculares menores que aproximadamente 500 y/o que comprenden dos o más grupos hidroxilo no dañados unidos a dos o más anillos diferentes de átomos de carbono de cinco o seis miembros en un segmento que tiene un peso molecular menor que aproximadamente 500 son sospechosas de ser disruptores endocrinos y, por lo tanto, indeseables para su uso en composiciones de revestimiento que entran en contacto con alimentos o bebidas. Los monómeros o los segmentos hidroxilfenilo difuncionales más pequeños usados para formar resinas de poliéter que tienen un peso molecular mayor que aproximadamente 500 y/o que no comprenden dos o más grupos hidroxilo no dañados unidos a dos o más anillos de átomos de carbono de cinco o seis miembros diferentes en un segmento que tiene un peso molecular menor que aproximadamente 500 no son sospechosos de ser disruptores endocrinos y por lo tanto son deseables para su uso en composiciones de revestimiento que entran en contacto con alimentos o bebidas.

En ciertas realizaciones, la resina de poliéter puede prepararse por un método que comprende hacer reaccionar un compuesto dihidroxílico y/o un compuesto diamínico con un compuesto tipo ácido fenol-esteárico para producir un difenol, y hacer reaccionar el difenol con un compuesto tipo diglicidil éter para formar la resina de poliéter. Las resinas de poliéter pueden reticularse con resinas fenólicas para producir composiciones de revestimiento. Además, las resinas de poliéter se pueden mezclar con un componente monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar una resina de poliéter injertada. Las resinas de poliéter y las resinas de poliéter injertadas pueden utilizarse para formar composiciones de revestimiento que tengan una excelente flexibilidad, dureza y resistencia al ataque por alimentos y bebidas.

Como ejemplos no limitantes, el compuesto dihidroxílico puede comprender 1,4-ciclohexano dimetanol, butanodiol, neopentilglicol, 1,3-ciclohexano dimetanol, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, trimetilolpropano, dietilenglicol, un poliéter glicol, alcohol bencílico, 2-etil-hexanol, un poliéster, un policarbonato, una poliolefina hidroxilo funcional, o una mezcla de los mismos, el compuesto diamínico puede comprender un compuesto de piperazina, etilendiamina, hexametilendiamina, una diamina grasa o una mezcla de los mismos, y el compuesto de diglicidil éter puede comprender diglicidil éteres de 1,4-ciclohexano dimetanol, butanodiol, neopentilglicol, ciclohexano dimetanol, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, trimetilolpropano, dietilenglicol, un poliéter glicol, o una mezcla de los mismos.

El compuesto ácido fenol-esteárico puede estar presente en una relación molar de aproximadamente 1:1 de la funcionalidad hidroxilo o amina. Es posible tener un ligero exceso del compuesto ácido fenol-esteárico, que puede conducir a una cierta formación de éster cuando se hace reaccionar el epoxi para formar el poliéter, o un ligero exceso de hidroxilo o amina, lo que puede conducir a una polidispersidad más amplia del poliéter formado.

Este monómero ácido se puede neutralizar con una amina para formar una sal que permite dispersar en agua la resina de poliéter acrílico injertada. El neutralizador puede incluir, sin limitación, amoníaco, una amina terciaria, tal

como, como ejemplo no limitante, dimetiletanolamina, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, tributilamina, o una combinación de los mismos. A título de ejemplo no limitante, el neutralizador se puede emplear en una cantidad de hasta aproximadamente 100% en base a la cantidad de ácido a neutralizar en el sistema.

La resina de poliéter acrílico injertada puede prepararse en presencia de un iniciador. El iniciador puede añadirse después de que la mezcla se enfríe. En algunas realizaciones, el iniciador se añade durante aproximadamente 2 horas. El iniciador puede incluir, sin limitación, azo compuestos tales como, como ejemplos no limitantes, 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 1-butil-azociclociclohexano), hidroperóxidos tales como, como ejemplos no limitantes, hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno, peróxidos tales como, como ejemplos no limitantes, peróxido de benzoilo, peróxido de caprililo, peróxido de di-t-butilo, 3,3´-di(t-butilperoxi) butirato de etilo, 3,3'-di(t-amilperoxi) butirato de etilo, t-amilperoxi-2-etilhexanoato, 1,1,3,3-tetrametilbutil-peroxi-2-etilhexanoato y pivalato de t-butilperoxi, perésteres tales como, como ejemplos no limitantes, peracetato de t-butilo, perftalato de t-butilo y perbenzoato de t-butilo, así como percarbonatos tales como, como ejemplos no limitantes, di(1-ciano-1-metiletil)peroxi-dicarbonato, perfosfatos, peroctoato de t-butilo y similares y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el iniciador está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15%, y alternativamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5%, basado en el peso de la mezcla de monómeros. Un iniciador preferido para conseguir el injerto carbono-carbono es el peróxido de benzoilo. También es posible preformar el polímero acrílico, luego añadirlo al poliéter epóxido, hacer reaccionar el ácido acrílico funcional con el epóxido y después dispersar en agua el material injertado con el éster.

En algunas realizaciones, la resina de poliéter se reticula con un agente reticulante fenólico para formar una composición de revestimiento curable. La relación en peso del agente reticulante fenólico a la resina de poliéter puede ser de aproximadamente 5/95 a aproximadamente 40/60 a aproximadamente 30-60% de sólidos. La composición de revestimiento reticulada puede proporcionar un excelente comportamiento de la película con cortos horneados para aplicaciones de bobinas.

Opcionalmente, la mezcla de polímeros y reticulantes puede producirse en presencia de un catalizador de curado. Los catalizadores de curado incluyen, a título no limitativo, ácido dodecilbencenosulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido fosfórico y ácidos similares y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, pueden mezclarse otros polímeros en la composición de revestimiento, tales como, sin limitación, poliéteres, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos y similares, así como mezclas de los mismos. Las condiciones de curado para revestimientos de envasado en algunas realizaciones son de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 segundos a de aproximadamente 204,4ºC a aproximadamente 315,5ºC, y alternativamente de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 20 segundos a de aproximadamente 204,4ºC a aproximadamente 260ºC.

Los copolímeros y las composiciones de revestimiento de la invención pueden incluir aditivos convencionales conocidos por los expertos en la técnica, tales como, sin limitación, agentes de flujo, agentes tensioactivos, antiespumantes, aditivos anti-cráteres, lubricantes, aditivos de liberación térmica y catalizadores de curado.

En algunas realizaciones de la invención, una o más resinas de poliéter o composiciones de revestimiento que tienen las resinas de poliéter se aplican a un sustrato, tal como para ejemplo no limitante, latas, latas metálicas, tapas de fácil apertura, envases, recipientes, receptáculos, tapas de latas, o cualquier porción de los mismos usada para contener o tocar cualquier tipo de alimento o bebida. En algunas realizaciones, se aplican uno o más revestimientos además de las composiciones de revestimiento de la presente invención, tal como a título de ejemplo no limitante, se puede aplicar un revestimiento primario entre el sustrato y la composición de revestimiento.

Las composiciones de revestimiento se pueden aplicar a sustratos de cualquier manera conocida por los expertos en la técnica. En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento se pulverizan o se revisten con un rodillo sobre un substrato.

Cuando se aplican, las composiciones de revestimiento contienen, a título no limitante, entre aproximadamente 20% y aproximadamente 40% en peso de sólidos poliméricos con respecto a aproximadamente 60% a aproximadamente 80% de disolvente. Para algunas aplicaciones, típicamente aquellos que no son pulverización, disoluciones poliméricas soportadas por disolventes pueden contener, a título de ejemplo no limitante, entre aproximadamente 20% y aproximadamente 60% en peso de sólidos poliméricos. En algunas realizaciones se utilizan disolventes orgánicos para facilitar el revestimiento con rodillo u otros métodos de aplicación y tales disolventes pueden incluir, sin limitación, n-butanol, 2-butoxi-etanol-1, xileno, propilenglicol, N-butil-cellosolve, dietilenglicol monoetil éter y otros disolventes aromáticos y disolventes tipo ésteres, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se usa N-butil-cellosolve en combinación con propilenglicol. Las composiciones de revestimiento resultantes se aplican en algunas realizaciones por métodos convencionales conocidos en la industria de los revestimientos. Por lo tanto, a título de ejemplo no limitante, se pueden usar métodos de aplicación por pulverización, laminación, inmersión, revestimiento en bobina y revestimiento por flujo. En algunas realizaciones, después de la aplicación sobre un sustrato, la composición de revestimiento se cura térmicamente a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 200ºC a aproximadamente 250ºC y, alternativamente, más altas durante el tiempo suficiente para efectuar el curado completo así como para volatilizar cualquier componente fugitivo.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden ser pigmentadas y/u opacificadas con pigmentos y opacificantes conocidos en algunas realizaciones. Para muchos usos, incluyendo el uso de alimentos a título de ejemplo no limitante, el pigmento puede ser óxido de zinc, negro de humo o dióxido de titanio. Las composiciones de revestimiento resultantes se aplican en algunas realizaciones por métodos convencionales conocidos en la industria de los revestimientos. Por lo tanto, a título de ejemplo no limitante, se pueden usar métodos de aplicación de revestimientos por pulverización, laminación, inmersión y flujo tanto para películas transparentes como pigmentadas. En algunas realizaciones, después de la aplicación sobre un sustrato, la composición de revestimiento se cura térmicamente a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 130ºC a aproximadamente 250ºC, y alternativamente más altas durante un tiempo suficiente para efectuar el curado completo así como para volatilizar cualquier componente fugitivo.

Para sustratos destinados a envases de bebidas, el revestimiento se aplica en algunas realizaciones a una velocidad en el intervalo de aproximadamente 0,5 miligramos a aproximadamente 15 por centímetro cuadrado de revestimiento de polímero por centímetro cuadrado de superficie de sustrato expuesta. En algunas realizaciones, el revestimiento dispersable en agua se aplica a un espesor entre aproximadamente 0,1 mcc y aproximadamente 1,15 mcc.

Para sustratos destinados a tapas de bebidas de fácil apertura, el revestimiento se aplica en algunas realizaciones a una velocidad en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 15 miligramos por centímetro cuadrado de revestimiento de polímero por centímetro cuadrado de superficie de sustrato expuesta. Las composiciones convencionales de revestimiento de envasado se aplican al metal a de aproximadamente 232 hasta aproximadamente 247ºC. Algunas de las composiciones de revestimiento de la presente invención consiguen buenos resultados a aproximadamente 230ºC o menos, tal como a aproximadamente 210ºC o menos. Esta disminución de la temperatura proporciona un ahorro de energía al revestidor, y puede permitir el uso de diferentes aleaciones, tal como el acero recubierto con estaño utilizado para tapas de fácil apertura. Esto también permite reciclar las tapas junto con el cuerpo de la lata. Cuando se utilizan como revestimiento para la tapa de fácil apertura de un recipiente metálico, los revestimientos de la invención muestran resistencia a bebidas producidas en alambiques, cafés acidificados, bebidas isotónicas y bebidas similares. En algunas realizaciones, el contenido de sólidos de la composición de revestimiento es mayor que aproximadamente 30% y la composición de revestimiento tiene una viscosidad de aproximadamente 35 a aproximadamente 200 centipoises a un 30% de sólidos o superior para producir un peso de película de aproximadamente 6 a aproximadamente 30,32 mcc (miligramos por centímetro cuadrado) de modo que se minimice la formación excesiva de ampollas y de manera que la película pueda tener una buena resistencia química, tal como resistencia a la captación de aluminio. Algunas de las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden usar para aplicaciones de fácil apertura tanto desde dentro como desde fuera.

Ejemplos

La invención se describirá adicionalmente haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Debe entenderse que los expertos en la técnica pueden realizar variantes y modificaciones de estos ejemplos sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

Ejemplo 1 - Síntesis de un difenol

Se calentaron 78 gramos de 1,4-ciclohexano-dimetanol, 506 gramos de ácido fenol-esteárico y 0,20 gramos de ácido butil-estanoico con una columna de destilación y se elevó a 225 ° C. Se produjeron aproximadamente 18 gramos de agua. Se utilizó xileno como disolvente portador para conseguir un índice de acidez final de menos de 5 mg de KOH/gramo de la resina.

Ejemplo 2 - Síntesis de una resina de poliéter acrílico injertada

155 gramos del difenol del Ejemplo 1, 59 gramos de ciclohexano-dimetanol-diglicidil-éter y 0,2 gramos de 2-fenil-imidazol se calentaron a 180°C y se mantuvieron durante 2 horas. El peso equivalente de epoxi fue 2430. La mezcla se mantuvo durante 2 horas más a 190 ° C. El peso equivalente de epoxi fue 3930.

Ejemplo 3 - Síntesis de una resina de poliéter acrílico injertada

Se calentaron a 120°C 70 gramos de la resina de poliéter acrílico injertada del Ejemplo 2 y 100 gramos de butil cellosolve. A la mezcla resultante se añadieron 18 gramos de ácido metacrílico, 10 gramos de acrilato de butilo, 42 gramos de estireno y 5 gramos de peróxido de benzoilo durante 2 horas bajo una manta de nitrógeno. La mezcla se mantuvo durante 30 minutos, se añadió 1 gramo de peroctoato de t-butilo y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos. Se añadió otro gramo de peroctoato de t-butilo y se mantuvo la mezcla durante 30 minutos. La mezcla resultante se enfrió a 80ºC. Se añadieron 15 gramos de dimetiletanolamina en 20 gramos de agua, seguidos de 280 gramos adicionales de agua bajo cizallamiento. Se produjo una dispersión translúcida estable.

Ejemplo 4 - Síntesis de una composición de revestimiento

Se añadieron 18 gramos de una resina fenólica disuelta en 18 gramos de butil cellosolve a 100 gramos de la resina de poliéter acrílico injertada del Ejemplo 3. La película de revestimiento resultante se estiró sobre acero ETP con una barra del nº 7 y se horneó durante 10 minutos a 200ºC. Se produjo una película brillante de color ámbar que tenía una dureza de lápiz 2H, era capaz de soportar 100 frotaciones de MEK con una desfiguración muy ligera, tenía una adhesión de trama cruzada con cinta adhesiva del 100%, ninguna fisura después de impactos inversos de 23,05 kg-cm y ningún enrojecimiento o pérdida de adhesión después de 1 hora en agua hirviendo.

Ejemplo 5 - Síntesis de un difenol

79,3 gramos de 1,4-ciclohexano-dimetanol, 451 gramos de ácido fenol-esteárico y 0,20 gramos de ácido butil-estanoico se calentaron en atmósfera de nitrógeno a 225ºC durante 1 hora en un matraz de 1 litro equipado con un agitador, un controlador de temperatura con termopar y una columna de destilación (Vigreux de 25,4 cm coronada con 10,16 cm de un sección empacada con tubos de vidrio). La mezcla se mantuvo hasta que la temperatura de la cabeza de la columna descendió hasta aproximadamente 60ºC. La columna se cambió por una trampa de Dean Stark y se añadió xileno para obtener un reflujo constante durante 6 horas. La mezcla se enfrió y el índice de acidez final fue de 4 mg de KOH/g de resina.

Ejemplo - 6 Síntesis de una resina de poliéter acrílico injertada

128 gramos del difenol del Ejemplo 5, 40,4 gramos del diglicidil éter de 1,4-ciclohexano-diglicidil-éter GE-22 (CVC Industries) y 0,5 gramos de 2-fenilimidazol se calentaron a 175ºC y se mantuvieron durante 4 horas. El peso equivalente de epoxi fue 7140 y la viscosidad fue 478 poises a 50°C.

Ejemplo - 7 Síntesis de un difenol

Se calentaron 451 gramos de ácido fenol esteárico, 43,1 gramos de piperazina y 0,20 gramos de ácido butil-estanoico bajo nitrógeno a 225°C durante 1 hora en un matraz de 1 litro equipado con un agitador, un controlador de temperatura con termopar y una columna de destilación empaquetada (Vigreux de 25,4 cm coronada con 10,16 cm de un sección empacada con tubos de vidrio). La mezcla se mantuvo hasta que la temperatura de la cabeza de la columna descendió hasta aproximadamente 60ºC. La columna se cambió por una trampa Dean Stark y se añadió xileno para obtener un reflujo constante durante 6 horas. La mezcla se enfrió y el índice de acidez final fue de 9,3 mg de KOH/g de resina.

Ejemplo - 8 Síntesis de una diamida

Se calentaron a 185°C en un matraz de vidrio 2.256 gramos de ácido fenol esteárico, 329 gramos de Dytec A y 0.95 gramos de ácido butil-estanoico. La temperatura de reacción se controló de tal manera que la temperatura de la cabeza en una columna de destilación no excediera de aproximadamente 98°C a medida que la temperatura del lote se elevaba a 225°C. El lote se mantuvo a aproximadamente 225°C hasta que la temperatura de la cabeza cayó por debajo de aproximadamente 70°C. El agua continuó separándose por destilación (aproximadamente 80 gramos) por encima de la cabeza durante dos horas, luego se cambió a un azeótropo con xileno. Alrededor de 20 gramos de xileno permanecieron en la diamida. La mezcla se coció hasta un índice de acidez de aproximadamente 5 mg de KOH/gramos de resina y un índice de basicidad menor que 2.

Ejemplo 9 - Síntesis de un diéster

Se calentaron a 185°C en un matraz de vidrio 961 gramos de ácido fenol esteárico, 160 gramos de ciclohexano dimetanol y 0,4 gramos de ácido butil-estanoico. La temperatura de reacción se controló de tal manera que la temperatura de la cabeza en una columna de destilación no excediera de aproximadamente 98°C a medida que la temperatura del lote se elevaba a 225°C. El lote se mantuvo a aproximadamente 225°C hasta que la temperatura de la cabeza cayó por debajo de aproximadamente 70°C. El agua continuó separándose por destilación (aproximadamente 80 gramos) por encima de la cabeza durante dos horas, luego se cambió a un azeótropo con xileno. Alrededor de 20 gramos de xileno permanecieron en el diéster. La mezcla se coció hasta un índice de acidez de aproximadamente 5 mg de KOH/gramos de resina.

Ejemplo 10 - Avance de epoxi

800 gramos de la diamida del ejemplo 8, 277 gramos de ciclohexano dimetanol diglicidil éter y 3 gramos de 2-fenil imidazol se calentaron a 175ºC en un matraz de vidrio. Hubo una ligera reacción exotérmica a 180-185°C. La mezcla se mantuvo durante cuatro horas hasta que la viscosidad alcanzó 80-110 p (a 100ºC en viscosímetro de cono y placa). La mezcla se enfrió a 120°C y se añadieron 150 gramos de butil cellosolve y 150 gramos de butanol. La mezcla continuó enfriándose y se retiró del matraz a temperatura ambiente.

Ejemplo 11 - Avance de epoxi

Se calentaron a 175ºC en un matraz de vidrio 1.253 gramos de la diamida del ejemplo 8, 352 gramos de butanodiol-diglicidil-éter y 3 gramos de 2-fenilimidazol. Hubo una ligera reacción exotérmica a 180-185°C. La mezcla se mantuvo durante cuatro horas hasta que la viscosidad alcanzó 80-110 p (a 100ºC en viscosímetro de cono y placa).

La mezcla se enfrió a 120°C y se añadieron 150 gramos de butil cellosolve y 150 gramos de butanol. La mezcla continuó enfriándose y se retiró del matraz a temperatura ambiente.

Ejemplo 12 - Síntesis de una emulsión epoxi-acrílica injertada

Se calentaron 950 gramos del epoxi del ejemplo 10 a 115°C en un reactor de vidrio. Se añadieron 95 gramos de butil cellosolve y 222 gramos de butanol. A continuación, se añadió la siguiente mezcla durante dos horas: 152 gramos de ácido metil acrílico, 430 gramos de estireno, 13 gramos de acrilato de etilo, 51 gramos de peróxido de benzoilo y 63 gramos de butil cellosolve. Una vez finalizada la alimentación, el contenido del reactor se mantuvo a 155°C durante otra hora. Se añadieron 8 gramos de peroctoato y se mantuvo la mezcla durante otra hora. La mezcla se enfrió a 90°C y se añadió al reactor una mezcla de 106 gramos de dimetiletanolamina y 106 gramos de agua durante 15 minutos. La temperatura se mantuvo a 85°C durante 30 minutos. Se añadieron 1714 gramos de agua y la mezcla se enfrió.

Ejemplo 13 - Síntesis de una emulsión epoxi-acrílica injertada

Se calentaron 700 gramos del epoxi del ejemplo 10 a 115°C en un reactor de vidrio. Se añadieron 17 gramos de butil cellosolve y 84 gramos de butanol. A continuación, se añadió la siguiente mezcla durante dos horas: 80 gramos de ácido metil acrílico, 94 gramos de estireno, 7 gramos de acrilato de etilo, 27 gramos de peróxido de benzoilo y 33 gramos de butil cellosolve. Una vez finalizada la alimentación, el contenido del reactor se mantuvo a 155°C durante otra hora. Se añadieron 8 gramos de peroctoato y se mantuvo la mezcla durante otra hora. La mezcla se enfrió a 90°C y se añadió al reactor una mezcla de 56 gramos de dimetiletanolamina y 56 gramos de agua durante 15 minutos. La temperatura se mantuvo a 85°C durante 30 minutos. Se añadieron 838 gramos de agua y la mezcla se enfrió.

Ejemplo 14 - Síntesis de una emulsión epoxi-acrílica injertada

Se calentaron a 115°C en un reactor de vidrio 1.260 gramos del epoxi en el ejemplo 11. Se añadieron 30 gramos de butil cellosolve y 150 gramos de butanol. A continuación, se añadió la siguiente mezcla durante dos horas: 144 gramos de ácido metil acrílico, 175 gramos de estireno, 12 gramos de acrilato de etilo, 29 gramos de peróxido de benzoilo y 60 gramos de butil-cellosolve. Una vez finalizada la alimentación, el contenido del reactor se mantuvo a 155°C durante otra hora. Se añadieron 7 gramos de peroctoato y se mantuvo la mezcla durante otra hora. La mezcla se enfrió a 90°C y se añadió al reactor una mezcla de 101 gramos de dimetiletanolamina y 101 gramos de agua durante 15 minutos. La temperatura se mantuvo a 85°C durante 30 minutos. Se añadieron 1.931 gramos de agua y la mezcla se enfrió.

Ejemplo 15 - Avance de epoxi

Se calentaron a 175ºC en un matraz de vidrio 800 gramos del diéster del ejemplo 9, 277 gramos de ciclohexano dimetanol diglicidil éter y 3 gramos de 2-fenil imidazol. Hubo una ligera reacción exotérmica a 180-185°C. La mezcla se mantuvo durante cuatro horas hasta que la viscosidad alcanzó 80-110 p (a 100ºC en viscosímetro de cono y placa). La mezcla se enfrió a 120°C y se añadieron 150 gramos de butil cellosolve y 150 gramos de butanol. La mezcla continuó enfriándose y retiró del matraz a temperatura ambiente.

Ejemplo 16 - Síntesis de una emulsión epoxi-acrílica injertada

Se calentaron a 115°C en un reactor de vidrio 1.260 gramos del epoxi del ejemplo 15. Se añadieron 30 gramos de butil cellosolve y 150 gramos de butanol. A continuación, se añadió la siguiente mezcla durante dos horas: 144 gramos de ácido metil acrílico, 175 gramos de estireno, 12 gramos de acrilato de etilo, 29 gramos de peróxido de benzoilo y 60 gramos de butil cellosolve. Una vez finalizada la alimentación, el contenido del reactor se mantuvo a 155°C durante otra hora. Se añadieron 7 gramos de peroctoato y se mantuvo la mezcla durante otra hora. La mezcla se enfrió a 90°C y se añadió al reactor una mezcla de 101 gramos de dimetiletanolamina y 101 gramos de agua durante 15 minutos. La temperatura se mantuvo a 85°C durante 30 minutos. Se añadieron 1.931 gramos de agua y la mezcla se enfrió.

Ejemplo 17 - Síntesis de una formulación de mezcla

El ciclohexano dimetanol diglicidil éter epoxi diamida del ejemplo 12, con una relación 50:50 (proporción de fenil estearato diamida-epoxi con respecto al injerto acrílico), se reticuló con una hidroxialcamida (Primid XL - 552) al 5% en peso. La formulación de mezcla tiene una excelente resistencia a la corrosión después de 90 minutos de remojo a 121ºC en una disolución de salmuera al 2%. El enrojecimiento fue marginal para la mezcla después de 90 minutos de remojo a 121,1ºC en una disolución de ácido láctico al 1%. En comparación con un revestimiento comercial tipo epoxi-bisfenol A, se mejoró el rendimiento general.

Ejemplo 18 - Síntesis de una formulación de mezcla

El ciclohexano dimetanol diglicidil éter epoxi diamida del ejemplo 13, con una relación 70:30 (relación de fenil estearato diamida - epoxi a injerto acrílico), se reticuló con una emulsión de fenil metil silicona al 4% en peso. La

formulación de mezcla tiene una excelente resistencia a la corrosión después de 90 minutos de remojo a 121,1ºC en una disolución de salmuera al 2%. El enrojecimiento fue mejor que en el ejemplo 17.

Ejemplo 19 - Síntesis de una formulación de mezcla

El butano diol diglicidil éter epoxi diamida del ejemplo 14, con una relación 70:30 (relación de fenil estearato diamida-epoxi a injerto acrílico), se reticuló con una emulsión de fenil metil silicona al 4% en peso. La formulación de la mezcla tiene excelente resistencia a la corrosión y al enrojecimiento.

Ejemplo 20 - Síntesis de una formulación de mezcla

El butanodiol diglicidil éter epoxi diamida del ejemplo 16, con una relación 70:30 (proporción de fenil estearato diamida-epoxi con respecto al injerto acrílico), se reticuló con una emulsión de fenil metil silicona al 4% en peso. La formulación de mezcla tuvo una mala resistencia a la corrosión y al enrojecimiento.

REIVINDICACIONES

1. Una resina de poliéter exenta de bisfenol-A, preparada por un método que comprende

a) hacer reaccionar un compuesto dihidroxílico y/o un compuesto diamínico con un compuesto tipo ácido fenol- esteárico que comprende ácido 10-(p-hidroxifenil)-octadecanoico para producir un difenol; y

b) hacer reaccionar el difenol con un compuesto tipo diglicidil éter para formar la resina de poliéter.

2. La resina de poliéter según la reivindicación 1, en la que la resina de poliéter se neutraliza en presencia de agua para formar una composición de revestimiento.

3. La resina de poliéter según la reivindicación 1, en la que el compuesto dihidroxílico comprende 1,4-ciclohexano dimetanol, butanodiol, neopentilglicol, 1,3-ciclohexano dimetanol, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, trimetilolpropano, dietilenglicol, un poliéter glicol, alcohol bencílico, 2-etil-hexanol, un poliéster, un policarbonato, una poliolefina hidroxilo funcional, o una mezcla de los mismos.

4. La resina de poliéter según la reivindicación 1, en la que el compuesto diamínico comprende un compuesto de piperazina, etilendiamina, hexametilendiamina, una diamina grasa, o una mezcla de los mismos.

5. La resina de poliéter según la reivindicación 1, en la que el compuesto de diglicidil éter comprende el diglicidil éter de 1,4-ciclohexano dimetanol, butanodiol, neopentilglicol, ciclohexano dimetanol, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, trimetilolpropano, dietilenglicol, un poliéterglicol, o una mezcla de los mismos.

6. La resina de poliéter según la reivindicación 1, en la que el índice de acidez de la resina de poliéter es menor que aproximadamente 30 mg de KOH/resina.

7. La resina de poliéter según la reivindicación 1, en la que la resina de poliéter se prepara en presencia de un catalizador.

8. La resina de poliéter de la reivindicación 7, en la que el catalizador es un catalizador ácido.

9. La resina de poliéter de la reivindicación 1, en la que el compuesto ácido fenol- esteárico está presente en una relación molar de aproximadamente 1:1 de la funcionalidad hidroxilo o amina.

10. La resina de poliéter de la reivindicación 1, en la que la resina de poliéter se prepara en presencia de un iniciador que comprende peroxibenzoato de t-butilo, peroctoato de t-butilo, peróxido de dibenzoilo, 1,1,3,3-tetrametilbutil-peroxi-2-etilhexanoato, o una mezcla de los mismos.

11. Una composición de revestimiento, que comprende la resina de poliéter según cualquiera de las reivindicaciones 1-10.

12. La composición de revestimiento según la reivindicación 11, que comprende además un reticulante.

13. La composición de revestimiento según la reivindicación 12, en la que el agente reticulante comprende una resina fenólica.

14. Un método de revestimiento de un sustrato, que comprende aplicar al sustrato la composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13.