



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 208**

51 Int. Cl.:  
**C08G 8/38** (2006.01)  
**C09D 163/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03025088 .0**  
96 Fecha de presentación : **03.11.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1418191**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.05.2004**

54 Título: **Agentes aglutinantes y su aplicación como material de revestimiento para el revestimiento de recipientes metálicos.**

30 Prioridad: **11.11.2002 DE 102 52 627**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.06.2011**

73 Titular/es: **CYTEC SURFACE SPECIALTIES  
GERMANY GmbH & Co. KG.  
Rheingaustrasse 190-196  
65203 Wiesbaden, DE**

72 Inventor/es: **Brindöpke, Gerhard;  
Etz, Oliver;  
Oberressl, Paul y  
Wixmerten, Bodo**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 360 208 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Agentes aglutinantes y su aplicación como material de revestimiento para el revestimiento de recipientes metálicos.

5 El invento se refiere a agentes aglutinantes, a su preparación y a su aplicación en particular en el sector del barnizado interno de envases metálicos.

10 Es sabido que las resinas fenólicas apenas pueden ser superadas por otras resinas artificiales en lo que respecta a la resistencia frente a agentes químicos, a la estabilidad en agua y en disolventes y a la estabilidad frente a la corrosión (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Paints and Coatings [Enciclopedia de Ullmann de la química industrial, pinturas y revestimientos], tomo A18, (1991), página 418). Especialmente en el sector de los barnices protectores internos para el barnizado de envases metálicos a base de hojalata, aluminio y chapa de acero, las resinas fenólicas termoendurecibles se han acreditado sobresalientemente.

15 Los revestimientos internos de recipientes, que deben de servir para la conservación de bebidas y alimentos, tienen sobre todo la misión de proteger al envase frente a una corrosión por el material envasado y, a la inversa, de preservar al material envasado frente a la acción de iones de metales y frente al perjuicio del sabor que está vinculado con ella.

20 Una formación de películas lo más exenta de poros que sea posible, una dureza, una flexibilidad y una resistencia a los arañazos suficientes así como una resistencia a la adhesión y una estabilidad frente a la esterilización, son otras importantes propiedades adicionales, que deben de tener los barnizados protectores internos.

25 Por lo demás, la composición del material de revestimiento está sometida a las reglamentaciones legales de la Oficina Federal Alemana de la Salud (Bundesgesundheitsamt) o respectivamente a la aprobación por la FDA (acrónimo de Food and Drug Administration = Administración de Alimentos y Drogas) que es válida en los EE.UU (reglamentación 21 CFR § 175.300).

30 Sin embargo, las resinas fenólicas, a fin de satisfacer el perfil de requisitos establecidos para un revestimiento interno, no se pueden emplear como agente aglutinante único. Hasta ahora, las resinas fenólicas sólo se emplean en presencia de unas resinas elastificantes, en particular de unas resinas epoxídicas.

35 Así, a partir del documento de solicitud de patente del Reino Unido GB 949 713 A se conocen unas resinas de fenol y formaldehído modificadas endurecibles, que se preparan por reacción de fenoles plurivalentes o de novolacas con compuestos epoxídicos y mediante una subsiguiente reacción con formaldehído o con un donante de formaldehído. El documento de publicación para información de solicitud de patente japonesa JP 63-150 317 A se refiere a la conversión química de productos de reacción de resinas epoxídicas y bisfenoles con formaldehído en un medio alcalino. A partir del documento JP 10-120 760 se conocen unos resoles fenólicos alquilolados con formaldehído, que son utilizados para el revestimiento interno de botes.

40 A partir de la bibliografía es conocido que para realizar la plastificación o respectivamente la flexibilización de resinas fenólicas, se utilizan unas resinas epoxídicas de elevado peso molecular del tipo 7 o respectivamente 9. Estos tipos de resinas epoxídicas muestran, junto a una buena adhesión sobre acero, hojalata, aluminio y otros materiales habituales para recipientes, una buena estabilidad frente a ácidos diluidos (p.ej. ácido acético, ácido láctico, ácido carbónico) y frente a azufre. Junto a esto, ellas son resistentes a la pasteurización y la esterilización. Las resinas epoxídicas del tipo 7 o respectivamente 9 utilizadas contienen, no obstante, unas proporciones máxicas de en cada caso hasta 5 % de BADGE (diglicidil-éter de bisfenol A) y de bisfenol A libre. Sin embargo, estos dos compuestos no son inocuos desde un punto de vista sanitario. Por lo demás, estos sistemas de barnices, para alcanzar un endurecimiento suficiente, que conduzca a la estabilidad suficiente exigida para la película de barniz, p.ej. frente a disolventes, requieren unas altas temperaturas de curado en horno y unos largos períodos de tiempo de endurecimiento. Por lo tanto, para el usuario son deseables unos sistemas de agentes aglutinantes más reactivos.

55 Por lo tanto, subsiste la misión de poner a disposición unos agentes aglutinantes para el revestimiento de recipientes metálicos, que se puedan utilizar, entre otros usos, como agentes aglutinantes únicos, y que no tengan las precedentes desventajas o las tengan por lo menos sólo en una extensión reducida.

60 El problema planteado por esta misión se resuelve mediante unos productos de condensación de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6 y mediante unas mezclas de productos de condensación de acuerdo con la reivindicación 7, pudiéndose preparar los productos de condensación de acuerdo con los procedimientos de las reivindicaciones 8 hasta 10 y utilizar correspondientemente a las reivindicaciones 11 hasta 13.

65 Sorprendentemente, se encontró que unos productos de condensación, alquilolados por reacción con aldehídos y por lo menos parcialmente eterificados, a base de compuestos dihidroxi-aromáticos con di- o poliepóxidos, eventualmente mediante una utilización conjunta de compuestos mono- o polihidroxi-aromáticos, poseen estas ventajosas propiedades. Estos agentes aglutinantes se pueden emplear en tal caso como agentes aglutinantes únicos, pero ellos

se pueden combinar y endurecer en común con otros agentes aglutinantes usuales.

5 Por lo tanto, constituyen un objeto del invento unos productos de condensación a base de unos compuestos dihidroxi-aromáticos **A**, eventualmente en mezcla con unos compuestos mono- o polihidroxi-aromáticos **C**, con unos di- o poliepóxidos **B**, que han sido alquilolados, de manera preferida metilolados, mediante reacción con unos aldehídos **D**, y que han sido eterificados por lo menos parcialmente con unos alcoholes **E**.

10 Los compuestos mono- y polihidroxi-aromáticos **C**, que son adecuados para el presente invento, se escogen entre el conjunto formado por los fenoles mono- o polinucleares univalentes **C1**, y por unos compuestos aromáticos **C3** con más de dos grupos hidroxilo, que están unidos en cada caso con un átomo de carbono aromático, así como los resoles o las novolacas de alquiliden-polifenoles **Cx** con más de dos grupos hidroxilo fenólicos libres.

15 Adecuados compuestos dihidroxi-aromáticos **A** son unos compuestos aromáticos mono- y plurinucleares, que tienen dos grupos hidroxilo, tales como pirocatecol, hidroquinona, resorcinol, los dihidroxi-naftalenos isómeros, en particular los isómeros 1,8, 2,3 y 2,6, dihidroxi-difenilo, dihidroxi-difenil-éter, dihidroxi-difenil-sulfona y dihidroxi-benzofenona. Asimismo se adecuan unos alquiliden-bisfenoles **A1** tales como bisfenol A, bisfenol F o unos/as resoles o novolacas **A11** (resoles de alquiliden-polifenoles o respectivamente novolacas de alquiliden-polifenoles) con dos grupos OH fenólicos libres. Como resoles o novolacas de alquiliden-polifenoles se pueden emplear todos los polifenoles, cuyo entramado fundamental se preparó a partir de cuerpos fenólicos y compuestos con grupos oxo.

20 Adecuados fenoles trivalentes **C3** son, por ejemplo, pirogalol, hidroxihidroquinona o trisfenol TC ( $\alpha,\alpha',\alpha''$ -tris-(4-hidroxifenil)-1,3,5-triisopropil-benceno), dentro del conjunto **C3** entran también compuestos fenólicos con más de tres grupos hidroxilo tales como apionol (1,2,3,4-tetrahidroxibenceno y 1,2,4,5-tetrahidroxibenceno).

25 La preparación de los resoles o las novolacas de alquiliden-poli fenoles **Cx** se efectúa mediante una condensación (concomitante) de fenoles univalentes, eventualmente sustituidos con alquilo, **C1**, y/o de fenoles plurivalentes **C3** o de sus mezclas con aldehídos **D**, que tienen por lo general de 1 a 12, de manera preferida de 1 a 9 y en particular 1 ó 2 átomos de carbono, en presencia de catalizadores de carácter ácido o básico. Como ejemplos de fenoles univalentes **C1** se mencionarán en el presente contexto: fenol, o-, m-, p-cresol, 3,5-dimetil-fenol, 1,3,4-xilenol, p-fenil-fenol y alquil-fenoles, tales como p-terc.-butil-fenol, octil-fenol o nonil-fenol. Entre los aldehídos **D** se emplea de manera preferida el formaldehído. Junto a éste, entran en cuestión también acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, valeraldehído, los hexil-, heptil-, octil-, nonil- y decil-aldehídos y sus isómeros.

35 Los/las resoles o novolacas de alquiliden-polifenoles **Cx**, que se emplean, tienen unas masas molares medias numéricas  $M_n$  de 250 a 1.500 g/mol y unos grados medios de condensación desde mayores que 2 hasta 10.

Como componentes **A** se pueden emplear tanto los compuestos individuales como también sus mezclas.

40 Conforme al invento, asimismo es posible llevar a cabo primeramente la reacción de los compuestos **A** y **B**, y a continuación añadir y mezclar unos/as resoles o novolacas de alquiliden-polifenoles **Cx**, antes de que se lleve a cabo la reacción con el aldehído **D**. En este caso, la relación de la masa de los/las resoles o novolacas de alquiliden-polifenoles **Cx** a la suma de las masas de **Cx** y del componente **A** empleado al principio es de 5 a 40 %, de manera preferida de 10 a 30 %.

45 Además, sigue siendo conforme al invento emplear unos monofenoles **C1** y/o compuestos polihidroxi-aromáticos **C3** en mezcla con los compuestos dihidroxi-aromáticos **A**, siendo la proporción másica de los monofenoles **C1** y/o de los compuestos polihidroxi-aromáticos **C3** de 3 % a 30 %, de manera preferida de 5 a 20 % y en particular de 5 a 15 %, referida a la suma de las masas de los compuestos fenólicos.

50 Como adecuadas resinas di- o poliepoxídicas **B** entran en consideración un gran número de los compuestos conocidos para ello, que contienen en promedio más de un grupo de epóxido, de manera preferida dos grupos de epóxido, por molécula. Estos compuestos epoxídicos **B** (resinas epoxídicas) pueden ser en este caso tanto saturados como también insaturados, así como alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos y pueden tener también grupos hidroxilo. Ellos pueden contener además unos sustituyentes tales que no provoquen reacciones secundarias perturbadoras de ningún tipo en las condiciones de mezclado o de reacción, por ejemplo sustituyentes alquilo o arilo, agrupaciones de éter y similares. De manera preferida, en este caso se trata de glicidil-éteres de fenoles plurivalentes o de alcoholes plurivalentes, cuyos contenidos específicos de grupos de epóxido son de 0,5 a 6,7 mol/kg, de manera preferida de 1,00 a 5,5 mol/kg (con unos "pesos equivalentes de epóxido" situados entre 150 y 2.000, sin embargo en particular entre 180 y 1.000 g/mol).

55 El contenido específico de grupos de epóxido se define como el cociente entre la cantidad de sustancia de los grupos de epóxido  $n(EP)$  y la masa  $m_B$  de la sustancia (y es, por consiguiente, el valor inverso del denominado "valor EV" o "peso equivalente de epóxido" (EEW)); la unidad de medida usual es "mol/kg".

60 Como componentes **B** se pueden utilizar también poliglicidil-éteres de polialcoholes, tales como p.ej. etilenglicol-1,2-

diglicidil-éter, propanodiol-1,2-diglicidil-éter, propanodiol-1,3-diglicidil-éter, butanodiol-1,4-diglicidil-éter, pentanodiol-1,5-diglicidil-éter, neopentilglicol-diglicidil-éter, hexanodiol-1,6-diglicidil-éter, di(etilenglicol)-diglicidil-éter, di(propilenglicol)-diglicidil-éter, poli(oxi-alkilenglicol)-diglicidil-éteres superiores, tales como p.ej. poli(oxi-etilenglicol)-diglicidil-éteres y poli(oxi-propilenglicol)-diglicidil-éteres superiores, poli(oxi-etilen-propilen-glicol)-diglicidil-éteres mixtos, poli(oxi-tetrametilenglicol)-diglicidil-éter, poliglicidil-éteres de glicerol, de trimetilol-propano, de trimetilol-etano, de pentaeritritol, de sorbitol, poliglicidil-éteres de polioles oxialquilados (tales como p.ej. de glicerol, de trimetilol-propano, de pentaeritritol en cada caso oxialquilado, entre otros), diglicidil-éteres del ciclohexano-dimetanol, bis-(4-hidroxi-ciclohexil)metano y 2,2-bis-(4-hidroxi-ciclohexil)propano, poliglicidil-éteres del aceite de ricino y el isocianurato de triglicidil-tris-(2-hidroxietilo). De manera preferida, se emplean unos poli(oxi-propilenglicol)-diglicidil-éteres con un contenido específico de grupos de epóxido de 1,25 a 6,67 mol/kg, en particular de 2,5 a 3,33 mol/kg (con un "peso equivalente de epóxido" de 150 a 800, en particular de 300 a 400 g/mol).

En casos especiales, adicionalmente a los poliglicidil-éteres **B** se pueden utilizar conjuntamente pequeñas cantidades de unos agentes diluyentes reactivos (compuestos monoepoxídicos) **B1**, tales como p.ej. metil-glicidil-éter, butil-glicidil-éter, alil-glicidil-éter, (etil-hexil)-glicidil-éter, glicidil-éteres alifáticos de cadena larga, tales como p.ej. cetil-glicidil-éter y estearil-glicidil-éter, monoglicidil-éteres de mezclas de alcoholes isómeros superiores, glicidil-éteres de una mezcla de alcoholes de C<sub>12</sub> hasta C<sub>13</sub>, fenil-glicidil-éter, cresil-glicidil-éter, (p-terc.-butil-fenil)-glicidil-éter, (p-octil-fenil)-glicidil-éter, (p-fenil-fenil)-glicidil-éter, glicidil-éteres de un alcohol laurílico oxialquilado en unas proporciones másicas hasta de 30 %, de manera preferida de 10 a 20 %, referidas a la masa de los poliglicidil-éteres.

Además, para el componente **B** entran en cuestión unos compuestos poli-(N-glicidílicos), que son obtenibles mediante una deshidrohalogenación de los productos de reacción de epiclorhidrina y de aminas tales como anilina, n-butilamina, bis-(4-amino-fenil)metano, m-xilileno-diamina o bis-(4-metil-aminofenil)metano. Sin embargo, entre los componentes poli-(N-glicidílicos) se cuentan también isocianurato de triglicidilo, derivados N,N'-diglicidílicos de cicloalquilen-ureas y derivados diglicidílicos de hidantoínas, y otros compuestos.

Además, se pueden emplear como componentes **B** también unos poliglicidil-éteres de ácidos policarboxílicos, que se obtienen mediante la reacción de epiclorhidrina o de compuestos epoxídicos similares con un ácido policarboxílico alifático, cicloalifático o aromático, tal como ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidrofáltico, ácido hexahidrofáltico, ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico, y con ácidos orgánicos pluribásicos tales como p.ej. un ácido linoléico dimerizado o trimerizado. Ejemplos de ellos son éster diglicidílico de ácido adípico, éster diglicidílico de ácido ftálico y éster diglicidílico de ácido hexahidrofáltico. En algunos casos, puede ser también ventajoso emplear como componentes epoxídicos unos copolímeros que contienen grupos de ésteres glicidílicos, que se obtienen por copolimerización de p.ej. (met)acrilato de glicidilo con otros ésteres de ácido (met)acrílico o por copolimerización con estireno. Una enumeración detallada de los compuestos epoxídicos adecuados se encuentra en el manual "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" (Compuestos epoxídicos y resinas epoxídicas) de A. M. Paquin, editorial Springer, Berlín 1958, capítulo IV, y en el "Handbook of Epoxide Resins" (Manual de las resinas epoxídicas) de Lee, Neville, 1967, capítulo 2. Otras resinas adecuadas se mencionan, por ejemplo, en los documentos de solicitudes de patentes europeas EP-A 0 272 595 y 0 286 933. También se pueden utilizar unas mezclas de varias resinas epoxídicas **B**.

Para la preparación de los agentes aglutinantes conformes al invento, los compuestos dihidroxi-aromáticos **A** se hacen reaccionar en presencia de un catalizador con los di- o poliepóxidos **B** en la primera etapa, de tal manera que la relación de la cantidad de sustancia de los grupos OH fenólicos en **A** a la de los grupos de epóxido en **B** sea mayor que 1 mol/mol. Eventualmente, en el caso de esta reacción se pueden utilizar conjuntamente también unos monofenoles **C1**, tales como los que se mencionaron p.ej. para la preparación de los alquiliden-polifenoles, y/o unos compuestos polihidroxi-aromáticos **C3** y/o **Cx**. También en este caso, la relación de las sumas de las cantidades de sustancias de los grupos OH fenólicos en **A** y **C** a la cantidad de sustancia de los grupos de epóxido en **B** es siempre mayor que 1.

Los catalizadores para esta reacción son suficientemente conocidos a partir del sector de la preparación de resinas epoxídicas, a modo de ejemplo se mencionarán en el presente contexto: hidróxidos, alcoholatos y fenolatos de metales alcalinos y alcalino-térreos, aminas terciarias tales como dimetil-amino-etanol, dimetil-bencil-amina o tributil-amina, sales de fosfonio o amonio y fosfinas.

El producto de condensación de la primera etapa que lleva grupos fenólicos libres, obtenido de esta manera, se hace reaccionar, en una segunda etapa de reacción, con unos aldehídos **D**, que tienen por lo general de 1 a 12, de manera preferida de 1 a 9 y en particular 1 ó 2 átomos de carbono, en presencia de catalizadores, de tal manera que el producto de reacción formado contiene de manera preferida grupos alquilol, de manera preferida metilol, libres, o grupos alquilen-éter, de manera preferida metilen-éter, eventualmente también grupos alquilenol, de manera preferida metileno. Los aldehídos **D** pueden ser iguales a, o diferentes de, los antes mencionados dentro de **D**. Durante esta reacción se pueden añadir a su vez alquiliden-bisfenoles **A1**, resoles o novolacas **A11** y/o resoles o novolacas de alquiliden-polifenoles **Cx**.

- 5 Dentro de los aldehídos **D** se emplea de manera preferida el formaldehído. Junto a éste, aquí también entran en cuestión acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, valeraldehído, los hexil-, heptil-, octil-, nonil- y decil-aldehídos y sus isómeros. La relación de la cantidad de sustancia del aldehído **D** a la suma de las cantidades de sustancias de los grupos OH fenólicos situados en los extremos en los productos de condensación de la primera etapa es en este caso mayor que 1 mol/mol, de manera preferida de 1 a 3 mol/mol, y en particular de 1 a 2,5 mol/mol.
- 10 Como catalizadores se utilizan en este contexto de manera preferida hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos o alcalino-térreos, amoníaco o unas aminas, tales como hexametilen-tetraamina o dimetil-amino-etanol. No obstante, también se pueden utilizar para la formación de resoles todos los catalizadores que son conocidos a partir de la química de las resinas fenólicas.
- 15 El producto alquilolado de la segunda etapa, obtenido de esta manera, se hace reaccionar en una tercera etapa adicional con unos alcoholes **E** para dar unos agentes aglutinantes en forma de alquilol-éteres, de manera preferida metilol-éteres. Adecuados alcoholes **E** son, por ejemplo, etanol, n- e iso-propanol, n- e iso-butanol así como los pentanoles y hexanoles isómeros, butil-glicol y especialmente metanol.
- 20 La utilización de los agentes aglutinantes conformes al invento se efectúa ventajosamente en una forma plastificada o elastificada en mezcla con una sustancia plastificante, escogida entre el conjunto que se compone de resinas epoxídicas, poli(vinil-acetales), poli(alcoholes vinílicos), resinas alquídicas, poliésteres, aceites grasos, poliuretanos y cauchos, en particular un caucho de acrilonitrilo, o sustancias plastificantes similares usuales. La elastificación con resinas epoxídicas se usa por supuesto solamente cuando no desempeñe ningún cometido la ausencia de compuestos epoxídicos.
- 25 Como adecuadas resinas epoxídicas plastificantes o respectivamente elastificantes entran en cuestión un gran número de los compuestos conocidos para esto, que contienen en promedio más de un grupo de epóxido, de manera preferida dos grupos de epóxido, por molécula. Una selección de estos compuestos se mencionó ya en el caso de la preparación de los agentes aglutinantes conformes al invento.
- 30 Como poli(vinil-acetales) se adecuan p.ej. un poli(vinil-butiral), un poli(vinil-propional) o compuestos similares.
- Como aceites grasos o respectivamente sus grasas entran en cuestión, a modo de ejemplo, aceite de linaza, un ácido graso de aceite de linaza, aceite de soja, un ácido graso de aceite de soja, aceite de girasol, aceite de cáscara de nuez de acajú o similares.
- 35 Resinas alquídicas o respectivamente poliésteres adecuadas/os son, por ejemplo, las/los que se constituyen sobre la base de ácido ftálico, ácido maleico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido trimelítico, además de aceites o grasas que se presentan en la naturaleza, tales como, por ejemplo, y además de los correspondientes ácidos grasos, antes mencionados, y de sus ésteres, en particular los ésteres glicerólicos de estos ácidos.
- 40 Como componentes alcohólicos de las resinas alquídicas o respectivamente de los poliésteres pasan a emplearse en particular alcoholes bivalentes tales como etilenglicol, propanodiol-1,2 o -1,3, los diferentes butanodiolos, productos de oxialquilación del 4,4'-dihidroxi-difenil-propano, dimetilol-ciclohexano, alcoholes trivalentes tales como glicerol, trimetilol-etano o -propano, y alcoholes de valencia más alta tales como pentaeritritol.
- 45 También se pueden emplear ciertas mezclas de los aditivos mencionados, p.ej. resinas epoxídicas y de poliésteres. También es posible combinar las resinas fenólicas conformes al invento en forma de materiales precondensados con estos aditivos elastificantes o respectivamente plastificantes. En este contexto, es especialmente ventajosa la combinación con una resina epoxídica.
- 50 La relación másica de las sustancias plastificantes o respectivamente elastificantes a los agentes aglutinantes conformes al invento es por lo general de 1 : 99 hasta 50 : 50, de manera preferida de 1 : 99 hasta 30 : 70.
- 55 Como sustancias aditivas usuales, que pueden estar presentes eventualmente en la mezcla conforme al invento, se han de mencionar, por ejemplo, los aditivos usuales para barnices, tales como pigmentos, pastas de pigmentos, agentes antioxidantes, agentes de igualación o respectivamente de espesamiento, agentes antiespumantes y/o agentes humectantes, diluyentes reactivos, materiales de carga, catalizadores de endurecimiento, agentes endurecedores y otras resinas endurecibles adicionales.
- 60 Estas sustancias aditivas se pueden añadir a la mezcla endurecible eventualmente tan sólo inmediatamente antes de la elaboración. Para la aceleración de la reacción de reticulación se pueden emplear unos catalizadores, en particular unos ácidos, tales como, por ejemplo, ácido fosfórico.
- 65 Los agentes aglutinantes endurecibles de acuerdo con el invento se adecuan en particular para el barnizado interno de botes para alimentos y bebidas, realizándose que ellos, debido a su ausencia de bisfenol A y de BADGE, de acuerdo con el estado actual de conocimientos se pueden clasificar como inocuos para los alimentos. Por lo demás, al

realizar la reticulación, no se liberan sustancias fisiológicamente peligrosas tales como el fenol y el formaldehído, o se liberan sólo en cantidades trazas (de menos que 0,1 % de la masa del agente aglutinante o respectivamente de la mezcla de agentes aglutinantes).

5 Junto a esto, los agentes aglutinantes conformes al invento se pueden emplear también para la producción de revestimientos para otros sectores de uso, tal como para el mejoramiento de la adhesión de fibras, por ejemplo, a un caucho vulcanizado, y como agente de impregnación para sustratos porosos o fibrosos.

10 La deposición se efectúa sobre el sustrato, tal como un metal, una madera, un vidrio, un hormigón, un material sintético, un material cerámico etc., según métodos habituales, tales como los de aplicación con rasqueta, aplicación por extensión con brocha, proyección, inmersión o aplicación con rodillos. Los revestimientos son endurecidos mediante calentamiento a 100 hasta 260 °C durante un periodo de tiempo suficiente para realizar el endurecimiento, por lo general de desde aproximadamente cinco minutos hasta aproximadamente 30 minutos.

15 En los siguientes Ejemplos se ilustra más detalladamente el invento. En este caso, las "partes" significan siempre partes en masa, los datos en "%" son siempre proporciones máxicas (cg/g o g/(100 g)), los datos sobre concentraciones en "%" son la relación de la masa de la sustancia disuelta, referida a la masa de la solución o de la mezcla.

## 20 Ejemplos

I Preparación de los agentes aglutinantes

1 Preparación del agente aglutinante 1

25 215 partes de un diglicidil-éter de bisfenol A (contenido específico de grupos de epóxido 5,26 mol/kg; "peso equivalente de epóxido" 190 g/mol) y 168 partes de bisfenol A se disolvieron en 100 partes de xileno y se calentaron a 130 °C. Después de una adición de 0,5 partes de trifenil-fosfina, se agitó posteriormente durante tanto tiempo hasta que el contenido específico de grupos de epóxido fuese de menos que 0,1 mol/kg (con un peso equivalente de epóxido situado por encima de 10.000 g/mol). A continuación, se diluyó con 100 partes de butanol y se mezcló con 22 partes de una solución acuosa de hidróxido de sodio (al 33 %). A 70 °C se añadieron luego 55 partes de una solución acuosa de formaldehído (al 37 %) y se agitó posteriormente durante 5 h. Después de una adición de 480 partes de butanol y tras el ajuste de un valor del pH de 3,5 con ácido sulfúrico al 50 %, se destiló en circulación durante 15 h a través de un aparato separador de agua. A continuación, se separó por destilación tanta cantidad del disolvente hasta que se hubo alcanzado un residuo seco (la desecación se realizó durante 1 h a 135 °C) de 60 %. La solución de resina se filtró luego.

2 Preparación del agente aglutinante 2

40 215 partes de un diglicidil-éter de bisfenol A (contenido específico de grupos de epóxido 5,26 mol/kg; "peso equivalente de epóxido" 190 g/mol), 20 partes de o-cresol y 168 partes de bisfenol A se disolvieron en 100 partes de xileno y se calentaron a 130 °C. Después de una adición de 0,5 partes de trifenil-fosfina, se agitó posteriormente durante tanto tiempo hasta que el contenido específico de grupos de epóxido fuese de menos que 0,1 mol/kg (con un peso equivalente de epóxido situado por encima de 10.000 g/mol). A continuación, se diluyó con 100 partes de butanol y se mezcló con 22 partes de una solución acuosa de hidróxido de sodio (al 33 %). A 70 °C se añadieron luego 55 partes de una solución acuosa de formaldehído (al 37 %) y se agitó posteriormente durante 5 h. Después de una adición de 480 partes de butanol y tras el ajuste de un valor del pH de 3,5 con ácido sulfúrico al 50 %, se destiló en circulación durante 15 h a través de un aparato separador de agua. A continuación, se separó por destilación tanta cantidad del disolvente hasta que se hubo alcanzado un residuo seco (la desecación se realizó durante 1 h a 135 °C) de 60 %. La solución de resina se filtró luego.

3 Preparación del agente aglutinante 3

55 215 partes de un diglicidil-éter de bisfenol A (contenido específico de grupos de epóxido 5,26 mol/kg; "peso equivalente de epóxido" 190 g/mol) y 168 partes de bisfenol A se disolvieron en 100 partes de xileno y se calentaron a 130 °C. Después de una adición de 0,5 partes de trifenil-fosfina, se agitó posteriormente durante tanto tiempo que el contenido específico de grupos de epóxido fuese de menos que 0,1 mol/kg (con un peso equivalente de epóxido situado por encima de 10.000 g/mol). A continuación, se diluyó con 100 partes de butanol, se mezcló con 30 partes de una solución al 60 % de una novolaca fenólica (con una masa molar media ponderada  $M_w$  de 750 g/mol) y con 22 partes de una solución acuosa de hidróxido de sodio (al 33 %). A 70 °C se añadieron luego 55 partes de una solución acuosa de formaldehído (al 37 %) y se agitó posteriormente durante 5 h. Después de una adición de 480 partes de butanol y tras el ajuste de un valor del pH de 3,5 con ácido sulfúrico al 50 %, se destiló en circulación durante 15 h a través de un aparato separador de agua. A continuación, se separó por destilación tanta cantidad del disolvente hasta que se hubo alcanzado un residuo seco (la desecación se realizó durante 1 h a 135 °C) de 60 %. La solución de resina se filtró luego.

## 4 Preparación del agente aglutinante 4

215 partes de un diglicidil-éter de bisfenol A (contenido específico de grupos de epóxido 5,26 mol/kg; "peso equivalente de epóxido" 190 g/mol) y 148 partes de bisfenol A se disolvieron en 100 partes de xileno, se mezclaron con 30 partes de una solución al 60 % de una novolaca fenólica (con una masa molar media ponderada  $M_w$  de 750 g/mol) y se calentó a 130 °C. Después de una adición de 1 parte de trifenil-fosfina, se agitó posteriormente durante tanto tiempo hasta que el contenido específico de grupos de epóxido fuese de menos que 0,1 mol/kg (con un peso equivalente de epóxido situado por encima de 10.000 g/mol). A continuación, se diluyó con 100 partes de butanol y se mezcló con 22 partes de una solución acuosa de hidróxido de sodio (al 33 %). A 70 °C se añadieron luego 55 partes de una solución acuosa de formaldehído (al 37 %) y se agitó posteriormente durante 5 h. Después de una adición de 480 partes de butanol y tras el ajuste de un valor del pH de 3,5 con ácido sulfúrico al 50 %, se destiló en circulación durante 15 h a través de un aparato separador de agua. A continuación, se separó por destilación tanta cantidad del disolvente hasta que se hubo alcanzado un residuo seco (la desecación se realizó durante 1 h a 135 °C) de 60 %. La solución de resina se filtró luego.

## II Ensayo de técnica de barnices

## Preparación y comprobación de los barnices

Los agentes aglutinantes que se habían de ensayar, se ajustaron con metoxi-propanol a un período de tiempo de salida según la norma DIN 53211 (con una abertura de salida de 4 mm; a 23 °C) de 40 a 60 s. En este caso, resultaron unas proporciones másicas de materiales sólidos de 40 a 45 %. Aparte de este proceso de dilución, las resinas permanecieron sin modificar.

Las soluciones obtenidas (barnices transparentes) se aplicaron por medio de una rasqueta en espiral sobre una hojalata estañada, usual en el comercio, en forma de una película húmeda de 25  $\mu\text{m}$  de espesor, y se curaron en horno a 180 °C o respectivamente a 200 °C durante 12 minutos en un horno con circulación de aire. Después del proceso de curado en horno, resultó una cantidad media aplicada de barniz de 5  $\text{g}/\text{m}^2$ . Los ensayos físicos se efectuaron sobre las chapas barnizadas y enfriadas.

Las recetas se recopilan en la Tabla 1:

Tabla 1 Recetas (masas en g)

Barniz número	1	2	3	4	5
Agente aglutinante del Ejemplo 1	1	2	3	4	#
Masa del agente aglutinante en g	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Masa del metoxipropanol en g	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00

# Agente aglutinante comparativo: resol o-cresólico condensado con una resina epoxídica del tipo 7, relación másica 30 : 70

Tabla 2: Ensayos y resultados

a) Condiciones de curado en horno: durante 12 min a 180 °C

	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3	Barniz 4	Barniz 5
Tono de color	amarillo oscuro	amarillo oscuro	amarillo oscuro	amarillo oscuro	pardo oscuro
Ensayo con acetona*	100	100	100	100	40
Igualación, visual**	1	1	1	1	4
SR***	1	1	1	1	5

\* Ensayo con acetona: un tapón de algodón impregnado con acetona se carga con 1.000 g y se mueve en carreras dobles sobre la superficie barnizada, se indica el número de las carreras dobles

\*\* Valoración: desde 1 – liso y uniforme, hasta 5 – irregular y desigual

\*\*\* Sección de retículo (SR), determinada según la norma ISO 2409

b) Condiciones de curado en horno: durante 12 min a 200 °C

	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3	Barniz 4	Barniz 5
Tono de color	amarillo oscuro	amarillo oscuro	amarillo oscuro	amarillo oscuro	pardo oscuro
Ensayo con acetona*	100	100	100	100	60
Igualación, visual**	1	1	1	1	4
SR***	1	1	1	1	3

Explicaciones, véanse más arriba

- 5 Tanto el color después del curado en horno como también las propiedades técnicas de barnices son, en el caso de los agentes aglutinantes de acuerdo con el presente invento, manifiestamente más favorables que en el caso de los sistemas de acuerdo con el estado de la técnica.
- 10 Los barnices conformes al invento poseen una reactividad más alta que el sistema clásico, lo que se pone de manifiesto también en el ensayo con acetona: mientras que los barnices conformes al invento ya son resistentes a la acetona a una temperatura de curado en horno de 180 °C, esta resistencia comienza en el caso de los sistemas clásicos solamente a unas temperaturas de curado en horno situadas por encima de 200 °C.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Productos de condensación de unos compuestos dihidroxi-aromáticos **A** con unos di- o poliepóxidos **B**, caracterizados porque ellos son alquilolados por reacción con unos aldehídos **D** y son eterificados por lo menos parcialmente con unos alcoholes **E**.
- 10 2. Productos de condensación de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque sus productos de partida comprenden, junto a compuestos dihidroxi-aromáticos **A** y di- o poliepóxidos **B**, adicionalmente unos compuestos mono- y/o polihidroxi-aromáticos **C**.
- 15 3. Productos de condensación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizados porque los alcoholes **E** se escogen entre metanol así como n- e iso-butanol.
- 20 4. Productos de condensación de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizados porque están contenidos en los productos de partida unos compuestos monohidroxi-aromáticos **C1**.
- 25 5. Productos de condensación de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizados porque están contenidos en los productos de partida unos compuestos polihidroxi-aromáticos **C3**.
- 30 6. Productos de condensación de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizados porque están contenidos en los productos de partida unos/as resoles o novolacas de alquiliden-polifenoles con más de dos grupos hidroxilo fenólicos **Cx**.
- 35 7. Mezclas, que contienen productos de condensación de acuerdo con la reivindicación 1 y resoles de alquiliden-polifenoles o novolacas de alquiliden-polifenoles **Cx**.
- 40 8. Procedimiento para la preparación de unos productos de condensación de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas de procedimiento
- condensar compuestos dihidroxi-aromáticos **A** con di- o poliepóxidos **B**, y
  - alquilolar el producto de condensación mediante reacción con aldehídos **D**, y
  - eterificar por lo menos parcialmente con alcoholes **E**.
- 45 9. Procedimiento para la preparación de unos productos de condensación de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende las siguientes etapas de procedimiento
- condensar una mezcla de compuestos dihidroxi-aromáticos **A** y de compuestos mono- y/o polihidroxi-aromáticos **C** con di- o poliepóxidos **B**, y
  - alquilolar el producto de condensación mediante reacción con aldehídos **D**, y
  - eterificar por lo menos parcialmente con alcoholes **E**.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicaciones 8 o 9, caracterizado porque los alcoholes **E** se escogen entre el conjunto que se compone de metanol así como n- e iso-butanol.
- 55 11. Utilización de los productos de condensación de acuerdo con la reivindicación 1 para la producción de agentes de revestimiento, agentes adhesivos o agentes de impregnación.
- 60 12. Utilización de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada porque a los productos de condensación se les añaden y mezclan unas sustancias escogidas entre el conjunto que se compone de resinas epoxídicas, poli(vinil-acetales), poli(alcoholes vinílicos), resinas alquídicas, poliésteres, aceites grasos, poliuretanos y cauchos.
- 65 13. Utilización de acuerdo con la reivindicación 11 ó 12 para la producción de revestimientos para las caras internas de botes para alimentos o bebidas.