

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 018**

51 Int. Cl.:

C08F 283/06 (2006.01)

C09D 151/08 (2006.01)

C08F 283/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2014 PCT/EP2014/055048**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14140234**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014 E 14709961 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2970550**

54 Título: **Resinas de poliéter injertado con acrílico basadas en ácido fenolesteárico y composiciones de revestimiento formadas a partir de las mismas**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201361791964 P
30.07.2013 EP 13178520

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2017

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

ES 2 644 018 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

Resinas de poliéter injertado con acrílico basadas en ácido fenolesteárico y composiciones de revestimiento formadas a partir de las mismas

Antecedentes de la invención

5 1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a resinas de poliéter exentas de bisfenol A con injerto acrílico basadas en ácido fenolesteárico, composiciones de revestimiento que tienen resinas de poliéter con injerto acrílico, métodos de revestimiento de sustratos con las composiciones de recubrimiento y sustratos recubiertos con las composiciones de revestimiento.

10 2. Descripción de la técnica relacionada

Muchas composiciones de revestimiento utilizadas actualmente en la industria de revestimientos para envases no curan bien cuando se mezclan con reticulantes de resina fenólica. Se ha utilizado melamina y benzoguanamina como co-reticulantes con resinas fenólicas para reticular poliésteres y ha mejorado el curado, pero en la industria de revestimientos para envases se desea evitar las triazinas, tales como melamina y benzoguanamina, por razones de salud. Se han utilizado isocianatos como reticulantes para poliésteres, pero las composiciones de revestimiento resultantes presentan menos resistencia a la corrosión en comparación con las composiciones de revestimiento reticuladas con reticulantes fenólicos, además se desea en la industria de revestimientos para envases evitar el uso de isocianatos por razones de salud. Se han reticulado poliésteres terminados en fenol con reticulantes de melamina, pero la melamina es indeseable por razones de salud, como se mencionó anteriormente. También se han terminado poliésteres con ácido p-hidroxibenzoico, pero en la industria de revestimientos para envases también se desea evitar los ácidos hidroxibenzoicos, ya que los parabenos son materiales de gran preocupación. También se utilizan poliésteres formados a partir del producto de reacción de polioles y resinas bis-epoxídicas reaccionados con ácidos/ésteres carboxílicos fenólicos, pero los fenoles carboxílicos son también indeseados en la industria de revestimientos para envases por razones de salud. También se han terminado poliésteres con fenoles a partir de cardanol, un sensibilizador conocido, pero éste también es un material que preocupa.

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

Sumario de la invención

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

40 En algunas realizaciones de la invención, el segmento de hidroxilfenilo difuncional más pequeño usado para formar la resina de poliéter con injerto acrílico con injerto acrílico presenta un peso molecular mayor que aproximadamente 500 y el segmento de hidroxilfenilo difuncional más pequeño usado para formar la resina de poliéter con injerto acrílico no comprende dos o más grupos hidroxilo no impedidos unidos a dos o más anillos de cinco miembros o seis miembros de átomos de carbono diferentes en un segmento con 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 impedidos unidos a dos o más anillos de cinco miembros o seis miembros de átomos de carbono diferentes en un segmento con un peso molecular menor que aproximadamente 500 son sospechosos de ser disruptores endocrinos y, por lo tanto, son indeseables para su uso en composiciones de revestimiento que entren en contacto con alimentos o bebidas. No se sospecha que los monómeros o los segmentos de hidroxilfenilo difuncionales, más pequeños, usados para formar resinas de poliéter con injerto acrílico con un peso molecular mayor que aproximadamente 500 y/o que no comprenden dos o más grupos hidroxilo, no impedidos, unidos a dos o más anillos de cinco miembros o seis miembros de átomos de carbono diferentes, con un peso molecular menor que aproximadamente 500 sean disruptores endocrinos y por lo tanto son deseables para su uso en composiciones de revestimiento que entren en contacto con alimentos o bebidas.

55 En ciertas realizaciones, se puede preparar una resina de poliéter con injerto acrílico mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar un compuesto dihidroxílico y/o un compuesto de diamina con un compuesto de ácido fenolesteárico para producir un difenol, haciendo reaccionar el difenol con un compuesto de éter diglicidílico para formar una resina de poliéter y mezclando la resina de poliéter con injerto acrílico con un componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar la resina de poliéter con injerto acrílico. Las

resinas de poliéter con injerto acrílico pueden reticularse con resinas fenólicas para producir composiciones de revestimiento. Las resinas de poliéter con injerto acrílico pueden usarse para formar composiciones de revestimiento con una excelente flexibilidad, dureza y resistencia al ataque por alimentos y bebidas.

5 En algunas realizaciones, la presente invención incluye métodos para revestir 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

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

15 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", como se usa en la presente memoria, incluye, sin limitación, latas, latas metálicas, extremos de fácil apertura, envases, recipientes, receptáculos o cualquier parte de los mismos utilizados para sujetar, tocar o contactar cualquier tipo de alimento o bebida. Además, los términos "sustrato", "lata(s) para alimentos", "envases para alimentos" y similares incluyen, a título no limitativo, los "extremos de la lata", que pueden estamparse a partir de la pieza terminal de la lata y usarse en el envase para alimento y bebidas.

20 La presente invención se refiere a resinas de poliéter exentas de bisfenol A con injerto acrílico basadas en ácido fenolesteárico, composiciones de revestimiento con resinas de poliéter con injerto acrílico, métodos de revestimiento de sustratos con las composiciones de revestimiento y sustratos revestidos con las composiciones de revestimiento.

25 En algunas realizaciones de la invención, el segmento de hidroxifenilo difuncional, más pequeño, usado para formar la resina de poliéter con injerto acrílico tiene un peso molecular mayor que aproximadamente 500 y el segmento de hidroxifenilo difuncional más pequeño, usado para formar la resina de poliéter con injerto acrílico no comprende dos o más grupos hidroxilo no impedidos unidos a dos o más anillos de cinco miembros o seis miembros de átomos de carbono diferentes en un segmento con 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 impedidos unidos a dos o más anillos de cinco miembros o seis miembros de átomos de carbono diferentes en un segmento con un peso molecular menor que aproximadamente 500 son sospechosos de ser disruptores endocrinos y por lo tanto indeseables para su uso en composiciones de revestimiento que entren en contacto con alimentos o bebidas. No se sospecha que los monómeros o los segmentos de hidroxifenilo difuncionales más pequeños, usados para formar resinas de poliéter con injerto acrílico, que tienen un peso molecular mayor que aproximadamente 500 y/o que no comprenden dos o más grupos hidroxilo no impedidos unidos a dos o más anillos de cinco miembros o seis miembros de átomos de carbono diferentes, en un segmento con un peso molecular menor que aproximadamente 500 sean disruptores endocrinos y por lo tanto son deseables para su uso en composiciones de revestimiento que entren en contacto con alimentos o bebidas.

35 En ciertas realizaciones, la resina de poliéter con injerto acrílico puede prepararse por un método que comprende hacer reaccionar un compuesto de dihidroxilo y/o un compuesto de diamina con un compuesto de ácido fenolesteárico para producir un difenol, haciendo reaccionar el difenol con un compuesto de éter de diglicidilo para formar una resina de poliéter y mezclando la resina de poliéter con un componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar la resina de poliéter con injerto acrílico. Las resinas de poliéter con injerto acrílico pueden usarse para formar composiciones de revestimiento con una excelente flexibilidad, dureza y resistencia al ataque por alimentos y bebidas.

45 Para ejemplo no limitante, el compuesto de dihidroxilo puede comprender 1,4-ciclohexanodimetanol, butanodiol, neopentilglicol, 1,3-ciclohexanodimetanol, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, trimetilolpropano, dietilenglicol, un poliéter glicol, alcohol bencílico, un 2-etilhexanol, un poliéster, un policarbonato, una poliolefina con funciones hidroxilo o una mezcla de los mismos, el compuesto diamina puede comprender un compuesto de piperazina, etilendiamina, hexametildiamina, una diamina grasa o una mezcla de los mismos y el compuesto de éter diglicídilico puede comprender los éteres diglicídilicos de 1,4-ciclohexanodimetanol, butanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, trimetilolpropano, dietilenglicol, un poliéter glicol, alcohol bencílico, 2-etilhexanol, un poliéster, un policarbonato, una poliolefina con funciones hidroxilo o una mezcla de los mismos.

50 El compuesto ácido fenolesteárico 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 fenolesteárico, que puede conducir a una cierta formación de éster cuando se hace reaccionar la resina epoxídica para formar el poliéter o un ligero exceso de hidroxilo o amina, lo que puede conducir a una polidispersidad más amplia del poliéter formado.

55 Se pueden usar monómeros no funcionales y/o con funciones hidroxilo, opcionalmente con concentraciones más altas de monómeros con la función ácido para poner la resina de poliéter con injerto acrílico en disolución. Como

ejemplo no limitante, la resina de poliéter con injerto acrílico puede prepararse a partir de un componente de monómero etilénicamente insaturado con monómeros no funcionales etilénicamente insaturados tales como, para ejemplo no limitante, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, estireno, metacrilato de bencilo y similares y mezclas de los mismos y opcionalmente con cantidades menores de monómeros funcionales tales como, para ejemplo no limitante, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de acetoacetoxietilo, monometacrilato de ésteres de fosfato y similares y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones de la invención, el monómero con funciones hidroxilo se añade en un grado de concentración de hasta aproximadamente 30% en peso de la mezcla de componentes de monómero etilénicamente insaturado, el monómero con la función ácido se añade en un grado de concentración de hasta aproximadamente 30% en peso de la mezcla de componentes de monómero etilénicamente insaturado. En algunas realizaciones, se añade metacrilato de acetoacetoxietilo en un grado de concentración de hasta aproximadamente 30% en peso de la mezcla de componentes de monómero etilénicamente insaturado. Se pueden añadir ésteres fosfato de monometacrilatos (tales como Sipomer Pam-100, Pam-200 y Pam-400) en un grado de concentración de hasta aproximadamente 20% en peso de la mezcla de componentes de monómero etilénicamente insaturado. En algunas realizaciones, aproximadamente 10 a aproximadamente 50% en peso de la mezcla de componentes de monómero etilénicamente insaturado es un monómero con la función ácido. En algunas realizaciones, el monómero con la función ácido es ácido metacrílico.

Este monómero de ácido puede neutralizarse con una amina para formar una sal que permita dispersar la resina de poliéter con injerto acrílico en agua. El neutralizador puede incluir, sin limitación, amoníaco, una amina terciaria, tal como, para ejemplo no limitante, dimetiletanolamina, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, tributilamina o una combinación de los mismos. Para ejemplo no limitante, puede emplearse el neutralizador en una cantidad de hasta aproximadamente 100% basándose en la cantidad de ácido que se tiene que neutralizar en el sistema.

Puede prepararse resina de poliéter con injerto acrílico en presencia de un iniciador. Se puede añadir el iniciador después de enfriar la mezcla. En algunas realizaciones, el iniciador se añade durante aproximadamente 2 horas. El iniciador puede incluir, sin limitación, azocompuestos tales como, para ejemplo no limitante, 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 1-t-butil-azocianociclohexano), hidroperóxidos tales como, para ejemplo no limitante, hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno, peróxidos tales como, para ejemplo no limitante, peróxido de benzoílo, peróxido de caprililo, peróxido de di-t-butilo, di(t-butilperoxi)butirato de etilo, 3,3'-di(t-amilperoxi)butirato de etilo, hexanoato de t-amilperoxi-2-etilo, hexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutil-peroxi-2-etilo y t-butilperoxipivato, perésteres tales como, para ejemplo no limitante, peracetato de t-butilo, perftalato de t-butilo y perbenzoato de t-butilo, así como percarbonatos, tal como para ejemplo no limitante, di(1-ciano-1-metiletil)peroxidicarbonato, 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 benzoílo. También es posible preformar el polímero acrílico, luego añadirlo al epóxido de poliéter, hacer reaccionar el compuesto acrílico con la función ácido con el epóxido y luego dispersar el material injertado con éster en agua.

En algunas realizaciones, la resina de poliéter con injerto acrílico se reticula con un reticulador fenólico para formar una composición de revestimiento curable. La relación en peso del reticulante fenólico a la resina de poliéter con injerto acrílico 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 rendimiento de la película con horneado muy corto para aplicaciones de bobinas.

Opcionalmente, la mezcla de resina de poliéter con injerto acrílico y reticulante puede producirse en presencia de un catalizador de curado. Los catalizadores de curado incluyen, para ejemplo no limitante, ácido dodecilmencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido fosfórico y 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 envases en algunas realizaciones son de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 segundos a aproximadamente 204°C (400°F) a aproximadamente 316°C (600°F) y, alternativamente, de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 20 segundos a aproximadamente 204°C (400°F) a aproximadamente 260°C (500°F).

Las resinas de poliéter injertadas con acrílico y las composiciones de revestimiento de la invención pueden incluir aditivos convencionales conocidos por los expertos en la técnica, tales como, sin limitación, agentes fluidificantes, agentes tensioactivos, antiespumantes, aditivos antiagrietantes, lubricantes, aditivos de liberación de calor y catalizadores de curado.

En algunas realizaciones de la invención, una o más resinas de poliéter con injerto acrílico o composiciones de revestimiento que tienen las resinas de poliéter con injerto acrílico se aplican a un sustrato, tal como para ejemplo no limitante, latas, latas metálicas, extremos de fácil apertura, embalaje, envases, recipientes, extremos de lata o cualquier parte de los mismos usados para soportar o estar en contacto con cualquier tipo de alimento o bebida. En algunas realizaciones, se aplica uno o más revestimientos además de las composiciones de revestimiento de la

presente invención, tal como, para ejemplo no limitante, se puede aplicar una primera capa 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 recubren con rodillo sobre un sustrato.

Cuando se aplican, las composiciones de revestimiento contienen, para ejemplo 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 aquéllas que no son pulverización, las disoluciones poliméricas que contienen disolventes, pueden contener, para ejemplo no limitante, entre aproximadamente 20% y aproximadamente 60% en peso de sólidos poliméricos. Se utilizan disolventes orgánicos en algunas realizaciones para facilitar el revestimiento con rodillo u otros métodos de aplicación y tales disolventes pueden incluir, sin limitación, n-butanol, 2-butoxietanol-1, xileno, propilenglicol, N-butilcellosolve, dietilenglicol monoetil éter y otros disolventes aromáticos y disolventes de ésteres y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se usa N-butilcellosolve junto con propilenglicol. Las composiciones de revestimiento resultantes se aplican en algunas realizaciones por métodos convencionales conocidos en la industria del revestimiento. Por lo tanto, para un 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, se cura térmicamente la composición de revestimiento a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 250°C y, alternativamente, más alto, 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 para un ejemplo no limitante, el pigmento puede ser óxido de zinc, negro de carbón o dióxido de titanio. Las composiciones de revestimiento resultantes se aplican en algunas realizaciones por métodos convencionales conocidos en la industria del revestimiento. Por lo tanto, para un ejemplo no limitante, se pueden usar métodos de aplicación de revestimiento por pulverización, laminación, inmersión y flujo para películas claras y pigmentadas. En algunas realizaciones, después de la aplicación sobre un sustrato, se cura térmicamente la composición de revestimiento a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 130°C a aproximadamente 250°C y alternativamente más alto, durante el tiempo suficiente para efectuar el curado completo, así como para volatilizar cualquier componente fugitivo.

Para los sustratos destinados a envases de bebidas, el revestimiento se aplica en algunas realizaciones a una velocidad en el intervalo de aproximadamente 0,08 mg/cm² (0,5 miligramos por pulgada cuadrada) a aproximadamente 2,33 mg/cm² (15 miligramos por pulgada cuadrada) de revestimiento de polímero por pulgada cuadrada de superficie de sustrato expuesta. En algunas realizaciones, el revestimiento dispersable en agua se aplica en un espesor entre aproximadamente 0,016 mg/cm² (0,1 miligramos por pulgada cuadrada) y aproximadamente 0,18 mg/cm² (1,15 miligramos por pulgada cuadrada).

Para sustratos destinados a extremos de fácil apertura de bebidas, el revestimiento se aplica en algunas realizaciones a una velocidad en el intervalo de aproximadamente 0,23 (1,5) a aproximadamente 2,33 mg/cm² (15 miligramos por pulgada cuadrada) de revestimiento de polímero por pulgada cuadrada de superficie de sustrato expuesta. Las composiciones convencionales de revestimiento de envase se aplican al metal a aproximadamente 232°C a aproximadamente 247°C. Algunas de las composiciones de revestimiento de la presente invención consiguen buenos resultados a aproximadamente 230°C o menos, tal como a aproximadamente 210°C o menos. Esta disminución de la temperatura proporciona un ahorro de energía al recubridor y puede permitir el uso de aleaciones diferentes, como el acero recubierto con estaño utilizado para extremos de fácil apertura. Esto también permite reciclar los extremos junto con el cuerpo de la lata. Cuando se utilizan como revestimiento para el extremo de fácil apertura de un envase metálico, los revestimientos de la invención muestran resistencia a bebidas esterilizadas en autoclave, cafés acidificados, bebidas isotónicas y similares. En algunas realizaciones, el contenido en sólidos de la composición de revestimiento es mayor que aproximadamente 30% y la composición de revestimiento tiene una viscosidad de aproximadamente 0,035 (35) a aproximadamente 0,2 Pa.s (200 centipoises) a un 30% de sólidos o superior para producir un peso de película de aproximadamente 6 a aproximadamente 1,24 mg/cm² (8 miligramos por pulgada cuadrada) de modo que se minimicen las burbujas 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 tanto para aplicaciones internas como externas de fácil apertura.

Ejemplos

La invención se describirá adicionalmente haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Debe entenderse que los expertos en la técnica pueden hacer variaciones 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-ciclohexanodimetanol, 506 gramos de ácido fenolesteárico y 0,20 gramos de ácido butilestanoico 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 final de acidez menor que 5 mg de KOH/gramo de la resina.

Ejemplo 2 - Síntesis de una resina de poliéter

Se calentaron 155 gramos del difenol del Ejemplo 1, 59 gramos de ciclohexanodimetanol diglicidil éter y 0,2 gramos de 2-fenilimidazol a 180°C y se mantuvieron durante 2 horas. El peso equivalente de resina epoxídica fue 2430. La mezcla se mantuvo durante 2 horas más a 190°C. El peso equivalente de resina epoxídica fue 3930.

Ejemplo 3 - Síntesis de una resina de poliéter con injerto acrílico

Se calentaron 70 gramos de la resina de poliéter del Ejemplo 2 y 100 gramos de butilcelosolve a 120 °C. 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 en atmósfera de nitrógeno. Se mantuvo la mezcla durante 30 minutos, se añadió 1 gramo de peroxoato de t-butilo y se mantuvo la mezcla durante 30 minutos. Se añadió otro gramo de peroxoato de t-butilo y se mantuvo la mezcla durante 30 minutos. La mezcla resultante se enfrió a 80°C. Se añadieron 15 gramos de dietiletanolamina en 20 gramos de agua, seguido de unos 280 gramos adicionales de agua con cizallamiento. Se produjo una dispersión estable y translúcida.

Ejemplo 4 - Síntesis de una composición de revestimiento

Se añadieron 18 gramos de una resina fenólica disuelta en 18 gramos de butilcelosolve a 100 gramos de la resina de poliéter con injerto acrílico del Ejemplo 3. Se extrajo la película de revestimiento resultante sobre acero ETP con una barra # 7 y se horneó durante 10 minutos a 200 °C. Se produjo una película brillante de color ámbar que tenía una dureza lápiz de 2H, podía resistir 100 frotaciones de MEK con un desgaste usual muy pequeño, presentaba una adherencia de trama cruzada de 100% de desprendimiento, ningún agrietamiento después de impactos inversos de 2,3 Newton metro (20 pulgadas-libras) y no enrojecimiento o pérdida de adhesión después de 1 hora en agua hirviendo.

Ejemplo 5 - Síntesis de un difenol

Se calentaron 79,3 gramos de 1,4-ciclohexanodimetanol, 451 gramos de ácido fenolesteárico y 0,20 gramos de ácido butilestanoico en nitrógeno a 225°C durante 1 hora en un matraz de 1 litro equipado con un agitador, un controlador de temperatura de termopar y una columna de destilación empaquetada (25,4 cm (10 pulgadas) Vigreux cubierta con 10 cm (4 pulgadas) de empaquetamiento de la sección del tubo de vidrio). Se mantuvo la mezcla hasta que la temperatura de la cabeza de la columna descendió a aproximadamente 60°C. Se cambió la columna por una trampa de Dean Stark y se añadió xileno para obtener un reflujo estable durante 6 horas. La mezcla se enfrió y el índice final de acidez fue de 4 mg de KOH/g de resina.

Ejemplo 6 - Síntesis de una resina de poliéter

Se calentaron 128 gramos del difenol del Ejemplo 5, 40,4 gramos de diglicidil éter GE-22 (CVC Industries) de 1,4-ciclohexanodiglicidil éter y 0,5 gramos de 2-fenilimidazol a 175°C y se mantuvieron durante 4 horas. El peso equivalente de resina epoxídica fue 7140 y la viscosidad fue 48 Pa.s (478 poise) a 50 °C.

Ejemplo 7 - Síntesis de un difenol

Se calentaron 451 gramos de ácido fenolesteárico, 43,1 gramos de piperazina y 0,20 gramos de ácido butilestanoico en nitrógeno a 225 °C durante 1 hora, en un matraz de 1 litro equipado con un agitador, un controlador de temperatura de termopar y una columna de destilación empaquetada (25,4 cm (10 pulgadas) Vigreux cubierta con 10 cm (4 pulgadas) de empaquetamiento de la sección del tubo de vidrio). Se mantuvo la mezcla hasta que la temperatura de la cabeza de la columna descendió a aproximadamente 60°C. Se cambió la columna por una trampa de Dean Stark y se añadió xileno para obtener un reflujo estable 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 2,256 gramos de ácido fenolesteárico, 329 gramos de Dytec A y 0,95 gramos de ácido butilestanoico a 185 °C en un matraz de vidrio. 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 se elevaba la temperatura del lote 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) con un destilado de cabeza durante dos horas, luego cambió a un azeótropo de xileno. Quedaron alrededor de 20 gramos de xileno en la diamida. La mezcla se coció a un índice de acidez de aproximadamente 5 mg de KOH/gramos de resina y un índice de alcalinidad menor que 2.

Ejemplo 9 - Síntesis de un diéster

Se calentaron 961 gramos de ácido fenolestearico, 160 gramos de ciclohexanodimetanol y 0,4 gramos de ácido butilcastanoico a 185 °C en un matraz de vidrio. 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 se elevaba la temperatura del lote 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) con un destilado de cabeza durante dos horas, luego cambió a un azeótropo de xileno. Quedaron alrededor de 20 gramos de xileno en el diéster. La mezcla se coció a un índice de acidez de aproximadamente 5 mg de KOH/gramos de resina.

Ejemplo 10 - Avance de resina epoxídica

Se calentaron 800 gramos de la diamida del ejemplo 8, 277 gramos de ciclohexanodimetanol diglicidil éter y 3 gramos de 2-fenilimidazol a 175 °C en un matraz de vidrio. Hubo una ligera exotermia a 180-185 °C. Se mantuvo la mezcla durante cuatro horas hasta que la viscosidad alcanzó 80-110 p (viscosímetro de cono y placa de 100°C). La mezcla se enfrió a 120 °C y se añadieron 150 gramos de butilcelosolve y 150 gramos de butanol. La mezcla continuó enfriándose y se vertió a temperatura ambiente.

Ejemplo 11 - Avance de resina epoxídica

Se calentaron 1,253 gramos de la diamida del ejemplo 8, 352 gramos de butanodiol diglicidil éter y 3 gramos de 2-fenilimidazol a 175 °C en un matraz de vidrio. Hubo una ligera exotermia a 180-185 °C. Se mantuvo la mezcla durante cuatro horas hasta que la viscosidad alcanzó 80-110 p (viscosímetro de cono y placa de 100°C). La mezcla se enfrió a 120 °C y se añadieron 150 gramos de butilcelosolve y 150 gramos de butanol. La mezcla continuó enfriándose y se vertió a temperatura ambiente.

Ejemplo 12 - Síntesis de una emulsión de resina epoxídica-con injerto acrílico

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

Ejemplo 13 - Síntesis de una emulsión de resina epoxídica con injerto acrílico

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

Ejemplo 14 - Síntesis de una emulsión de resina epoxídica con injerto acrílico

Se calentaron 1260 gramos de resina epoxídica en el ejemplo 11 a 115 °C en un reactor de vidrio. Se añadieron 30 gramos de butilcelosolve y 150 gramos de butanol. A continuación, se añadió la siguiente mezcla durante dos horas: 144 gramos de ácido metilacrílico, 175 gramos de estireno, 12 gramos de acrilato de etilo, 29 gramos de peróxido de benzoilo y 60 gramos de butilcelosolve. Una vez finalizada la alimentación, se mantuvo el contenido del reactor a 155 °C durante otra hora. Se añadieron 7 gramos de peroxctoato y se mantuvo la mezcla durante otra hora. Se enfrió la mezcla a 90°C y se añadió al reactor una mezcla de 101 gramos de dimetiletanolamina y 101 gramos de agua durante 15 minutos. Se mantuvo la temperatura a 85°C durante 30 minutos. Se añadieron 1931 gramos de agua y se enfrió la mezcla.

Ejemplo 15 - Avance de resina epoxídica

Se calentaron 800 g del diéster del ejemplo 9, 277 gramos de ciclohexanodimetanol diglicidil éter y 3 gramos de 2-fenilimidazol a 175°C en un matraz de vidrio. Hubo una ligera exotermia a 180-185 °C. Se mantuvo la mezcla durante cuatro horas hasta que la viscosidad alcanzó 80-110 p (viscosímetro de cono y placa de 100°C). Se enfrió la mezcla a 120 °C y se añadieron 150 gramos de butilcelosolve y 150 gramos de butanol. La mezcla continuó enfriándose y se vertió a temperatura ambiente.

Ejemplo 16 - Síntesis de una emulsión de resina epoxídica con injerto acrílico

5 Se calentaron 1260 gramos de resina epoxídica en el ejemplo 15 a 115 °C en un reactor de vidrio. Se añadieron 30 gramos de butilcelosolve y 150 gramos de butanol. A continuación, se añadió la siguiente mezcla durante dos horas: 144 gramos de ácido metilacrílico, 175 gramos de estireno, 12 gramos de acrilato de etilo, 29 gramos de peróxido de benzoilo y 60 gramos de butilcelosolve. Una vez finalizada la alimentación, se mantuvo el contenido del reactor a 155 °C durante otra hora. Se añadieron 7 gramos de peroxoato y se mantuvo la mezcla durante otra hora. Se enfrió la mezcla a 90°C y se añadió al reactor una mezcla de 101 gramos de dimetiletanolamina y 101 gramos de agua durante 15 minutos. Se mantuvo la temperatura a 85 °C durante 30 minutos. Se añadieron 1931 gramos de agua y se enfrió la mezcla.

10 Ejemplo 17 - Síntesis de una formulación de mezcla

15 Se reticuló 50:50 (relación de resina fenilestearatodiamida-epoxídica a injerto acrílico) de la epoxidiamida de ciclohexanodimetanol diglicidil terdel Ejemplo 12 con una hidroxialquilamida (Primid XL-552) al 5% en peso. La formulación de mezcla presenta una excelente resistencia a la corrosión después de 90 minutos de remojo a 121°C (250 °F) en una disolución de salmuera al 2%. El enrojecimiento fue insignificante para la mezcla después de 90 minutos de remojo a 121°C (250 °F) en una disolución de ácido láctico al 1%. En comparación con un revestimiento comercial de resina epoxídica-bisfenol A, el rendimiento global se mejoró.

Ejemplo 18 - Síntesis de una formulación de mezcla

20 Se reticuló 70:30 (relación de resina fenilestearatodiamida-epoxídica a injerto acrílico) de la epoxidiamida de ciclohexanodimetanol diglicidil ter del ejemplo 13 con una emulsión de fenilmetilsilicona al 4% en peso. La formulación de mezcla tiene una excelente resistencia a la corrosión después de 90 minutos de remojo a 121°C (250 °F) en una solución de salmuera al 2%. El enrojecimiento fue mejor que en el ejemplo 17.

Ejemplo 19 - Síntesis de una formulación de mezcla

25 Se reticuló 70:30 (proporción de resina fenilestearatodiamida-epoxídica a injerto acrílico) de la epoxidiamida de butanodiol diglicidil éter del ejemplo 14 con una emulsión de fenilmetilsilicona al 4% en peso. La formulación de la mezcla tiene excelente resistencia a la corrosión y resistencia al enrojecimiento.

Ejemplo 20 - Síntesis de una formulación de mezcla

30 Se reticuló 70:30 (proporción de resina fenilestearatodiamida-epoxídica a injerto acrílico) de la epoxidiamida de butanodiol diglicidil éter del ejemplo 16 con una emulsión de fenilmetilsilicona al 4% en peso. La formulación de mezcla tenía una pobre resistencia a la corrosión y resistencia al enrojecimiento.

REIVINDICACIONES

1. Una resina de poliéter con injerto acrílico exenta de bisfenol-A preparada por un método que comprende:
 - a) hacer reaccionar un compuesto de dihidroxilo y/o un compuesto de diamina con un compuesto de ácido fenolesteárico que comprende ácido 10-(p-hidroxifenil)-octadecanoico para producir un difenol;
 - b) hacer reaccionar el difenol con un compuesto de diglicidil éter para formar una resina de poliéter y
 - c) mezclar la resina de poliéter con un componente de monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador para formar la resina de poliéter con injerto acrílico.
2. La resina de poliéter con injerto acrílico de la reivindicación 1, en la que la resina de poliéter con injerto acrílico se neutraliza en presencia de agua para formar una composición de revestimiento.
3. La resina de poliéter con injerto acrílico de la reivindicación 1, en la que el compuesto dihidroxílico comprende: 1,4-ciclohexanodimetanol, butanodiol, neopentilglicol, 1,3-ciclohexanodimetanol, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, trimetilolpropano, dietilenglicol, un poliéter glicol, alcohol bencílico, 2-etilhexanol, un poliéster, un policarbonato, una poliolefina con funciones hidroxilo o una mezcla de los mismos.
4. La resina de poliéter con injerto acrílico de la reivindicación 1, en la que el compuesto de diamina comprende un compuesto de piperazina, etilendiamina, hexametilendiamina, una diamina grasa o una mezcla de los mismos.
5. La resina de poliéter con injerto acrílico de la reivindicación 1, en la que el compuesto de diglicidil éter comprende el diglicidil éter de 1,4-ciclohexanodimetanol, butanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, trimetilolpropano, dietilenglicol, un poliéter glicol o una mezcla de los mismos.
6. La resina de poliéter con injerto acrílico de la reivindicación 1, en la que el índice de acidez de la resina de poliéter con injerto acrílico es menor que 30 mg de KOH/resina.
7. La resina de poliéter con injerto acrílico de la reivindicación 1, en la que la resina de poliéter con injerto acrílico se prepara en presencia de un catalizador.
8. La resina de poliéter con injerto acrílico de la reivindicación 7, en la que el catalizador es un catalizador ácido.
9. La resina de poliéter con injerto acrílico de la reivindicación 1, en la que el compuesto ácido fenolesteárico está presente en una relación molar de 1:1 de la funcionalidad hidroxilo o amina.
10. La resina de poliéter con injerto acrílico 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 con injerto acrílico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 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 reticulante comprende una resina fenólica.
14. Un método de revestimiento de un sustrato que comprende aplicar la composición de revestimiento de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 al sustrato.