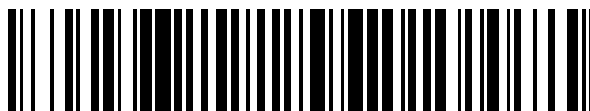


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 849**

51 Int. Cl.:

C09D 197/00 (2006.01)

C07G 1/00 (2011.01)

C08G 59/04 (2006.01)

C08G 59/18 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C08H 7/00 (2011.01)

C09J 197/00 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 171/02 (2006.01)

C09D 171/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2014** **PCT/IB2014/064833**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015** **WO15044893**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2014** **E 14849103 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018** **EP 3049489**

54 Título: **Una composición que comprende compuesto de lignina y epoxi para recubrimiento y método para su fabricación y su uso**

30 Prioridad:
27.09.2013 SE 1351117

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2019

73 Titular/es:
STORA ENSO OYJ (100.0%)
P.O. Box 309
00101 Helsinki, FI

72 Inventor/es:
ZAFAR, ASHAR y
ARESKOGH, DIMITRI

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 701 849 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

Una composición que comprende compuesto de lignina y epoxi para recubrimiento y método para su fabricación y su uso.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición para recubrimiento y a métodos para su fabricación y a sus usos. La presente invención también se refiere a productos obtenibles por dichos métodos y sus usos.

Antecedentes

- 10 La lignina, un subproducto de la industria de la pulpa y el papel, es un químico potencialmente importante para usar en compuestos poliméricos. Un área importante es la resina epoxi y los compuestos de resina epoxi para recubrimientos metálicos.

- 15 Las latas metálicas de alimentos y bebidas tienen un recubrimiento protector en la superficie interior, que es esencial para evitar que el contenido entre en contacto con las superficies metálicas de los contenedores. El contacto de los alimentos enlatados con la superficie metálica puede provocar la corrosión del recipiente metálico y provocar la contaminación y el deterioro del contenido de los alimentos. Además, estos recubrimientos protegen los productos alimenticios de la superficie del metal para evitar la degradación del sabor, la textura y el color.

La clase más común e importante de resinas epoxi utiliza la reacción entre el bisfenol-A (BPA) y la epíclorhidrina. Si bien se ha demostrado que la epíclorhidrina se puede producir a partir de glicerol, un subproducto renovable, el reemplazo del BPA no renovable para formular una resina epoxi completamente renovable sigue siendo un desafío.

- 20 Existen grandes preocupaciones sobre el uso de recubrimientos de latas con base epoxi a base de bisfenol A (BPA), que es un disruptor endocrino. La Encuesta Nacional de Examen de Salud y Nutrición de 2003–2004 (NHANES III) realizada por los Centros para el Control y la Prevención de Enfermedades (CDC) reveló una exposición generalizada al BPA en los alimentos enlatados. Se descubrió que había niveles detectables de BPA en el 93% de 2517 muestras de orina de personas de seis años o más. Los recubrimientos epóxicos a base de BPA para bebés y niños pequeños han sido prohibidos en algunos países, incluidos Dinamarca, Francia, Bélgica y Suecia.

- 25 También hay una creciente presión sobre los formuladores de recubrimientos para eliminar los recubrimientos basados en BPA para aplicaciones de contacto con alimentos. Actualmente, la industria de envasado de alimentos y los grupos de consumidores están desarrollando recubrimientos interiores que no sean de BPA o han establecido calendarios para reemplazar sustitutos más aceptables. Debido a los efectos toxicológicos bajos a ninguno, la gran disponibilidad y la capacidad de renovación, la lignina, con su columna vertebral aromática y sus grupos hidroxilo reactivos, podría ser un sustituto potencial del BPA. Aprovechando al máximo las propiedades químicas y estructurales de la lignina, se espera que las resinas a base de lignina puedan mostrar propiedades similares a las basadas en precursores petroquímicos no renovables. A lo largo de los años, una gran cantidad de informes han demostrado la posibilidad de incorporar lignina en formulaciones de resina epoxi. Se han demostrado varios enfoques, la utilización directa de la lignina (J. Appl. Polym. Sci. 42(5), 103–1318 (1991); *Holzforschung* 51(2), 183–187 (1997); J. Appl. Polym. Sci. 127 (3), 1863–1872 (2013)), modificación de lignina antes de la formulación de resina epoxi (Macromol. Chem. Phys. 195 (1), 65–80 (1994); *Bioresources* 6(3), 3515–3525 (2011); Pat. N.º US 2012148740 A1; Pat. N.º WO 2013050661) y la utilización de lignina como agente de curado (*Bioresources*, 6(4), 5206–5223, (2011) o como agente reticulante (Pat. N.º US 5833883).

- 40 Además, el documento US 5063089 describe una solución de tratamiento de metal que comprende una cantidad eficaz de un compuesto soluble o dispersable que es un derivado de un polifenol.

Además, el documento DE 20202181U1 describe un recipiente para sustancias líquidas que está hecho de material termoplástico que contiene lignina.

- 45 Además, el documento WO 2006067229 describe un recipiente, en particular una urna hecha de un material biodegradable, en el que dicho material es un material moldeable por inyección sin almidón que contiene esencialmente fibras de madera y fibras naturales y polvo de madera y agentes aglutinantes, preferiblemente lignina.

Por consiguiente, existe la necesidad de una solución para resolver uno o más de los problemas anteriores.

Compendio de la invención

- 50 La presente invención resuelve uno o más de los problemas anteriores, proporcionando según un primer aspecto una composición para recubrimiento, que comprende lignina, un catalizador seleccionado del grupo que consiste en trietilentriamina (TETA), trimetilamina (TEA) y combinaciones de ellos y una o más compuestos que contienen grupos epoxi.

La presente invención también proporciona, de acuerdo con un segundo aspecto, el uso de una composición de acuerdo con el primer aspecto como formulación de recubrimiento de metal, preferiblemente para uso en recipientes,

con máxima preferencia, para uso en latas.

La presente invención también proporciona de acuerdo con un tercer aspecto un método para fabricar una composición para recubrimiento, de acuerdo con el primer aspecto, que comprende las siguientes etapas:

- i) proporcionar una lignina o una lignina modificada,
- 5 ii) añadir un disolvente,
- iii) añadiendo un compuesto que contiene grupo epoxi,
- iv) mezclar y calentar dichos componentes,
- v) añadir un catalizador seleccionado del grupo que consiste en trietilentriamina, trietilamina y combinaciones de ellos y
- 10 vi) mezclar la lignina, el compuesto epoxi, el disolvente y el catalizador, proporcionando así una composición.

La presente invención también proporciona de acuerdo con un cuarto aspecto un método para fabricar una composición para recubrimiento, de acuerdo con el primer aspecto, que comprende las siguientes etapas:

- x) proporcionar una lignina o una lignina modificada,
- 15 y) añadir un disolvente,
- z) añadir un compuesto que contiene grupo epoxi y mezclar dichos componentes, proporcionando así una composición.

La presente invención también proporciona según un quinto aspecto una composición obtenible por el método según el tercer o cuarto aspecto.

- 20 La presente invención también proporciona, de acuerdo con un sexto aspecto, el uso de una composición de acuerdo con el quinto aspecto para formulaciones y preparaciones de recubrimiento metálico, preferiblemente para uso en recipientes de recubrimiento, con máxima preferencia, en latas.

- 25 La presente invención también proporciona, de acuerdo con un séptimo aspecto, el uso de una composición de acuerdo con el primer aspecto o quinto aspecto en aplicaciones de recubrimiento, preferiblemente para recubrimiento de metal, preferiblemente para uso en recipientes de recubrimiento, con máxima preferencia, para recubrimiento de latas.

Descripción detallada de la invención

A lo largo de la presente descripción, se pretende que la expresión "compuesto que contiene grupo epoxi" comprenda cualquier compuesto que lleve un resto epoxi.

- 30 A lo largo de la presente descripción se pretende que la expresión "catalizador" comprenda cualquier tipo de compuesto que actúe como una base, y podría ser de tipo orgánico o de tipo acuoso.

A lo largo de la presente descripción, se pretende que la expresión "disolvente" comprenda cualquier compuesto que pueda disolver la lignina.

- 35 De acuerdo con una realización preferida del primer aspecto de la invención, la composición comprende lignina, un catalizador y un compuesto que contiene un grupo epoxi.

Según una realización preferida del primer aspecto de la invención, dicha composición también comprende uno o más disolventes.

- 40 De acuerdo con una realización preferida del primer aspecto de la invención, el disolvente es un disolvente orgánico o acuoso o combinaciones de ellos, preferiblemente dicho disolvente se selecciona del grupo que consiste en DMSO, NaOH, MeOH, DMF, agua y combinaciones de ellos.

De acuerdo con el primer aspecto de la invención, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en trietilentriamina (TETA) trimetilamina (TEA) y combinaciones de ellos.

- 45 De acuerdo con una realización preferida del primer aspecto de la invención, el compuesto que contiene grupo epoxi se selecciona del grupo que consiste en epiclorhidrina (ECH), poli(etilenglicol)diglicidil éter (PEGDGE), bisfenol A-epiclorhidrina y combinaciones de ellos.

De acuerdo con una realización preferida del primer aspecto de la invención, la lignina es una lignina modificada que preferiblemente se ha modificado mediante alcoxilación, ozonólisis, fenolación o hidroximetilación.

5 De acuerdo con una realización preferida del tercer aspecto de la invención, el disolvente de la etapa b) también comprende un catalizador. La mezcla durante la etapa iii) y v) se puede realizar durante 0,1 a 24 horas. Además, el intervalo de temperatura durante la etapa iii) es desde temperatura ambiente hasta 100 °C, preferiblemente de alrededor de 70 °C.

De acuerdo con una realización preferida del tercer aspecto de la invención, el método está precedido por las siguientes etapas:

- 10 a) proporcionar una lignina o una lignina modificada,
- b) añadir un disolvente,
- c) calentar la mezcla y añadir un óxido,
- d) ajustar el pH y opcionalmente
- e) filtrar, lavar y liofilizar la lignina modificada con óxido obtenida.

15 De acuerdo con una realización preferida del tercer aspecto de la invención, el método está precedido por las siguientes etapas:

- A1) proporcionar una lignina o una lignina modificada,
- B1) añadir un disolvente,
- C1) calentar la mezcla y añadir formaldehído,
- D1) ajustar el pH y opcionalmente
- 20 E1) filtrar, lavar y liofilizar la lignina hidroximetilada obtenida.

De acuerdo con una realización preferida del tercer aspecto de la invención, el método está precedido por las siguientes etapas:

- A2) proporcionar una lignina o una lignina modificada,
- B2) añadir un disolvente,
- 25 C2) calentar la mezcla y tratarla con ozono,
- D2) ajustar el pH y opcionalmente
- E2) filtrar, lavar y liofilizar la lignina ozonolizada obtenida.

De acuerdo con una realización preferida del tercer aspecto de la invención, el método está precedido por las siguientes etapas:

- 30 A3) proporcionar una lignina o una lignina modificada,
- B3) añadir fenol y ácido sulfúrico concentrado.
- C3) calentar la mezcla.
- D3) ajustar el pH y opcionalmente
- E3) filtrar, lavar y liofilizar la lignina fenolada obtenida.

35 Las resinas epoxi a base de lignina para aplicaciones de recubrimiento descritas en este texto se preparan de tres formas; epoxidación directa de lignina, modificación de lignina antes de la epoxidación y mezcla directa de lignina en resinas epoxídicas tal como se expone en los diferentes aspectos y realizaciones de la presente invención.

40 Una forma adicional de describir los diferentes aspectos y realizaciones de la presente invención es que la composición de acuerdo con el primer aspecto comprende una resina epoxi fabricada mezclando 10–20 partes en peso de lignina con 10–20 partes en peso de catalizador en 80–90 partes en peso de un disolvente (acuoso u orgánico) para formar una mezcla. A la mezcla, se agregan 150 a 5 partes en peso de un compuesto epóxido para formar una solución de resina epoxi que se aplica sobre un sustrato adecuado para producir un recubrimiento de resina epoxi a base de lignina.

La lignina, como se mencionó anteriormente, puede añadirse directamente o modificarse antes de la adición para mejorar su reactividad. Existen varios enfoques para modificar y, por lo tanto, mejorar la reactividad de la lignina, por ejemplo, ozonólisis para generar compuestos carbonílicos reactivos, fenolación para introducir estructuras fenólicas reactivas en el esqueleto de lignina, hidroximetilación en la que los grupos hidroximetilo reactivos se introducen en la estructura de lignina y alcoxilación donde los hidroxilos fenólicos en lignina se convierten en hidroxilos alifáticos.

La lignina se puede añadir así como agente de mezcla en formulaciones de resina epoxi para reducir significativamente la cantidad de BPA. La mezcla final de resina de lignina y epoxi comprende hasta 40–90 partes de lignina y 10–60 partes de una resina epoxi de éter glicidil bisfenol-A.

Las características preferidas de cada aspecto de la invención son como para cada uno de los otros aspectos mutatis mutandis. Los documentos de la técnica anterior mencionados en este documento están incorporados en la máxima medida permitida por la ley. La invención se describe con más detalle en los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la invención de ninguna manera. Las realizaciones de la presente invención se describen como se mencionan con más detalle con la ayuda de ejemplos de realizaciones cuyo único propósito es ilustrar la invención y de ninguna manera se pretende que limiten su alcance.

Ejemplos

Ejemplo 1 – Preparación de recubrimiento de lignina con epiclorhidrina (1/5 p/p) en DMSO

Se disolvió 1 g de lignina en 5 ml de sulfuro de dimetilo (DMSO). Posteriormente, se añadieron 5 g de epiclorhidrina (ECH) a la solución para una reacción de calentamiento a 70 °C durante 14 horas en un tubo de vidrio cerrado. Luego, se añadieron 0,2 g de trietilentriamina (TETA) a la mezcla y se mezclaron durante 20 minutos. La mezcla se recubrió uniformemente con una pistola de pulverización sobre una lámina de aluminio (grosor de 0,2 mm). El recubrimiento se curó a 200 °C durante 60 minutos.

El recubrimiento solidificado mostró un aspecto suave y brillante, buena flexibilidad, una adhesividad de 100/100 por medio de cinta adhesiva, una dureza de lápiz de 3H y resistencia al frotamiento contra DMF, DMSO, metanol y soluciones acuosas alcalinas (pH = 12) y ácidas (pH = 2).

Ejemplo 2 – Preparación de recubrimiento de lignina con epiclorhidrina (1/10 p/p) en DMSO

Se disolvió 1 g de lignina en 5 ml de sulfuro de dimetilo (DMSO). Posteriormente, se añadieron 10 g de epiclorhidrina (ECH) a la solución para una reacción de calentamiento a 70 °C durante 14 horas en un tubo de vidrio cerrado. Luego, se añadieron 0,2 g de trietilentriamina (TETA) a la mezcla y se mezclaron durante 20 minutos. La mezcla se recubrió uniformemente con una pistola de pulverización sobre una lámina de aluminio (grosor de 0,2 mm). El recubrimiento se curó a 200 °C durante 60 minutos.

El recubrimiento solidificado mostró un aspecto suave y brillante, buena flexibilidad, una adhesividad de 100/100 por medio de cinta adhesiva, una dureza de lápiz de 3H y resistencia al frotamiento contra DMF, DMSO, metanol y soluciones acuosas alcalinas (pH = 12) y ácidas (pH = 2).

Ejemplo 3 – Preparación de recubrimiento de lignina con epiclorhidrina (1/15 p/p) en DMSO

Se disolvió 1 g de lignina en 5 ml de sulfuro de dimetilo (DMSO). Posteriormente, se añadieron 15 g de epiclorhidrina (ECH) a la solución para una reacción de calentamiento a 70 °C durante 14 horas en un tubo de vidrio cerrado. Luego, se añadieron 0,2 g de trietilentriamina (TETA) a la mezcla y se mezclaron durante 20 minutos. La mezcla se recubrió uniformemente con una pistola de pulverización sobre una lámina de aluminio (grosor de 0,2 mm). El recubrimiento se curó a 200 °C durante 60 minutos.

El recubrimiento solidificado mostró un aspecto suave y brillante, buena flexibilidad, una adhesividad de 100/100 por medio de cinta adhesiva, una dureza de lápiz de 3H y resistencia al frotamiento contra DMF, DMSO, metanol y soluciones acuosas alcalinas (pH = 12) y ácidas (pH = 2).

Ejemplo 4 – Preparación de recubrimiento de lignina con epiclorhidrina en DMF

Se disolvió 1 g de lignina en 5 ml de dimetilformamida (DMF). Posteriormente, se añadieron 10 g de epiclorhidrina (ECH) a la solución para una reacción de calentamiento a 70 °C durante 14 horas en un tubo de vidrio cerrado. Luego, se añadieron 0,2 g de trietilentriamina (TETA) a la mezcla y se mezclaron durante 20 minutos. La mezcla se recubrió uniformemente con una pistola de pulverización sobre una lámina de aluminio. El recubrimiento se curó a 200 °C durante 60 minutos.

El recubrimiento solidificado mostró un aspecto suave y brillante, buena flexibilidad, una adhesividad de 100/100 por medio de cinta adhesiva, una dureza de lápiz de 3H y resistencia al frotamiento contra DMF, DMSO, metanol y soluciones acuosas alcalinas (pH = 12) y ácidas (pH = 2).

Ejemplo 5 – Preparación de recubrimiento de lignina con poli(etilenglicol)diglicidil éter en DMF

Se disolvió 1 g de lignina en 5 ml de dimetilformamida (DMF). Posteriormente, se añadió 1 g de poli(etilenglicol)diglicidil éter {PEGDGE} a la solución para una reacción de calentamiento a 70 °C durante 14 horas en un tubo de vidrio cerrado. Luego, se añadieron 0,2 g de trietilentriamina (TETA) a la mezcla y se mezclaron durante 20 minutos. La mezcla se recubrió uniformemente con una pistola de pulverización sobre una lámina de aluminio. El recubrimiento se curó a 200 °C durante 60 minutos.

El recubrimiento solidificado mostró un aspecto suave y brillante, buena flexibilidad, una adhesividad de 100/100 por medio de cinta adhesiva, una dureza de lápiz de 3H y resistencia al frotamiento contra DMF, DMSO, metanol y soluciones acuosas alcalinas (pH = 12) y ácidas (pH = 2).

Ejemplo 6 – Preparación de recubrimiento de lignina con poli(etilenglicol)diglicidil éter en DMSO

Se disolvió 1 g de lignina en 5 ml de dimetilsulfóxido (DMSO). Posteriormente, se añadió 1 g de poli(etilenglicol)diglicidil éter (PEGDGE) a la solución para una reacción de calentamiento a 70 °C durante 14 horas en un tubo de vidrio cerrado. Luego, se añadieron 0,2 g de trietilentriamina (TETA) a la mezcla y se mezclaron durante 20 minutos. La mezcla se recubrió uniformemente con una pistola de pulverización sobre una lámina de aluminio. El recubrimiento se curó a 200 °C durante 60 minutos.

El recubrimiento solidificado mostró un aspecto suave y brillante, buena flexibilidad, una adhesividad de 100/100 por medio de cinta adhesiva, una dureza de lápiz de 3H y resistencia al frotamiento contra DMF, DMSO, metanol y soluciones acuosas alcalinas (pH = 12) y ácidas (pH = 2).

Ejemplo 7 (Ejemplo de referencia)

– Preparación de recubrimiento de lignina, epiclorhidrina en metanol e hidróxido de tetrametilamonio como catalizador.

Se disolvió 1 g de lignina en 5 ml de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) al 25% como catalizador en metanol. Posteriormente, se añadieron 10 g de epiclorhidrina a la solución para una reacción de calentamiento a 70 °C durante 3 horas en un tubo de vidrio cerrado. Luego, se añadieron 0,2 g de trietilentriamina (TETA) a la mezcla y se mezclaron durante 20 minutos. La mezcla se recubrió uniformemente con una pistola de pulverización sobre una lámina de aluminio. El recubrimiento se curó a 200 °C durante 60 minutos.

El recubrimiento solidificado mostró un aspecto suave y brillante, buena flexibilidad, una adhesividad de 100/100 por prueba de cinta adhesiva, una dureza de lápiz de H y resistencia al frotamiento contra DMF, DMSO, metanol y agua. Se demostró una alta estabilidad al medio ácido después de la inmersión en una mezcla de HCl diluida con agua con pH 2 durante 18 h.

Ejemplo 8 (Ejemplo de referencia)

– Preparación de recubrimiento de lignina, epiclorhidrina en metanol/agua e hidróxido de tetrametilamonio como catalizador.

Se disolvió 1 g de lignina en 2,5 ml de hidróxido de tetrametilamonio al 25% (TMAH) como catalizador 1 en una mezcla de metanol al 50% en agua (v/v). Posteriormente, se añadieron 10 g de epiclorhidrina a la solución para una reacción de calentamiento a 70 °C durante 3 horas en un tubo de vidrio cerrado. Sorprendentemente, se encontró que no se formaron precipitados durante la reacción entre lignina y epiclorhidrina en mezclas de metanol-agua cuando se usaba TMAH como catalizador. La ausencia de TMAH como catalizador produce precipitación cuando se mezcla lignina y epiclorhidrina en metanol-agua. Finalmente, se añadieron 0,2 g de trietilentriamina (TETA) a la mezcla y se mezclaron durante 20 minutos. La mezcla se recubrió uniformemente con una pistola de pulverización sobre una lámina de aluminio. El recubrimiento se curó a 200 °C durante 60 minutos.

El recubrimiento solidificado mostró un aspecto suave y brillante, buena flexibilidad, una adhesividad de 100/100 por prueba de cinta adhesiva, una dureza de lápiz de 2H y resistencia al frotamiento contra DMF, DMSO, metanol y agua. Se demostró una alta estabilidad al medio ácido después de la inmersión en una mezcla de HCl diluida con agua con pH 2 durante 18 h.

Ejemplo 9 (ejemplo de referencia)

– Preparación de recubrimiento de lignina y epiclorhidrina en metanol/agua e hidróxido de tetrametilamonio como catalizador.

Se disolvió 1 g de lignina en 1 ml de hidróxido de tetrametilamonio al 25% (TMAH) como catalizador en una mezcla de metanol al 50% en agua (v/v). Posteriormente, se añadieron 10 g de epiclorhidrina a la solución para una reacción de calentamiento a 70 °C durante 3 horas en un tubo de vidrio cerrado. Sorprendentemente, se encontró que no se formaron precipitados durante la reacción entre lignina y epiclorhidrina en mezclas de metanol-agua cuando se usaba TMAH como catalizador. La ausencia de TMAH como catalizador produce precipitación cuando se mezcla lignina y epiclorhidrina en metanol-agua. Finalmente, se añadieron 0,2 g de trietilentriamina (TETA) a la

mezcla y se mezclaron durante 20 minutos. La mezcla se recubrió uniformemente con una pistola de pulverización sobre una lámina de aluminio. El recubrimiento se curó a 200 °C durante 60 minutos.

El recubrimiento solidificado mostró un aspecto suave y brillante, buena flexibilidad, una adhesividad de 100/100 por prueba de cinta adhesiva, una dureza de lápiz de 2H y resistencia al frotamiento contra DMF, DMSO, metanol y agua. Se demostró una alta estabilidad al medio ácido después de la inmersión en una mezcla de HCl diluida con agua con pH 2 durante 18 h.

Ejemplo 10 – Preparación de recubrimiento de lignina y epiclorhidrina en metanol/agua y trietilamina como catalizador.

Se disolvió 1 g de lignina en 0,5 ml de trietilamina al 25% (TEA) como catalizador en una mezcla de metanol al 50% en agua (v/v). Posteriormente, se añadieron 10 g de epiclorhidrina a la solución para una reacción de calentamiento a 70 °C durante 3 horas en un tubo de vidrio cerrado. Sorprendentemente, se encontró que no se formaron precipitados durante la reacción entre lignina y epiclorhidrina en mezclas de metanol-agua cuando se usaba TEA como catalizador. La ausencia de TMAH como catalizador produce precipitación cuando se mezcla lignina y epiclorhidrina en metanol-agua. Finalmente, se añadieron 0,2 g de trietilentriamina (TETA) a la mezcla y se mezclaron durante 20 minutos. La mezcla se recubrió uniformemente con una pistola de pulverización sobre una lámina de aluminio. El recubrimiento se curó a 200 °C durante 60 minutos.

El recubrimiento solidificado mostró un aspecto suave y brillante, buena flexibilidad, una adhesividad de 100/100 por prueba de cinta adhesiva, una dureza de lápiz de 3H y resistencia al frotamiento contra DMF, DMSO, metanol y agua. Se demostró una alta estabilidad al medio ácido después de la inmersión en una mezcla de HCl diluida con agua con pH 2 durante 18 h.

Ejemplo 11 – Alcoxilación de lignina

Se disolvieron 2 g de lignina en 5 ml de NaOH 0,5 M. La lignina disuelta se calentó a 40 °C. A la mezcla calentada, se añadieron gota a gota 1,4 g de óxido de propileno. La reacción tuvo lugar durante 18 h tras lo cual el pH se redujo a pH 2 con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. La lignina alcoxilada se filtró, se lavó con H₂O desionizada y se liofilizó. La tasa de conversión de grupos hidroxílicos fenólicos a grupos hidroxílicos alifáticos se calculó al 99% con fósforo-31P-RMN como se describe en otra parte (J. Wood Chem. Technol. 14, 45–63 (1994)).

Ejemplo 12 – Preparación de recubrimiento de lignina alcoxilada con epiclorhidrina en DMF

Se disolvió 1 g de lignina alcoxilada del Ejemplo 12 en 5 ml de dimetilformamida (DMF). Posteriormente, se añadieron 10 g de epiclorhidrina a la solución para una reacción de calentamiento a 70 °C durante 3 horas en un tubo de vidrio cerrado. Luego, se añadieron 0,2 g de trietilentriamina (TETA) a la mezcla y se mezclaron durante 20 minutos. La mezcla se recubrió uniformemente con una pistola de pulverización sobre una lámina de aluminio. El recubrimiento se curó a 200 °C durante 60 minutos.

El recubrimiento solidificado mostró un aspecto suave y brillante, buena flexibilidad, una adhesividad de 100/100 por prueba de cinta adhesiva, una dureza de lápiz de 3H y resistencia al frotamiento contra DMF, DMSO, metanol y agua.

Ejemplo 13 (ejemplo de referencia)

– Preparación de recubrimiento de lignina alcoxilada y epiclorhidrina en metanol/agua e hidróxido de tetrametilamonio como catalizador.

Se disolvió 1 g de lignina en 1 ml de hidróxido de tetrametilamonio al 25% (TMAH) como catalizador en una mezcla de metanol al 50% en agua (v/v). Posteriormente, se añadieron 10 g de epiclorhidrina a la solución para una reacción de calentamiento a 70 °C durante 3 horas en un tubo de vidrio cerrado. Sorprendentemente, se encontró que no se formaron precipitados durante la reacción entre lignina alcoxilada y epiclorhidrina en mezclas de metanol-agua cuando se usaba TMAH como catalizador. La ausencia de TMAH como catalizador produce precipitación cuando se mezcla lignina y epiclorhidrina en metanol-agua. Finalmente, se añadieron 0,2 g de trietilentriamina (TETA) a la mezcla y se mezclaron durante 20 minutos. La mezcla se recubrió uniformemente con una pistola de pulverización sobre una lámina de aluminio. El recubrimiento se curó a 200 °C durante 60 minutos.

El recubrimiento solidificado mostró un aspecto suave y brillante, buena flexibilidad, una adhesividad de 100/100 por prueba de cinta adhesiva, una dureza de lápiz de 2H y resistencia al frotamiento contra DMF, DMSO, metanol y agua. Se demostró una alta estabilidad al medio ácido después de la inmersión en una mezcla de HCl diluida con agua con pH 2 durante 18 h.

Ejemplo 14 – Preparación de recubrimiento de epiclorhidrina de lignina alcoxilada en metanol/agua y trimetilamina como catalizador

Se disolvió 1 g de lignina alcoxilada del Ejemplo 12 en 0,5 ml de trimetilamina (TEA) como catalizador en una mezcla 1:1 de metanol/agua (v/v). Posteriormente, se añadieron 10 g de epiclorhidrina a la solución para una reacción de calentamiento a 70 °C durante 3 horas en un tubo de vidrio cerrado. Sorprendentemente, se encontró que no se formaron precipitados durante la reacción entre la lignina alcoxilada y la epiclorhidrina en mezclas de metanol-agua cuando se usa TEA como catalizador. La ausencia de TMAH como catalizador produce precipitación cuando se mezcla lignina y epiclorhidrina en metanol-agua. Finalmente, se añadieron 0,2 g de trietilentriamina (TETA) a la mezcla y se mezclaron durante 20 minutos. La mezcla se recubrió uniformemente con una pistola de pulverización sobre una lámina de aluminio. El recubrimiento se curó a 200 °C durante 60 minutos.

El recubrimiento solidificado mostró un aspecto suave y brillante, buena flexibilidad, una adhesividad de 100/100 por prueba de cinta adhesiva, una dureza de lápiz de 3H y resistencia al frotamiento contra DMF, DMSO, metanol y agua.

Ejemplo 15 – Preparación de recubrimiento mezclando lignina con resina epoxi

Se disolvió 1 g de lignina en 5 ml de solución de hidróxido de sodio al 20%. Posteriormente, se añadieron 0,55 g de resina epoxi (bisfenol A–epiclorhidrina) a la solución y se mezclaron durante 20–30 minutos a temperatura ambiente. El contenido de sólidos de la resina epoxi fue del 60%, por lo que el peso seco total de la resina epoxi fue de 0,25 g. La mezcla se recubrió uniformemente con una pistola de pulverización sobre una lámina de aluminio. El recubrimiento se curó a 200 °C durante 60 minutos.

El recubrimiento solidificado mostró un aspecto suave y brillante, buena flexibilidad, una adherencia de 90/100 por prueba de cinta adhesiva, una dureza de lápiz de H y resistencia al frotamiento contra DMF, DMSO, metanol y agua.

Ejemplo 16 – Preparación de recubrimiento mezclando lignina con resina epoxi

Se disolvió 1 g de lignina en 5 ml de solución de hidróxido de sodio al 20%. Posteriormente, se añadieron 1,7 g de resina epoxi (bisfenol A–epiclorhidrina) a la solución y se mezclaron durante 20–30 minutos a temperatura ambiente. El contenido de sólidos de la resina epoxi fue del 60%, por lo que el peso seco total de la resina epoxi fue de 1 g. La mezcla se recubrió uniformemente con una pistola de pulverización sobre una lámina de aluminio. El recubrimiento se curó a 200 °C durante 60 minutos.

El recubrimiento solidificado mostró un aspecto suave y brillante, buena flexibilidad, una adherencia de 90/100 por medio de cinta adhesiva, una dureza de lápiz de 2H y resistencia al frotamiento contra DMF, DMSO, metanol y agua.

Varias realizaciones de la presente invención se han descrito anteriormente, pero un experto en la técnica realiza otras alteraciones menores, que entrarían dentro del alcance de la presente invención. La amplitud y el alcance de la presente invención no deben estar limitados por ninguna de las realizaciones de ejemplo descritas anteriormente, sino que deben definirse sólo de acuerdo con las siguientes reivindicaciones. Por ejemplo, cualquiera de los métodos o composiciones mencionados anteriormente se pueden combinar con otros métodos o composiciones conocidos. Otros aspectos, ventajas y modificaciones dentro del alcance de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica a la que pertenece la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para recubrimiento, que comprende lignina, un catalizador seleccionado del grupo que consiste en trietilentriamina (TETA), trietilamina (TEA) y combinaciones de ellos y uno o más compuestos que contienen grupos epoxi.
- 5 2. Una composición según la reivindicación 1 ó 2 que también comprende uno o más disolventes.
3. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el disolvente es un disolvente orgánico o acuoso o combinaciones de ellos, preferiblemente dicho disolvente se selecciona del grupo que consiste en DMSO, MeOH, DMF, agua y combinaciones de ellos.
- 10 4. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto que contiene grupo epoxi se selecciona del grupo que consiste en epiclorhidrina (ECH), poli(etilenglicol)diglicidil éter (PEGDGE), bisfenol A–epiclorhidrina y combinaciones de ellos.
5. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la lignina es una lignina modificada que preferiblemente se ha modificado mediante alcoxilación, ozonólisis, fenolación o hidroximetilación.
- 15 6. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes como formulación de recubrimiento de metal, preferiblemente para usar en recipientes, con máxima preferencia, para usar en latas.
7. Un método para fabricar una composición para recubrimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1–6, que comprende las siguientes etapas:
 - i) proporcionar una lignina o una lignina modificada,
 - ii) añadir un disolvente,
 - 20 iii) añadir un compuesto que contiene grupo epoxi,
 - iv) mezclar y calentar dichos componentes,
 - v) añadir un catalizador seleccionado del grupo que consiste en trietilentriamina (TETA), trietilamina (TEA) y combinaciones de ellos y
 - 25 vi) mezclar la lignina, el compuesto epoxi, el disolvente y el catalizador, proporcionando así una composición.
8. Un método según la reivindicación 7, en donde el disolvente de la etapa ii) también comprende un catalizador.
9. Un método según la reivindicación 7 precedido por las siguientes etapas:
 - a) proporcionar una lignina o una lignina modificada,
 - b) añadir un disolvente,
 - 30 c) calentar la mezcla y añadir un óxido,
 - d) ajustar el pH y opcionalmente
 - e) filtrar, lavar y liofilizar la lignina modificada con óxido obtenida.
10. Un método según la reivindicación 7 precedido por las siguientes etapas:
 - A1) proporcionar una lignina o una lignina modificada,
 - 35 B1) añadir un disolvente,
 - C1) calentar la mezcla y añadir formaldehído,
 - D1) ajustar el pH y opcionalmente
 - E1) filtrar, lavar y liofilizar la lignina hidroximetilada obtenida.
11. Un método según la reivindicación 7 precedido por las siguientes etapas:
 - 40 A2) proporcionar una lignina o una lignina modificada,
 - B2) añadir un disolvente,

C2) calentar la mezcla y tratarla con ozono,

D2) ajustar el pH y opcionalmente

E2) filtrar, lavar y liofilizar la lignina ozonolizada obtenida.

12. Un método según la reivindicación 7 precedido por las siguientes etapas:

5 A3) proporcionar una lignina o una lignina modificada,

B3) añadir fenol y ácido sulfúrico concentrado.

C3) calentar la mezcla.

D3) ajustar el pH y opcionalmente

E3) filtrar, lavar y liofilizar la lignina fenolada obtenida.

10 13. Un método para fabricar una composición para recubrimiento, según la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas:

x) proporcionar una lignina o una lignina modificada,

y) añadir un disolvente,

15 z) añadir un compuesto que contiene grupo epoxi y mezclar dichos componentes, proporcionando así una composición.

14. Una composición obtenible por el método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13.

15. Uso de una composición según la reivindicación 14 para formulaciones y preparaciones de recubrimiento de metales, preferiblemente para usar en recubrimiento de recipientes, con máxima preferencia, en latas.

20 16. Uso de una composición según la reivindicación 14 en aplicaciones de recubrimiento, preferiblemente para recubrimiento de metal, preferiblemente para usar en recubrimiento de recipientes, con máxima preferencia, para revestir latas.