

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

- 5 DIC. 1978

ES

11	21	22
NUMERO		FECHA DE PRESENTACION
468168		22.MAR.1978

A1



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
782.206	28-3-77	E.U.A.
782.207	28-3-77	"
782.208	28-3-77	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	

64 TITULO DE LA INVENCION
 "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PRODUCTOS DE CONDENSACION SOLUBLES Y CURABLES, QUE CONTIENEN GRUPOS CARBOXILO LIBRES"

71 SOLICITANTE (S)
 SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. (K 4259 SPA)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
 Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

72 INVENTOR (ES)
 Roy Anthony Allen y LeRoy William Scott.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
 DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.279)

MCS/.

La presente invención se refiere a nuevos productos de condensación curables preparados a partir de resinas epoxídicas y ácidos aminobenzoicos. Los productos de condensación contienen grupos carboxilo; se pueden disolver en disolventes orgánicos, o neutralizar y usar como adhesivos en sistemas de revestimiento acuosos.

Hay interés en los sistemas de revestimiento acuosos, tales como aquellos en los que el componente volátil contiene menos de 20% en peso de disolvente orgánico, especialmente para decoración de metal y revestimiento interior de latas.

Las composiciones para revestimiento interior de latas, de excelente comportamiento, que se han usado durante muchos años, contienen usualmente una resina epoxídica sólida y una resina de aminoplasto o fenólica como agente de reticulación, y las resinas están disueltas en un disolvente orgánico volátil. Durante la aplicación y el curado el disolvente se evapora; el revestimiento se cura por calentamiento. La cantidad de disolvente (60-70% en peso de la composición) que se evapora durante la etapa de cocción preocupa algo, en relación con las regulaciones de seguridad y contaminación del aire. La incineración es posible, pero cara.

Recientemente se han explorado dos métodos para desarrollar un sistema de cocción con resina epoxídica con agua como vehículo, para uso en revestimientos cocidos tales como revestimientos interiores de latas: (1) el llamado vehículo de éster de resina epoxídica "de alto índice de ácido", y (2) emulsiones de resina epoxídica sólida. En el vehículo de éster la resina epoxídica está mo

dificada por esterificación, de tal manera que el éster --
contiene cierta cantidad de grupos carboxilo colgantes --
unidos a la molécula de resina a través de enlaces éster;
el éster se hace susceptible de dilución con agua por neu-
5 tralización de al menos parte de los grupos carboxilo. El
enlace éster hace al sistema acuoso vulnerable al ataque
por hidrólisis, y por almacenamiento se pueden separar --
grupos carboxilo de la resina, por escisión de éster; el
resultado es una disminución gradual de la miscibilidad,
10 que conduce finalmente a separación de fases. En el siste-
ma en emulsión la resina epoxídica no está modificada, --
sino emulsionada como tal en agua. Ambos tipos de composi-
ciones se mezclan con un agente de reticulación de los ti-
pos usuales, tal como una aminorresina, para conseguir la
15 reticulación durante la cocción, por ejemplo en 10 minu-
tos a 205°C.

El enfoque del éster epoxídico produce bue-
nas propiedades de aplicación de revestimiento con rodi-
llos, es decir, buena reología; sin embargo, este revesti-
20 miento de éster queda escaso en resistencia a productos -
alimenticios, y la estabilidad en almacenamiento de estos
tipos de éster epoxídico solo es aceptable. Por otra par-
te, los sistemas de emulsión de resina epoxídica sólida -
dan buenas propiedades de película curada, pero tienen ma-
25 las propiedades de aplicación en aparatos de revestimien-
to por rodillos a alta velocidad.

La presente invención proporciona resinas
epoxídicas modificadas, que contienen carboxilo, que tie-
nen soluciones acuosas neutralizadas que son estables a -
30 la hidrólisis, y que combinan las buenas propiedades de -

aplicación del tipo de éster de resina epoxídica soluble en agua con las excelentes propiedades de película del tipo de emulsión, en un solo sistema.

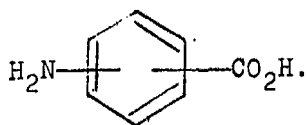
La invención se define como un procedimiento para preparar productos de condensación solubles curables que contienen grupos carboxilo libres, y que son susceptibles de dilución con aguas tras neutralización, que comprende hacer reaccionar un equivalente epoxídico de un poliéter glicidílico de un fenol polivalente con al menos un equivalente de hidrógeno de amino, de uno o más compuestos monoamino, en una o más etapas, donde hay al menos una etapa en la que se hace reaccionar un equivalente epoxídico del poliéter glicidílico con al menos 0,8 equivalentes de hidrógeno de amino de un ácido monoaminobenzoico, a una temperatura que hace que el hidrógeno de amino reaccione con el epóxido mientras deja el grupo carboxilo esencialmente sin reaccionar.

La resina epoxídica usada en el presente procedimiento es un poliéter glicidílico de un fenol polivalente, preferiblemente un poliéter glicidílico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, que tiene preferiblemente un peso molecular entre 350 y 3000. Tales poliéteres glicidílicos son bien conocidos; véase, por ejemplo, la patente de los EE.UU. 2.633.458, en la que se describe una gama de tales poliéteres glicidílicos. En relación con esto, poliglicidílico significa que el éter tiene como media más de un grupo epoxídico por molécula. Estos poliéteres glicidílicos que tienen pesos moleculares por debajo de 500 también son conocidos como resinas epoxídicas líquidas, y aquellos con pesos moleculares mayores como resi-

nas epoxídicas sólidas.

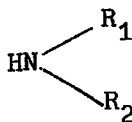
Ambos tipos de resinas epoxídicas se pueden usar en el presente procedimiento, y la selección de resina epoxídica dependerá de las propiedades deseadas para el producto, tales como el índice de ácido, peso molecular, y cantidad de ácido monoaminobenzoico a usar.

El ácido monoaminobenzoico tiene la fórmula general:



Puede ser el isómero orto, meta o para, o mezclas de ellos. Se prefiere el ácido para-aminobenzoico (abreviatura: APAB).

Otros compuestos monoamino que se pueden usar son monoaminas secundarias, preferiblemente las de fórmula general:



donde R_1 y R_2 son grupos hidrocarburo o hidroxialcoholo iguales o diferentes, teniendo cada uno preferiblemente hasta 7 átomos de carbono; son ejemplos los grupos metilo, etilo, propilo, butilo, hidroxietilo e hidroxipropilo.

Son ejemplos de monoaminas secundarias adecuadas: dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dietilamina, difenilamina, dibencilamina y morfolina. Se prefiere la N-metiletanolamina.

El procedimiento de la presente invención comprende como etapa esencial la reacción del poliéter -

glicidílico con el ácido aminobenzoico, en cantidades tales que se haga reaccionar por cada equivalente epoxídico al menos 0,8 equivalentes de hidrógeno de amino del ácido aminobenzoico, a una temperatura que haga que el hidrógeno de amino reaccione con el epóxido mientras deja el grupo carboxilo esencialmente sin reaccionar. Tales temperaturas son, en particular, aquellas comprendidas entre 65 y 121°C. La determinación del índice de ácido del producto ha mostrado que, bajo esas condiciones, usualmente ha reaccionado menos del 10% de los grupos carboxilo cuando el contenido de epóxido ha disminuído, tras algunas horas de tiempo de reacción, en tal medida que no se puede esperar esencialmente nada más de reacción.

En caso de que se haya usado un defecto de ácido aminobenzoico (de 0,8 a menos de 1,0 equivalentes de hidrógeno de amino por equivalente epoxídico), el procedimiento según la invención requiere una segunda etapa, en la que el condensado previo que contiene epóxido se sigue haciendo reaccionar con otro compuesto amino, para eliminar la mayoría de los grupos epoxídicos residuales. En esta segunda etapa se hace reaccionar el condensado previo con una monoamina secundaria, en cantidad sustancialmente equivalente al contenido de epóxido del condensado previo. En esta segunda etapa, la temperatura se mantiene, de nuevo, a un nivel que provoque la reacción del hidrógeno de amino con epóxido, mientras deja el grupo carboxilo esencialmente sin reaccionar, es decir, comprendida preferiblemente entre 65 y 121°C.

El uso de un defecto de ácido aminobenzoico, y en consecuencia de una segunda etapa, es particular

mente deseable cuando se usan resinas epoxídicas líquidas, tales como aquellas con peso molecular de 350 a 500, para asegurar que el producto no tenga un índice de ácido inde-
seablemente alto; para hacer a una resina soluble en agua
5 tras neutralización puede bastar un índice de ácido de 30, mientras que por uso de una resina epoxídica líquida los índices de ácido tienden a ser considerablemente mayores, comprendidos entre 90 y 112.

En otros casos, por ejemplo cuando se usa
10 una resina epoxídica sólida, se prefiere hacer reaccionar el poliéter glicidílico con la cantidad equivalente o un ligero exceso de ácido monoaminobenzoico, por ejemplo has-
ta 10% de exceso. En ese caso, por tanto, se hace reaccio-
nar un equivalente epoxídico de poliéter glicidílico con
15 de 1,0 a 1,1 equivalentes de hidrógeno de amino de ácido monoaminobenzoico, de nuevo, naturalmente, a una tempera-
tura que haga que el hidrógeno de amino reaccione con el epóxido mientras deja el grupo carboxilo esencialmente --
sin reaccionar, como se ha esquematizado antes. Se prefie-
re un ligero exceso de ácido monoaminobenzoico, para ase-
20 gurar que reaccionen prácticamente todos los grupos epoxi-
dicos, en particular hacia el final del tiempo de reacción, y además compensar cualquier carboxilo que pueda haber --
reaccionado con el epóxido, con el fin de minimizar el --
25 contenido de ácido monoaminobenzoico libre en el producto.

Los poliéteres glicidílicos de 2,2-bis(4--
hidroxifenil)propano con pesos moleculares de 350 a 3000
tienen pesos equivalentes epoxídicos de 180 a 2000, y su
uso con la cantidad teórica de ácido monoaminobenzoico, -
30 bajo condiciones como las antes descritas, dará como re--

sultado condensados que tienen índices de ácido calculados de 11,2 a 13,5, respectivamente. En el intervalo inferior de índice de ácido (10 a aproximadamente 30) los condensados neutralizados serían principalmente dispersables en agua, y por encima de un índice de ácido mayor que --- aproximadamente 30 los condensados neutralizados serían --- principalmente solubles en agua. Tanto los dispersables --- en agua como los solubles en agua están comprendidos en --- el significado de susceptibles de dilución con agua. No --- hay distinción acusada entre soluble en agua y dispersa--- ble en agua, sino una transición gradual: una solución --- acuosa, por ejemplo, puede ser transparente, o más o me--- nos turbia. Los índices de ácido preferidos son de aproxi--- madamente 30 a 90, más preferiblemente 30 a 60. El índice de ácido se puede ajustar básicamente por selección de po--- liéteres glicidílicos con ciertos pesos moleculares (y --- los correspondientes pesos equivalentes epoxídicos), como se muestra en la siguiente tabla.

Para este cálculo se ha supuesto que 2 --- equivalentes epoxídicos de poliéteres glicidílicos del co--- mercio, de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, han reacciona--- do al 100% con el hidrógeno de amino de un mol (2 equiva--- lentes de hidrógeno de amino) de un ácido monoaminobenzoi--- co (peso molecular 137).

<u>Resina epoxídica</u>	<u>Peso molecular</u>	<u>MME</u>	<u>I.A. del producto</u>
"EPIKÓTE" 1001	900	500	49
"EPIKOTE" 1004	1400	1000	26
"EPIKOTE" 1007	2900	2000	13,5

MME = masa molar epoxídica (= peso equivalente epoxídico)

I.A. = índice de ácido;

("EPIKOTE" es una marca registrada).

Para obtener condensados con índices de ácido intermedios se pueden usar mezclas de resinas epoxídicas, o una resina epoxídica de MME deseada, que haya sido obtenida por un procedimiento de fusión, por ejemplo como se describe en las patentes de los EE.UU. - - - 3.477.990 y 3.824.212.

Se puede ver fácilmente por la tabla anterior qué tipos de resinas epoxídicas se prefieren para la preparación de condensados con índices de ácido dentro del intervalo preferido. Se ha de recordar que la tabla está basada en cálculos, y que en la práctica el índice de ácido del producto puede mostrar pequeñas desviaciones. Además, el uso de un exceso de ácido monoaminobenzoico, que también dará como resultado pequeñas desviaciones, no está tenido en cuenta en la tabla.

La reacción de condensación se puede efectuar convenientemente en presencia de un disolvente adecuado, preferiblemente un disolvente orgánico o mezclas de ellos, en cantidades tales como hasta 50% en peso de la solución.

Entre los disolventes orgánicos adecuados se incluyen los éteres-alcoholes, tales como los éteres monometílicos, -etílicos o -butílicos de etilenglicol o propilenglicol, así como ésteres de glicol, tales como monoacetato de etilenglicol y monoacetato de éter monoetílico de etilenglicol, y cetonas miscibles con agua, tales como metiletiletona (MEC), metilisobutilcetona (MIBC) y ciclohexanona. Los disolventes de estos tipos y en estas cantidades pueden ser usualmente tolerados en las --

composiciones de revestimiento acuosas.

Los aductos o condensados resultantes, según la invención, se pueden curar con resinas de reticulación usuales, tales como resinas fenólicas o resinas de aminoplasto, para formar revestimientos muy buenos, o se pueden solubilizar en agua por neutralización.

La neutralización se efectúa con una base, preferiblemente amoníaco o una amina, por ejemplo una amina primaria o secundaria, o más preferiblemente una amina terciaria. La amina puede ser una alcoholamina (alcohol, por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, en general -- con hasta 4 átomos de carbono) o una alcanolamina, por ejemplo etanol- y propanolaminas y éteres-amina, tales como monoetanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, N-metiletanolamina, dietanolamina, morfolina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina; la amina preferida es la amina terciaria 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol.

El producto de condensación se puede neutralizar parcial o completamente, dependiendo de las propiedades deseadas, tal como pH, y de que se requiera una solución acuosa transparente o se permita una ligera turbidez.

La neutralización se puede efectuar a temperatura ambiente, pero preferiblemente el agente de neutralización se añade a temperatura elevada, por ejemplo - 65°C.

El producto neutralizado resultante se puede convertir luego convenientemente en un sistema acuoso de cocción, añadiendo el agua suficiente para producir un sistema de 20 a 30% de no volátiles (NV), y añadiendo lue

5 go un agente de curado soluble en agua o miscible con -
agua, tal como una resina de aminoplasto o resina fenólica.
Un método preferido para preparar sistemas acuosos de
cocción es añadir la resina de aminoplasto o fenólica a -
la solución de aducto que contiene carboxilo, antes de aña
dir agua. Esto hace posible emplear resinas de reticula--
ción que son menos solubles en agua. Alternativamente, el
agente de reticulación se puede añadir antes que la amina
neutralizadora.

10 Entre los agentes de reticulación solubles
en agua adecuados se incluyen resinas de urea-formaldehi-
do y resinas de melamina-formaldehido bien conocidas. Las
resinas de este tipo son agentes de reticulación bien co-
nocidos para resinas epoxídicas.

15 Son agentes de reticulación solubles en --
agua muy adecuados las diversas hexametoximetil-melaminas.

El sistema acuoso se puede aplicar a un --
sustrato adecuado por cualquier medio adecuado, tal como
a cepillo, con cuchilla, por pulverización o con rodillo.
20 El revestimiento resultante se puede curar luego por ca--
lentamiento durante 2 a 10 minutos a 177°C a 205°C.

Desde luego, se pueden emplear otros aditio
vos usuales tales como catalizadores, agentes tixotrópi--
cos, plastificantes, pigmentos, cargas, etc.

25 Se pueden emplear, si se desea, catalizadoo
res de los que se sabe que catalizan la reacción de reti-
culación con resinas de aminoplasto y fenólicas. Entre --
los catalizadores muy adecuados se incluyen los llamados
catalizadores ácidos, tales como ácido sulfúrico, ácido -
30 fosfórico, ácido p-toluensulfónico y ácido cítrico.

La invención se ilustra por ejemplos. A no ser que se indique otra cosa, las partes y los tantos por ciento son en peso. Los métodos de evaluación de la resistencia a MEC, flexión "COVERALL" y resistencia al tratamiento con vapor de agua se explican a continuación.

La resistencia a MEC (resistencia del revestimiento de superficie cocida al frotamiento con una almohadilla de gasa saturada de metiletiletona (MEC) se define como el número de dobles frotamientos con tal almohadilla requerido para ablandar la superficie.

El ensayo de flexibilidad "COVERALL" también se conoce como ensayo de doblado en cuña. Este ensayo se realiza revistiendo un panel de 2,5 cm x 10 cm, de chapa de estaño electrolítico, y doblándolo sobre un vástago de 3 mm, estando el vástago en la dirección larga. El panel doblado así producido se somete luego a impacto (45 kgcm; 4,5 N.m) en un dispositivo llamado aparato de ensayo "COVERALL", formando un doblado en forma de cuña, diámetro cero (es decir, plano) en un extremo, 3 mm en el otro. Esta probeta de ensayo se sumerge luego en solución saturada de CuSO_4 acidificada (3% HCl), durante 2 minutos, para manchar cualquier grieta de la película. La distancia desde el extremo plano, en milímetros, a la que se pueden detectar grietas en la película se registra como lectura del ensayo "COVERALL".

La resistencia al tratamiento con vapor de agua se midió sometiendo películas curadas de revestimiento, de 5 micrometros de espesor, a presión de vapor de agua durante 90 minutos, en un cocedor a presión a 120°C. Los paneles se retiraron y se ensayaron inmediatamente pa

Para determinar la adhesión de cinta con hendidura transversal, y se examinaron para observar rubor (blanqueamiento).

"CYMEL" y "EPIKOTE" son marcas registradas.

EJEMPLO I

5 Este ejemplo ilustra la preparación de condensados solubles en agua según la invención, a partir de una resina epoxídica líquida, y la preparación de revestimientos cocidos a partir de ellos.

10 En un matraz de cuatro bocas provisto de agitador, capa de nitrógeno, termómetro, condensador y camisa de calentamiento, se cargaron 760 partes en peso de un poliéter glicidílico comercial de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, que tenía un peso molecular medio de aproximadamente 380 y una masa molar epoxídica (MME) de 180 y -
15 240 partes en peso de ácido para-aminobenzoico. Luego se añadió éter monoetílico de etilenglicol (330 partes en peso), produciendo una mezcla de tratamiento con 75% de no volátiles.

20 La mezcla se hizo reaccionar a 65°C durante 15 horas. El producto resultante era esencialmente una resina de condensado previo de amina lineal, con grupos epoxídicos terminales y grupos carboxilo colgantes. Bajo esas condiciones de reacción se consume menos de 10% de los grupos carboxilo.

25 100 partes en peso (base no volátil) del condensado previo resultante, terminado en epóxido, que tenía un índice de ácido de 98 y una MME de 2000, se hicieron reaccionar con 3,7 partes en peso de N-metiletanolamina (cantidades aproximadamente estequiométricas) a --
30 una temperatura de 65°C, durante 4 horas.

A 100 partes en peso (base no volátil) de este condensado que contiene carboxilo se añadieron 17,7 partes en peso de trietilamina, para neutralizar.

5 Se añadieron a la resina neutralizada diversas cantidades de un agente de reticulación ("CYMEL" 301, una hexametoximetil-melamina), y la mezcla se diluyó con agua hasta 30% de no volátiles.

10 Se prepararon películas y se cocieron durante 5 y 10 minutos a 185°C y 205°C, y se ensayaron para determinar la resistencia a MEC, flexión "COVERALL" y resistencia al tratamiento con vapor de agua. Los resultados se registran en la Tabla I.

15

20

25

30

TABLA I

Propiedades de película de revestimientos según el Ejemplo I

	Resina	Pauta de	Doble fro-	Flexión	Tratamiento con	
	"CYMEL" 301,	cocción	tamiento	Coverall	vapor de agua	
5	nivel, %	min / °C	con MEC	mm	Rubor	Adhesión
	15	10 / 205		46	10	10
		5 / 205		46	9	10
		10 / 185		54	9	10
		5 / 185		57	6	10
10	20	10 / 205		52	10	10
		5 / 205	Siempre ma-	49	10	10
		10 / 185	yor que 100	46	8	10
		5 / 185		51	6	10
	25	10 / 205		54	10	10
15		5 / 205		55	9	10
		10 / 185		45	9	10
		5 / 185		50	6	9

Sistema de con

trol basado en

20 disolvente¹⁾ 10 / 205 30 10 10

1) Resina "EPIKOTE" 1007/resina Beckamine P-196, 80/20

una versión de los datos muestra que la resistencia a MEC es buena, siendo mejor que 100 dobles fro-
tamientos incluso con la pauta de cocción más baja. En el
tratamiento con vapor de agua, la adhesión es más que ade-
cuada para la totalidad de los tres sistemas, con todas -
las pautas de cocción. En resistencia al rubor, los pane-
les cocidos durante 5 y 10 minutos a 205°C y 10 minutos a
185°C eran buenos a excelentes, mientras que los paneles
cocidos a temperatura más baja y con pauta de cocción más

corta (5 minutos a 185°C) presentaron rubor.

EJEMPLO II

En un matraz de cuatro bocas, de 2 litros, provisto de agitador, capa de nitrógeno, termómetro, condensador y camisa de calentamiento, se cargaron 652,8 partes en peso de una resina epoxídica sólida (un poliéter - glicidílico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, con un peso molecular de aproximadamente 100 y MME de 500), junto con 166,7 partes en peso del éter monoetílico de etilenglicol y 83,3 partes de alcohol etílico. La temperatura se eleva hasta 80°C hasta que se disuelve la resina. Luego se añade ácido para-aminobenzoico (97,2 partes en peso). La temperatura se mantiene a 80°C durante 12 a 15 horas, para completar la preparación. El producto final tiene un índice de ácido de 50,5 y una viscosidad de 7,5 poises (0,75 Pa.s) cuando se diluye a 50% de no volátiles con éter monoetílico de etilenglicol adicional.

Un acabado de cocción transparente, adecuado para revestimientos interiores de latas de bebidas, se preparó con la formulación que se muestra a continuación:

	Solución de resina condensada	
	preparada como antes	150
	Alcohol etílico	18
	Hexametoximetilmelamina (CYMEL [®])	
25	301)(HMM)	28
	2-dimetilamino-2-metil-1-propanol	
	(85% de la cantidad teórica requerida para neutralizar el condensado)	13
30	Agua desmineralizada	260

Método:

1. La solución de resina condensada, alcohol etílico y hexametoximetilmelamina se calentaron a 65°C y se mezclaron íntimamente.
- 5 2. Se añadió el 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol (DMAMP 80), con agitación íntima.
3. Luego se incorpora agua desmineralizada en incrementos de 30 gramos, con agitación íntima.

Propiedades de la solución:

10	% de sólidos	30,2
	Viscosidad (Gardner-Holdt)	"F"
	Relación de HMM a resina condensada	20/80

Propiedades de la película:

15 Las propiedades de la película del condensado de ácido p-aminobenzoico se muestran a continuación, en comparación con un sistema típico de éster epoxídico - con agua como vehículo, de control. Unas películas de 5 a 6 micrometros de espesor en seco se aplicaron mediante barra de descenso de alambre arrollado, a chapa de estaño -

20 electrolítico, y se cocieron 10 minutos a 204°C. La evaluación dió los siguientes resultados:

	<u>Revestimiento de resina condensada</u>	<u>Sistema de control*</u>
	Resistencia a MEC > 100	40-50
	Flexión, mm (doblado en cuña) 39	43
25	<u>Tratamiento con vapor de agua</u>	
	90 min a 121°C	
	Resistencia al rubor excelente	excelente
	Adhesión de cinta pasable	pasable

* Tipo éster de resina epoxídica soluble en agua, reticulada con hexametoximetilmelamina

30

638

Estabilidad de envasado

Almacenamiento, días a 49°C	Sistema condensado	Sistema de control
	<u>p-aminobenzoico</u> Viscosidad Gardner-Holdt	Viscosidad Gardner-Holdt
5	Inicial	B
	3	A-1 *)
	11	B
	14	B
10	17	K **)
	21	GEL

* Ligeramente turbio

** Turbidez aumentada

15 Se evaluó la eficacia de varias aminas solubilizadoras típicas, con la resina condensada del Ejemplo II. Las aminas se juzgaron en base a la solubilidad inicial y conservación de la transparencia tras 7 días de almacenamiento a 49°C. La cantidad de aminas usadas también se varió. La "solubilidad inicial" y la "transparencia tras almacenamiento a 49°C" se miden en una escala de 20 0 a 10, siendo diez lo mejor.

25

30

638

	Amina	% de la estequiometría	Solubilidad inicial	Transparencia tras almacenamiento a 49°C
5	2-dimetilamino-2-metil-1-propanol	100	10	10
		85	10	9
10	2-amino-2-metil-1-propanol	100	10	9
		85	10	9
	dimetiletanolamina	100	10	9
		85	9	5
	trietilamina	100	9	5
		85	8	0
15	amoníaco	100	8	4
		85	0	0

EJEMPLO III

Un matraz de cuatro bocas, de tres litros, provisto de agitador, capa de nitrógeno, termómetro, condensador y camisa de calentamiento se cargó con 351 gramos de una resina epoxídica sólida (un poliéter glicidílico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, con una masa molar epoxídica (MME) de 495), junto con 940 gramos de otra resina epoxídica sólida (un poliéter glicidílico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano con una MME de 690). También se añadió éter monobutílico de etilenglicol, 360 gramos, y la temperatura se elevó a 105°C durante una hora, para disolver las resinas. La temperatura se disminuye hasta 85°C, y se añaden 149 gramos de ácido para-aminobenzoico. Se eleva la temperatura durante un periodo de 60 minutos hasta 116°C, y se mantiene a 116°C-121°C durante 5 horas. A

Las 5 horas la resina tenía un índice de ácido de 39,9 y una viscosidad de 25 poises (2,5 Pa.s), cuando se diluye a 50% de no volátiles con éter monoetílico de etilenglicol. La tanda de resina se neutralizó añadiendo 149 gramos de 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, y se agitó a 116°C durante 40 minutos, para completar la preparación.

Un acabado de cocción transparente, adecuado para revestimiento interior de latas de bebidas, se preparó a partir de la siguiente formulación:

10	<u>Formulación</u>	<u>Partes en peso</u>
	Solución de resina condensada preparada como antes	150
	"Cymel" 370 (resina de melamina soluble en agua, 88% de no volátiles en isopropanol)	22
15	Agua desmineralizada	277

Método:

1. La solución de resina condensada se calentó a 116°C
2. Se añadió "Cymel" 370 agitando íntimamente
3. Luego se incorpora agua desmineralizada en incrementos de 30 gramos, con agitación íntima

Propiedades de la solución:

20	% de sólidos	29,0
	Viscosidad (Gardner-Holdt)	"E-F"
25	Relación de resina de melamina a resina condensada	15/85

Propiedades de la película:

Se aplicó una película de 5 micrometros a un cuerpo de lata de aluminio tratado comercialmente, y se coció 2 minutos a 204°C. Las propiedades de la película fueron como sigue:

Resistencia a MEC (dobles frotamientos)	>100
Flexión (doblado en "T")	pasa 1 T

Pasteurización de cerveza (30 minutos a 65°C)

5	Rubor	pasable
	Adhesión	pasable

Estabilidad en envasado:

Tras 30 días a 49°C, el sistema estaba -- esencialmente sin cambiar, salvo por una ligera caída de viscosidad, de "E-F" a "D-E" (Gardner-Holdt).

10

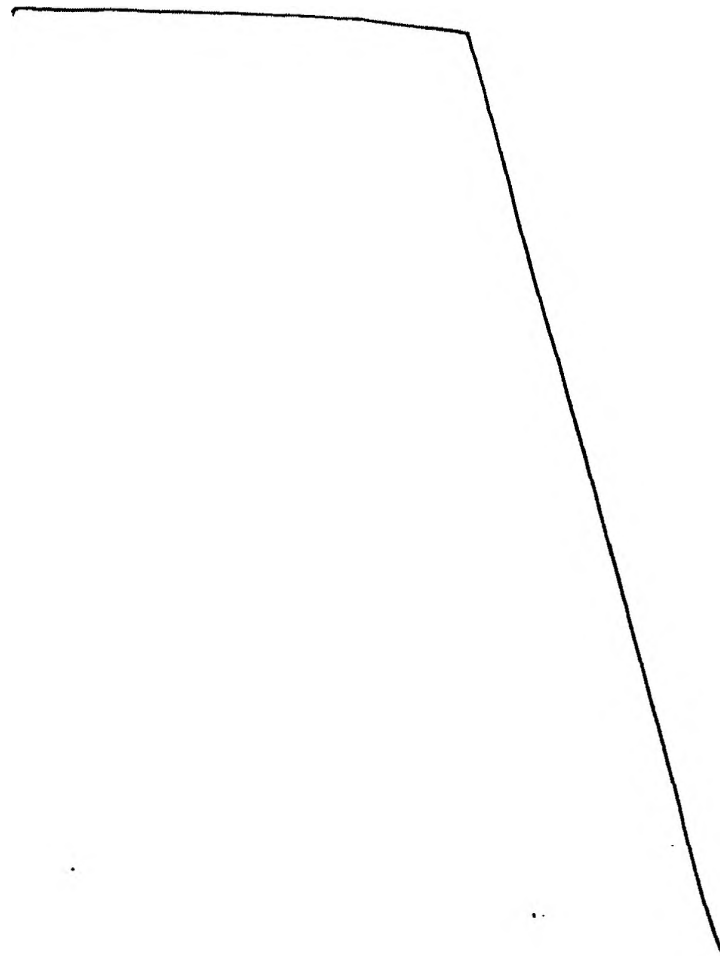
15

20

25

30

638



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva, -
que se presentan para que sean objeto de esta solicitud
de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son
los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para preparar productos
de condensación solubles y curables, que contienen grupos
carboxilo libres y que son susceptibles de dilución con -
agua tras neutralización, que comprende hacer reaccionar
un equivalente epoxídico de un poliéter glicidílico de un
15 fenol polivalente con al menos un equivalente de hidróge-
no de amino, de uno o más compuestos monoamino, en una o
más etapas, donde al menos hay una etapa en la que se ha-
ce reaccionar un equivalente epoxídico del poliéter glici-
dílico con al menos 0,8 equivalentes de hidrógeno de ami-
no de un ácido monoaminobenzoico, a una temperatura que -
20 hace que el hidrógeno de amino reaccione con el epóxido -
mientras deja el grupo carboxilo esencialmente sin reac-
cionar.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación
1ª, donde se hace reaccionar un equivalente epoxídico del
poliéter glicidílico con menos de un equivalente de hidró-
geno de amino del ácido monoaminobenzoico, y se hace reac-
cionar un equivalente epoxídico del condensado previo ob-
tenido con sustancialmente un equivalente de hidrógeno de
30 amino de una monoamina secundaria, a una temperatura que
hace que el hidrógeno de amino reaccione con el epóxido -

mientras deja el grupo carboxilo esencialmente sin reaccionar.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde se hace reaccionar un equivalente epoxídico del poliéter glicidílico con 1,0 a 1,1 equivalentes de hidrógeno de amino del ácido monoaminobenzoico, a una temperatura que hace que el hidrógeno de amino reaccione con el epóxido mientras deja el grupo carboxilo esencialmente sin reaccionar.

10 4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, donde el ácido monoaminobenzoico es ácido para-aminobenzoico.

5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, donde la temperatura de reacción en cualquier etapa no es mayor de 121°C.

15 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, donde la temperatura en cualquier etapa está comprendida entre 65°C y 121°C.

20 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, donde el poliéter glicidílico es un poliéter glicidílico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, y tiene un peso molecular entre 350 y 3000.

8ª.- PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PRODUCTOS DE CONDENSACION SOLUBLES Y CURABLES QUE CONTIENEN GRUPOS CARBOXILOS LIBRES.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 MAR 1978

P.A.

Fernando de Elrabu
Por Poder