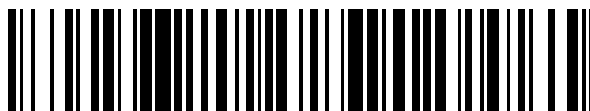


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 061**

51 Int. Cl.:

**C09D 171/00** (2006.01)

**C09D 171/12** (2006.01)

**C09D 5/00** (2006.01)

**B32B 15/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2011 PCT/US2011/032738**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2011 WO11130671**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2011 E 11769696 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2558543**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento para artículos de envasado y métodos de recubrimiento**

30 Prioridad:

**10.05.2010 US 333133 P**

**16.04.2010 US 324997 P**

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

**15.11.2017**

73 Titular/es:

**VALSPAR SOURCING, INC. (100.0%)  
901 3rd Ave. South P.O. Box 1461  
Minneapolis, MN 55440-1461, US**

72 Inventor/es:

**EVANS, RICHARD H.;  
NIEDERST, JEFFREY;  
O'BRIEN, ROBERT M.;  
PROUVOST, BENOIT;  
ROMAGNOLI, KEVIN;  
SCHUTTE, GRANT;  
STENSON, PAUL y  
VAN KUREN, TOM**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 642 061 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

Composiciones de recubrimiento para artículos de envasado y métodos de recubrimiento

5 **Antecedentes**

La aplicación de recubrimientos a metales para retardar o inhibir la corrosión está bien establecida. Esto es particularmente cierto en el área de recipientes de envasado, tales como latas metálicas de alimentos y bebidas. Los recubrimientos se aplican normalmente al interior de tales recipientes para evitar que el contenido entre en contacto con el metal del recipiente. El contacto entre el metal y el producto envasado puede provocar la corrosión del recipiente metálico, que puede contaminar el producto envasado. Esto es particularmente cierto cuando el contenido del recipiente es químicamente agresivo por naturaleza. También se aplican recubrimientos protectores al interior de recipientes de alimentos y bebidas para evitar la corrosión en el espacio de cabeza del recipiente entre la línea de llenado del producto alimentario y la tapa del recipiente.

Los recubrimientos de envasado deben ser, preferentemente, capaces de la aplicación a alta velocidad al sustrato y proporcionar las propiedades necesarias cuando se endurece para realizar este uso final que se demanda. Por ejemplo, el recubrimiento debe ser, preferentemente, seguro para el contacto con el alimento, sin afectar de forma adversa al sabor del producto alimentario o bebida envasado, tener una excelente adherencia al sustrato, resistir la degradación y otros defectos del recubrimiento tales como "formación de burbujas", "velado" y/o "formación de ampollas" y resistir la degradación durante largos periodos de tiempo, incluso cuando se expone a entornos duros. De forma adicional, el recubrimiento debe ser, generalmente, capaz de mantener la integridad de la película adecuada durante la fabricación del recipiente y ser capaz de soportar las condiciones de procesamiento a las que el contenedor puede ser sometido durante el envasado del producto.

Se han usado muchos recubrimientos como recubrimientos internos protectores en latas, incluyendo recubrimientos basados en cloruro de polivinilo y recubrimientos basados en epoxi que incorporan bisfenol A ("BPA"). Sin embargo, cada uno de estos tipos de recubrimiento tiene deficiencias potenciales. Por ejemplo, el reciclado de materiales que contienen cloruro de polivinilo o polímeros vinílicos que contienen haluros relacionados puede ser problemático. Existe también el deseo de algunos de reducir o eliminar ciertos compuestos basados en BPA de uso habitual para formular recubrimientos epoxi de contacto con alimentos.

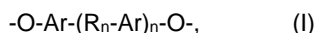
Lo que se necesita en el mercado es un sistema aglutinante mejorado para su uso en recubrimientos tales como, por ejemplo, recubrimientos de envases.

35 **Sumario**

La presente invención proporciona un artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, un método según la reivindicación 18 y una composición de recubrimiento según la reivindicación 19.

La presente invención proporciona una composición de recubrimiento útil para recubrir diversos sustratos, incluyendo sustratos metálicos de artículos de envasado. En realizaciones preferentes, la composición de recubrimiento es útil para recubrir una o más superficies exteriores o interiores de un recipiente para alimentos o bebidas, o una parte de la misma, incluyendo superficies interiores de contacto con alimentos.

En realizaciones preferentes, la composición de recubrimiento incluye una cantidad formadora de película de un polímero de poliéter, que está libre de unidades estructurales derivadas de bisfenol A ("BPA") o el éter diglicídico de BPA ("BADGE"). En determinadas realizaciones preferidas, el polímero: (i) tiene una temperatura de transición vítrea ("T<sub>v</sub>") de al menos 70 °C y, más preferentemente, de 70 a 150 °C y (ii) incluye al menos uno, y más preferentemente una pluralidad de grupos policíclicos. En algunas realizaciones, el polímero tiene una T<sub>v</sub> de al menos 70 °C e incluye uno o más grupos policíclicos. El polímero de poliéter incluye uno o más segmentos de la Fórmula I siguiente:



55 en la que: cada Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo (normalmente un grupo arileno o heteroarileno divalente); cada n es independientemente 0 o 1; R, si está presente, es un grupo orgánico divalente; y los dos átomos de oxígeno representados en la fórmula I son cada uno oxígeno de éter.

R en la fórmula I, cuando está presente, puede variar dependiendo de los requisitos particulares para el polímero. En algunas realizaciones, R es, preferentemente, un grupo distinto de -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-. En algunas realizaciones, R incluye uno o más átomos de carbono cuaternarios, que pueden estar opcionalmente presentes en un grupo cíclico. En una realización de este tipo, R incluye un grupo cíclico, más preferentemente un anillo de carbono de seis miembros (por ejemplo, un grupo ciclohexano sustituido o no sustituido, que es, preferentemente, divalente), incluso más preferentemente un anillo de carbono de seis miembros en el que un átomo de carbono del anillo es un átomo de carbono cuaternario presente en una cadena que une el par de grupos Ar. En algunas realizaciones (por ejemplo, cuando el segmento de Fórmula I deriva de 1,1-bis (4-hidroxifenil) -3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di(4-hidroxifenil)-

ciclohexano, o una variante sustituida del mismo), el átomo de carbono cuaternario del grupo cíclico puede estar unido directamente a un átomo de carbono de cada grupo Ar.

5 En realizaciones preferentes, el polímero incluye grupos hidroxilo secundarios y, más preferentemente, uno o más segmentos  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ , que derivan, preferentemente, de un oxirano.

10 Las composiciones de recubrimiento de la presente invención incluyen al menos una cantidad formadora de película del polímero de poliéter y, opcionalmente, pueden incluir ingredientes adicionales tales como, por ejemplo, un vehículo opcional y/o un reticulante opcional. Si se desea, el polímero y la composición de recubrimiento se pueden formular para ser adecuados para su uso como recubrimiento de envasado en contacto con alimentos. También se contempla que la composición de recubrimiento puede tener utilidad en diversos usos finales de recubrimiento fuera de la industria de recubrimientos de envases de alimentos o bebidas.

15 En una realización, la presente invención proporciona un recipiente que incluye una superficie de contacto con alimentos, en el que al menos una parte de la superficie de contacto con alimentos está recubierta con una composición de recubrimiento descrita en la reivindicación 1.

20 En una realización, se proporciona un método de preparación de un recipiente de acuerdo con la reivindicación 18, que incluye un sustrato que tiene una superficie de contacto con alimentos. El método incluye: proporcionar una composición de recubrimiento descrita en el presente documento, que incluye, preferentemente, un vehículo líquido; y aplicar la composición de recubrimiento a al menos una parte de la superficie de contacto con alimentos del sustrato antes o después de dar forma al sustrato de un recipiente. Normalmente, el sustrato es un sustrato metálico.

25 En el presente documento también se describe un método para formar una lata para alimentos o bebidas o una parte de la misma que incluye: aplicar una composición de recubrimiento descrita en el presente documento a un sustrato metálico (por ejemplo, aplicar la composición al sustrato metálico en forma de una bobina o lámina plana), endurecer la composición y dar forma al sustrato de una lata para alimentos o bebidas o una parte de la misma.

30 En determinadas realizaciones, dar forma al sustrato de un artículo incluye dar forma al sustrato de un extremo de lata o un cuerpo de lata. En determinadas realizaciones, el artículo es una latas para alimentos embutida en dos piezas, una latas para alimentos de tres piezas, un extremo de latas para alimentos, una tapa de latas para alimentos o bebida, una latas para alimentos o bebidas embutida o planchada, un extremo de lata para bebida y similares. Los sustratos metálicos adecuados incluyen, por ejemplo, acero o aluminio.

35 La composición de recubrimiento está sustancialmente libre de BPA y BADGE móvil y unido. Más preferiblemente, La composición de recubrimiento está completamente libre BPA y BADGE.

40 El sumario anterior de la presente invención no está destinado a describir cada realización divulgada o cada implementación de la presente invención. La descripción siguiente ilustra más particularmente realizaciones ilustrativas. En varios lugares a lo largo de la solicitud, se proporciona orientación a través de listas de ejemplos, ejemplos que pueden usarse en diversas combinaciones. En cada caso, la lista citada sirve solamente como grupo representativo y no debe interpretarse como una lista exclusiva.

#### 45 Definiciones

Como se usa en el presente documento, la expresión "grupo orgánico" significa un grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido (con elementos opcionales distintos de carbono e hidrógeno, tales como oxígeno, nitrógeno, azufre y silicio) que se clasifica como un grupo alifático, un grupo cíclico o combinación de grupos alifáticos y cíclicos (por ejemplo, grupos alcarilo y aralquilo).

50 Se prevé la sustitución en los grupos orgánicos de los compuestos de la presente invención. Como medio para simplificar la discusión y mención de cierta terminología utilizada a lo largo de la presente solicitud, los términos "grupo" y "resto" se usan para diferenciar entre especies químicas que permiten la sustitución o que pueden ser sustituidas y aquellas que no permiten o pueden no ser sustituidas de este modo. Por lo tanto, cuando se utiliza el término "grupo" para describir un sustituyente químico, el material químico descrito incluye el grupo no sustituido y dicho grupo con átomos de O, N, Si o S, por ejemplo, en la cadena (como en un grupo alcoxi), así como grupos carbonilo u otra sustitución convencional. Cuando se utiliza el término "resto" para describir un sustituyente o compuesto químico, solo se pretende incluir un material químico no sustituido. Por ejemplo, se pretende que la expresión "grupo alquilo" incluya no solo sustituyentes alquilo de hidrocarburo saturado de cadena abierta, tales como metilo, etilo, propilo, t-butilo y similares, sino también sustituyentes alquilo que llevan otros sustituyentes conocidos en la técnica, tales como hidroxilo, alcoxi, alquilsulfonilo, átomos de halógeno, ciano, nitro, amino, carboxilo, etc. Por tanto, "grupo alquilo" incluye grupos éter, haloalquilos, nitroalquilos, carboxialquilos, hidroxialquilos, sulfoalquilos, etc. Por otro lado, La expresión "resto alquilo" se limita a la inclusión de solo sustituyentes alquilo de hidrocarburos saturados de cadena abierta puros, tales como metilo, etilo, propilo, t-butilo y similares. Tal como se usa en el presente documento, con el término "grupo" se pretende que sea una mención tanto del resto particular, así como también una mención de la clase más amplia de estructuras sustituidas y no sustituidas que incluye el

resto.

La expresión "grupo cíclico" significa un grupo orgánico de anillo cerrado que está clasificado como un grupo alicíclico o un grupo aromático, los cuales pueden incluir heteroátomos.

La expresión "grupo alicíclico" significa un grupo orgánico cíclico que tiene propiedades similares a las de los grupos alifáticos.

El término "policíclico", cuando se usa en el contexto de un grupo, se refiere a un grupo orgánico que incluye al menos dos grupos cíclicos en los que uno o más átomos (y más normalmente dos o más átomos) están presentes en los anillos de los dos al menos dos grupos cíclicos. Por lo tanto, por ejemplo, un grupo que consiste en dos grupos ciclohexano conectados por un solo grupo de metileno no es un grupo policíclico.

El término grupo "tricíclico" se refiere a un grupo policíclico que incluye tres grupos cíclicos en los que el anillo de cada grupo cíclico comparte uno o más átomos con uno o ambos anillos de los otros grupos cíclicos.

El término "Ar" se refiere a un grupo arilo divalente (por ejemplo, un grupo arileno), que se refiere a un anillo o sistema de anillo aromático cerrado, tal como fenileno, naftileno, bifenileno, fluorenileno e indenilo, así como grupos heteroarileno (es decir, un hidrocarburo de anillo o sistema de anillos de anillo cerrado aromático o de tipo aromático en el que uno o más de los átomos en el anillo es un elemento distinto de carbono (por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, azufre, etc.)). Los grupos heteroarilo adecuados incluyen furilo, tienilo, piridilo, quinolinilo, isoquinolinilo, indolilo, isoindolilo, triazolilo, pirrolilo, tetrazolilo, imidazolilo, pirazolilo, oxazolilo, tiazolilo, benzofuranilo, benzotiofenilo, carbazolilo, benzoxazolilo, pirimidinilo, benzoimidazolilo, quinoxalinilo, benzotiazolilo, naftiridinilo, isoxazolilo, isotiazolilo, purinilo, quinazolinilo, pirazinilo, 1-oxidopiridilo, piridazinilo, triazinilo, tetrazinilo, oxadiazolilo, tiadiazolilo, etc. Cuando tales grupos son divalentes, se denominan normalmente grupos "arileno" o "heteroarileno" (por ejemplo, furileno, piridileno, etc.).

Un grupo que puede ser el mismo o diferente se dice que es "independientemente" algo.

El término "fenol polihídrico", tal como se usa en el presente documento, se refiere ampliamente a cualquier compuesto que tenga al menos dos grupos hidroxilo totales unidos cada uno a uno o más anillos de uno o más grupos arilo o heteroarilo, más normalmente uno o más grupos fenileno. Por lo tanto, por ejemplo, tanto la hidroquinona como el 4,4'-bifenol se consideran fenoles polihídricos. Tal como se usa en el presente documento, los fenoles polihídricos normalmente tienen seis átomos de carbono en un anillo arilo, aunque se contempla que pueden usarse grupos arilo o heteroarilo que tengan anillos de otros tamaños.

El término "fenileno", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a un anillo arilo de seis átomos de carbono (por ejemplo, como en un grupo benceno) que puede tener cualquier grupo sustituyente (incluyendo, por ejemplo, átomos de hidrógeno, halógenos, grupos hidrocarburo, átomos de oxígeno, grupos hidroxilo, etc.). Por lo tanto, por ejemplo, los siguientes grupos arilo son cada uno anillos fenileno:  $-C_6H_4-$ ,  $-C_6H_3(CH_3)-$  y  $-C_6H(CH_3)_2Cl-$ . De forma adicional, por ejemplo, cada uno de los anillos arilo de un grupo naftaleno son anillos fenileno.

El término "sustancialmente libre" de un compuesto móvil en particular significa que el polímero y/o composición mencionado contiene menos de 100 partes por millón (ppm) del compuesto móvil indicado. La expresión "esencialmente libre" de un compuesto móvil en concreto significa que el polímero y/o composición mencionado contiene menos de 5 partes por millón (ppm) del compuesto móvil indicado. La expresión "completamente libre" de un compuesto móvil en concreto significa que el polímero y/o composición mencionado contiene menos de 20 partes por billón (ppb) del compuesto móvil indicado.

El término "móvil" significa que el compuesto puede extraerse del recubrimiento curado cuando un recubrimiento (normalmente  $\sim 1$  mg/cm<sup>2</sup> (6,5 mg/in<sup>2</sup>) de espesor) se expone a un medio de prueba para un conjunto definido de condiciones, dependiendo del uso final. Un ejemplo de estas condiciones de prueba es la exposición del recubrimiento curado a acetonitrilo de calidad HPLC durante 24 horas a 25 °C. Si las expresiones mencionadas anteriormente se usan sin el término "móvil" (por ejemplo, "sustancialmente libre de BPA"), el polímero y/o composición citado contienen menos que la cantidad mencionada anteriormente del compuesto, ya sea que el compuesto sea móvil en el recubrimiento o esté unido a un constituyente del recubrimiento.

El término "reticulante" se refiere a una molécula capaz de formar un enlace covalente entre polímeros o entre dos regiones diferentes del mismo polímero.

El término "sobre", cuando se usa en el contexto de un recubrimiento aplicado sobre una superficie o sustrato, incluye los recubrimientos aplicados tanto directa como indirectamente a la superficie o sustrato. Por lo tanto, por ejemplo, un recubrimiento aplicado a una capa de imprimación que recubre un sustrato constituye un recubrimiento aplicado sobre el sustrato.

A menos que se indique lo contrario, el término "polímero" incluye tanto homopolímeros como copolímeros (es decir,

polímeros de dos o más monómeros diferentes). De forma análoga, salvo que se indique de otra forma, el uso de un término que designa una clase de polímero tal como, por ejemplo, "poliéter" pretende incluir tanto homopolímeros como copolímeros (por ejemplo, polímeros basados en poliéter-éster).

5 Los términos "comprende" y variaciones de los mismos no tienen un significado limitante cuando estos términos aparecen en la descripción y en las reivindicaciones.

Los términos "preferente" y "preferentemente" se refieren a realizaciones de la invención que pueden proporcionar ciertos beneficios, en ciertas circunstancias. Sin embargo, también pueden ser preferentes otras realizaciones, en las mismas circunstancias u otras. Además, la mención de una o más realizaciones preferentes no implica que otras realizaciones no sean útiles y no pretende excluir otras realizaciones del alcance de la invención.

10 Tal como se usa en el presente documento, "un/uno", "una", "el/la", "al menos uno/una", u "uno/una o más" se usan de forma intercambiable. Por lo tanto, por ejemplo, una composición de recubrimiento que comprende "un" poliéter puede interpretarse que significa que la composición de recubrimiento incluye "uno o más" poliéteres.

15 También en el presente documento, las menciones de intervalos numéricos por puntos finales incluyen todos los números incluidos dentro de dicho intervalo (por ejemplo, 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.). Además, la divulgación de un intervalo incluye la divulgación de todos los subintervalos incluidos dentro del intervalo más amplio (por ejemplo, de 1 a 5 divulga de 1 a 4, de 1,5 a 4,5, de 1 a 2, etc.).

### Descripción detallada de las realizaciones preferentes

25 La presente invención proporciona un polímero de poliéter. Por razones de conveniencia, el polímero de la presente invención se denominará en lo sucesivo polímero de poliéter.

El polímero de poliéter puede tener utilidad en una multitud de usos finales diferentes. En realizaciones preferentes, el polímero de poliéter es particularmente útil como polímero aglutinante para una composición de recubrimiento. Por lo tanto, en otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de recubrimiento que incluye al menos una cantidad formadora de película del polímero. Aunque se puede usar cualquier mecanismo de curado adecuado, se prefieren las composiciones de recubrimiento termoendurecibles. Las composiciones de recubrimiento preferentes incluyen uno o más vehículos líquidos y son composiciones de recubrimiento basadas en agua y/o basadas en disolventes. Aunque actualmente se prefieren composiciones de recubrimiento que incluyen un vehículo líquido, se contempla que el polímero de poliéter puede tener utilidad en otras técnicas de aplicación de recubrimiento, tales como, por ejemplo, recubrimiento en polvo.

En realizaciones preferentes, la composición de recubrimiento de la presente invención es adecuada para su uso como un recubrimiento de envasado adherente y, más preferentemente, como un recubrimiento sobre una superficie interior y/o exterior de un recipiente para alimentos o bebidas. Por lo tanto, en determinadas realizaciones preferidas, la composición de recubrimiento es adecuada para su uso como recubrimiento interior para contacto con alimentos. También está dentro del alcance de la presente invención utilizar la composición de recubrimiento en aplicaciones de envasado de contacto con fármacos tales como, por ejemplo, sobre una superficie interior de un recipiente de inhalador de dosis medida de metal.

45 En realizaciones preferentes, el polímero de poliéter incluye, preferentemente, uno o más grupos hidroxilo secundarios unidos a un esqueleto del polímero, y, más preferentemente, una pluralidad de tales grupos. En realizaciones preferentes, el esqueleto incluye uno o más segmentos de  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2-$ , que derivan, preferentemente, de un grupo oxirano. Por ejemplo, dichos segmentos pueden formarse mediante la reacción de un grupo oxirano y un grupo hidroxilo (más preferentemente, un grupo hidroxilo de un fenol polihídrico).

50 Si se desea, el esqueleto del polímero de poliéter puede incluir enlaces de crecimiento por etapas o de condensación distintos de los enlaces éter (es decir, además de, o en lugar de, los enlaces éter) tales como, por ejemplo, enlaces amida, enlaces carbonato, enlaces éster, enlaces de urea, enlaces de uretano, etc. En algunas realizaciones, el esqueleto incluye enlaces tanto éster como éter.

55 Con el fin de mostrar un equilibrio adecuado de las propiedades de recubrimiento para su uso como recubrimiento de contacto con alimentos, incluyendo una resistencia a la corrosión adecuada cuando está en contacto prolongado con productos alimentarios o de bebidas envasados, el polímero de poliéter tiene una temperatura de transición vítrea ("Tv") de al menos 70 °C y, preferentemente, de al menos 80 °C. En realizaciones preferentes, la Tv es menor de 150 °C, más preferentemente menor de 130 °C, e incluso más preferentemente menor de 110°C. Aunque sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se cree que es especialmente importante que el polímero presente una Tv tal como la descrita anteriormente en aplicaciones en las que la composición de recubrimiento estará en contacto con productos alimentarios o bebidas durante el procesamiento de retorta a alta temperatura (por ejemplo, a temperaturas iguales o por encima de 100 °C y, a veces, acompañadas de presiones superiores a la presión atmosférica), y, particularmente, durante la retorta productos que son de naturaleza químicamente más agresiva. Se contempla que, en algunas realizaciones, tal como, por ejemplo, cuando la composición de recubrimiento está

destinada para su uso como un barniz exterior en un recipiente para alimentos o bebidas, la  $T_v$  del polímero puede ser menor que la descrita anteriormente (por ejemplo, tan baja como de aproximadamente 30 °C) y la composición de recubrimiento puede presentar todavía un equilibrio adecuado de las propiedades en el uso final.

5 Los polímeros de poliéter preferentes pueden tener un esqueleto que incluya cualquier grupo terminal adecuado, incluyendo, por ejemplo, grupos epoxi y/o hidroxilo (por ejemplo, un grupo hidroxilo unido a un grupo arilo o heteroarilo terminal). Los polímeros se pueden hacer en diversos pesos moleculares. Los polímeros de poliéter preferentes tienen un peso molecular promedio en número ("Mn") de al menos 2.000, más preferentemente de al menos 3.000 e incluso más preferentemente de al menos 4.000. El peso molecular del polímero puede ser tan alto como sea necesario para la aplicación deseada.

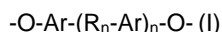
Dependiendo de la realización particular, el polímero de poliéter puede ser amorfo o al menos semicristalino.

15 El polímero de poliéter puede incluir ramificación, si se desea. En realizaciones preferentes, sin embargo, el polímero de poliéter es un polímero lineal o sustancialmente lineal.

En realizaciones preferentes, el polímero de poliéter incluye una pluralidad de grupos arilo o heteroarilo, prefiriéndose en el presente documento grupos arilo divalentes. Son particularmente preferidos los grupos fenileno. Los grupos arilo y/o heteroarilo pueden estar presentes en el polímero en uno o más segmentos de la Fórmula I anterior, uno o más de otros segmentos, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el polímero puede formarse mediante la reacción de ingredientes que incluyen uno o más de: (i) un poliepóxido que tiene uno o más grupos arilo o heteroarilo, (ii) un fenol polihídrico que tiene uno o más grupos arilo o heteroarilo, o (iii) un comonomero que tiene uno o más grupos arilo o heteroarilo.

25 Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la inclusión de un número suficiente de grupos arilo y/o heteroarilo en el polímero de poliéter es un factor importante para conseguir un rendimiento del recubrimiento adecuado para recubrimientos en contacto con alimentos, especialmente cuando el producto que se va a envasar es un producto de comida o bebida denominado "difícil de contener". El chucrut es un ejemplo de un producto difícil de contener. En realizaciones preferentes, los grupos arilo y/o heteroarilo constituyen al menos 20 por ciento en peso ("%" en peso), más preferentemente al menos 30 % en peso e incluso más preferentemente al menos 45 % en peso del polímero, basado en el peso total de los grupos arilo y heteroarilo en el polímero con relación al peso del polímero. La concentración superior de grupos arilo/heteroarilo no está particularmente limitada, pero, preferentemente, la cantidad de tales grupos está configurada de manera que la  $T_v$  del polímero no exceda los intervalos de  $T_v$  indicados anteriormente. La cantidad total de grupos arilo y/o heteroarilo en el polímero constituirá normalmente menos de aproximadamente 80 % en peso, más preferentemente menos de aproximadamente 70 % en peso e incluso más preferentemente menos de 60 % en peso del polímero de poliéter. La cantidad total de grupos arilo y/o heteroarilo en el polímero se puede determinar basándose en el peso del monómero que contiene arilo o heteroarilo incorporado en el polímero y la fracción en peso de dicho monómero que constituye grupos arilo o heteroarilo.

40 El polímero de poliéter incluye uno o más segmentos (y más preferentemente una pluralidad) de la Fórmula I siguiente:



45 en la que:

- cada Ar es independientemente un grupo arilo (por ejemplo, un grupo arileno) o un grupo heteroarilo (por ejemplo, un grupo heteroarileno);
- cada n es independientemente 0 o 1;
- R, si está presente, es un grupo orgánico divalente; con la condición de que en ciertas realizaciones R sea, preferentemente, un grupo distinto de  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ; y
- los dos átomos de oxígeno representados en la fórmula I son cada uno oxígeno de éter ( frente a, por ejemplo, un oxígeno de un enlaces éster).

55 En la fórmula I, cada Ar tiene, preferentemente, menos de 20 átomos de carbono, más preferentemente menos de 11 átomos de carbono, e incluso más preferentemente menos de 8 átomos de carbono. Preferentemente, cada Ar tiene al menos 4 átomos de carbono, más preferentemente al menos 5 átomos de carbono, e incluso más preferentemente al menos 6 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, cada Ar es un grupo fenileno. En determinadas realizaciones, cada Ar es un grupo fenileno de la fórmula  $-\text{C}_6(\text{R}^1)_4-$ , en la que cada  $\text{R}^1$  es independientemente hidrógeno, un halógeno, o un grupo orgánico, y en la que dos grupos  $\text{R}^1$  pueden unirse para formar un anillo orgánico que puede contener, opcionalmente, uno o más heteroátomos. Preferentemente, cada  $\text{R}^1$  es hidrógeno.

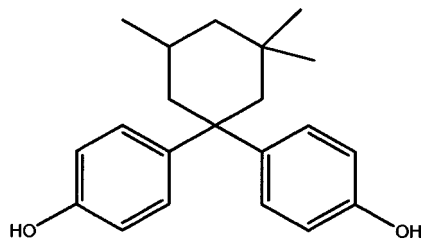
65 El peso molecular de R en la Fórmula I puede ser cualquier peso molecular adecuado. En determinadas realizaciones preferentes, R tiene un peso molecular inferior a 500, inferior a 200, inferior a 150 o inferior a 100. En

algunas realizaciones, R tiene un peso molecular superior al del grupo  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o superior a 75.

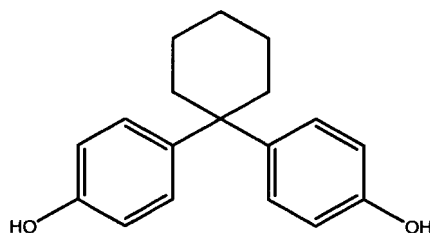
En algunas realizaciones, R de Fórmula I incluye uno o más grupos cíclicos (tales como, por ejemplo, uno o más grupos alicíclicos (que pueden incluir, opcionalmente, heteroátomos), grupos arilo y/o heteroarilo). En algunas de dichas realizaciones, R de Fórmula I no incluye uno o ambos de: enlaces éster u otros enlaces de crecimiento gradual (por ejemplo, enlaces de condensación). En algunas realizaciones, R incluye un grupo cíclico divalente de la estructura  $-\text{C}_6(\text{R}^2)_q-$  en la que: (i) q es de 2-10, más normalmente de 6-10, incluso más normalmente de 8-10, e incluso más normalmente 10, y (ii) cada  $\text{R}^2$  es, independientemente, hidrógeno, un halógeno, o un grupo orgánico (por ejemplo, un grupo alquilo, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, etc.) y dos grupos  $\text{R}^2$  pueden unirse para formar un anillo. Los uno o más grupos cíclicos pueden estar presentes en una cadena que conecta los dos grupos Ar de Fórmula I o en un grupo colgante unido a la cadena. Normalmente, el número total de átomos en la cadena que conecta los dos grupos Ar (sin contar los átomos de hidrógeno o de sustituyente unidos a la cadena) es menor que 10, más normalmente menor que 6, aún más normalmente menor que 3 y en algunas realizaciones 1. En algunas realizaciones, todos los átomos en la cadena que conecta los dos grupos Ar son átomos de carbono.

En algunas realizaciones, R de Fórmula I incluye al menos un átomo de carbono en una cadena que conecta los dos grupos Ar que es al menos un átomo de carbono terciario y, más preferentemente, un átomo de carbono cuaternario. En algunas de dichas realizaciones, R de Fórmula I es un segmento de la siguiente estructura:  $-(\text{X})_r-\text{C}(\text{R}^3)_2-(\text{X})_r-$ , en la que: cada X es independientemente un grupo orgánico divalente, que puede incluir opcionalmente uno o más heteroátomos (por ejemplo, O, N, S, Si); cada  $\text{R}^3$  es independientemente un hidrógeno, un halógeno, o un grupo orgánico; y en la que (i) al menos un grupo  $\text{R}^3$  (y, más preferentemente, ambos grupos  $\text{R}^3$ ) es un grupo orgánico que tiene al menos un átomo de carbono y (ii) dos grupos  $\text{R}^3$  pueden unirse para formar un anillo, tal como, por ejemplo, un anillo de seis miembros (por ejemplo, un anillo de carbono de seis miembros que puede estar saturado o insaturado, más normalmente saturado). Un ejemplo preferente de tal grupo de anillo es un grupo ciclohexano sustituido o no sustituido (por ejemplo,  $-\text{C}_6(\text{R}^2)_{10}-$  en la que: cada  $\text{R}^2$  es, independientemente, como se ha descrito anteriormente; y dos grupos  $\text{R}^2$  pueden unirse para formar un anillo).

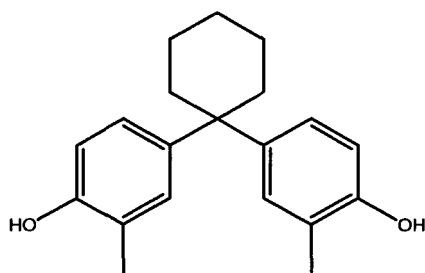
Los materiales actualmente preferentes para formar un segmento de Fórmula I con un R que tiene un átomo de carbono cuaternario incluyen 1,1-bis (4-hidroxifenil) -3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-di (4-hidroxi-3-metilfenil)-ciclohexano, 1,1-di(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)-ciclohexano, variantes sustituidas de los mismos y diepóxidos de los mismos, cuyas estructuras se representan a continuación.



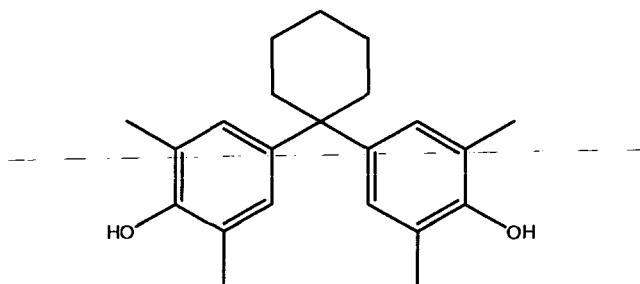
**1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano**



**1,1-di(4-hidroxifenil)-ciclohexano**



**1,1-di(4-hidroxi-3-metilfenil)-ciclohexano**

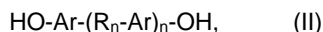


**1,1-di(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)-ciclohexano.**

- 5 En determinadas realizaciones preferentes, el polímero de poliéter incluye uno o más de los segmentos anteriores de Fórmula I, en la que: cada n es 1 y R incluye uno o más grupos policíclicos. En otra realización, R no incluye un grupo policíclico y el uno o más grupos policíclicos no están presentes en el polímero o están incluidos en diferentes segmentos del polímero.
- 10 En realizaciones preferentes, el polímero de poliéter incluye una pluralidad de segmentos de fórmula I, que están preferentemente dispersos a lo largo de un esqueleto del polímero, más preferentemente un esqueleto de poliéter. En realizaciones preferentes, los segmentos de Fórmula I constituyen una parte sustancial de las unidades estructurales totales del polímero. Normalmente, los segmentos de Fórmula I constituyen, en porcentaje en peso, al menos 10 % en peso, preferentemente al menos 30 % en peso e incluso más preferentemente al menos 40 % en peso del polímero. El porcentaje en peso de segmentos de Fórmula I en el polímero de poliéter puede estar por debajo de las cantidades indicadas anteriormente en ciertas situaciones e incluso puede ser sustancialmente inferior. A modo de ejemplo, la concentración de segmentos de Fórmula I puede estar fuera de los intervalos indicados anteriormente si el polímero de poliéter incluye componentes adicionales de gran peso molecular, tales como se pueden producir, por ejemplo, cuando el polímero es un copolímero tal como un copolímero que contiene acrílico (por ejemplo, un copolímero acrílico-poliéter formado por injerto de acrílico sobre un polímero de poliéter de la presente invención). En dichas realizaciones, el porcentaje en peso de segmentos de Fórmula I presentes en el polímero es tal como se ha descrito anteriormente, basado en el porcentaje en peso de los segmentos de Fórmula I con respecto a la fracción total de poliéter del polímero (sin considerar el peso total de las porciones no poliéter tales como, por ejemplo, porciones acrílicas). En general, la fracción total de poliéter del polímero se puede calcular sobre la base del peso total de poliepóxido y de los reactivos de fenol polihídrico (por ejemplo, monofenoles y/o difenoles polihídricos) incorporados en el polímero.

Se puede usar cualquier reactivo adecuado para formar el polímero de poliéter. En realizaciones preferentes, el polímero de poliéter es un producto de reacción de reactivos que incluye un compuesto poliepóxido (es decir, un compuesto que tiene dos o más grupos oxirano) y un fenol polihídrico. El polímero de poliéter es, normalmente, un producto de la reacción de uno o más compuestos diepóxido reaccionados con uno o más compuestos fenólicos dihidricos.

Ejemplos de fenoles dihidricos adecuados para su uso en la formación del polímero de poliéter incluyen compuestos de la Fórmula II siguiente:



en la que Ar, R y n son como se han definido anteriormente para la Fórmula I. Por tanto, en algunas realizaciones, los compuestos de Fórmula II pueden usarse para incorporar segmentos de Fórmula I en el polímero de la invención. Ejemplos de dihidroxifenoles adecuados de Fórmula II incluyen hidroquinona, catecol, resorcinol, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, 1,1-di(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-di (4-hidroxi-3-metilfenil)-ciclohexano, 1,1-di(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)-ciclohexano, dihidroxinaftaleno, 4,4'-bifenol, compuestos de difenol de la fórmula III siguiente o una mezcla de los mismos.

Los polímeros de poliéter de la presente invención pueden prepararse por métodos que implican el avance del peso molecular de los compuestos de Fórmula II. En determinadas realizaciones, se puede hacer reaccionar los compuestos de Fórmula II con un poliepóxido (más preferentemente, un diepóxido) para hacer avanzar el peso molecular, por ejemplo, se puede hacer reaccionar compuestos de fórmula II con diepóxidos no basados en BPA para formar polímeros de poliéter que tienen, preferentemente, grupos hidroxilo secundarios unidos a la estructura que se puede formular con reticulantes y aditivos para recubrimientos para envasado rígido. Como alternativa, los compuestos de Fórmula II se pueden hacer reaccionar con epoclorhidrina para formar un análogo diepóxido de compuestos de Fórmula II, que después puede hacerse reaccionar con otros compuestos de Fórmula II para formar un polímero que incluye segmentos de  $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2-$ . A modo de ejemplo, se puede formar un polímero de poliéter de la presente invención haciendo reaccionar 1,1-di(4-hidroxifenil)-ciclohexano (o una variante sustituida del mismo) con un éter diglicídico de 1,1-di (4-hidroxifenil)-ciclohexano (o una variante sustituida del mismo). Las



condiciones para tales reacciones se llevan a cabo generalmente usando técnicas estándar que conocen un experto en la técnica o que se ilustran en la sección de Ejemplos.

Se puede usar cualquier técnica adecuada para producir análogos diepóxido de compuestos de Fórmula II. Por ejemplo, pueden prepararse análogos diepóxido (por ejemplo, éteres glicídicos o ésteres de los fenoles dihidricos) haciendo reaccionar las proporciones requeridas de un compuesto de Fórmula II (por ejemplo, fenol dihidrico) y epiclorhidrina en un medio alcalino. La alcalinidad deseada se obtiene normalmente añadiendo sustancias básicas, tales como hidróxido de sodio o hidróxido potásico, preferentemente en exceso estequiométrico a la epiclorhidrina. La reacción se lleva a cabo, preferentemente, a temperaturas de 50 °C a 150 °C. El calentamiento se continúa normalmente durante varias horas para efectuar la reacción y el producto se lava después libre de sal y base. Los procedimientos para tales reacciones son generalmente bien conocidos y se han desvelado, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N.º 2.633.458.

Tal como se usa en la presente invención, los diepóxidos preferentes son diepóxidos libres de BPA, preferentemente con uno o más enlaces éter, y, más preferentemente, compuestos de éter diglicídico sin BPA. También está dentro del alcance de la invención el uso de compuestos de éster diglicídico sin BPA.

Ejemplos de diepóxidos adecuados para su uso en la formación del polímero de poliéter incluyen compuestos de la Fórmula II anterior. Entre los ejemplos de dichos compuestos se incluyen: el éster diglicídico o éter diglicídico de: hidroquinona, catecol, resorcinol, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, 1,1-di(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-di (4-hidroxi-3-metilfenil)-ciclohexano, 1,1-di(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)-ciclohexano, dihidroxinaftaleno, 4,4'-bifenol, o una mezcla de los mismos), éter diglicídico de 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDMDGE), éster diglicídico de ácido ftálico, éster diglicídico de ácido tereftálico, éster diglicídico de ácido isoftálico, éster diglicídico de ácido hexahidroftálico, éster diglicídico de neopentilglicol, éster diglicídico de 2-metil-1,3-propanodiol, tetra-metil ciclobutanodiol (por ejemplo, éster diglicídico de 1,3-dihidroxi-2,2,4,4-tetrameticiclobutano), éster diglicídico de triclodecano dimetanol, diepóxidos derivados del compuesto de la Fórmula III siguiente, diepóxidos derivados del compuesto de la Fórmula VI siguiente o derivados o mezclas de los mismos.

Si se desea, se pueden incluir uno o más comonómeros y/o co-oligómeros en los reactivos utilizados para generar el polímero de la invención. Ejemplos no limitantes de tales materiales incluyen ácido adípico, ácido azelaico, ácido tereftálico, ácido isoftálico y combinaciones de los mismos. Los comonómeros y/o co-oligómeros se pueden incluir en la mezcla de reacción inicial de poliepóxido y fenol polihídrico y/o se pueden hacer reaccionar posteriormente con el oligómero/polímero de poliéter resultante. En una realización preferente actual, no se utiliza un comonómero y/o co-oligómero para producir el polímero de poliéter de la presente invención.

El avance del peso molecular del polímero de poliéter puede potenciarse mediante el uso de un catalizador en la reacción de un diepóxido (ya sea un análogo diepóxido de Fórmula II u otro diepóxido) con un compuesto de Fórmula II. Los catalizadores típicos utilizables en el avance del peso molecular del material epoxi de la presente invención incluyen aminas, hidróxidos (por ejemplo, hidróxido de potasio), sales de fosfonio y similares. Un catalizador preferido actualmente es un catalizador de fosfonio. El catalizador de fosfonio útil en la presente invención está presente, preferentemente, en una cantidad suficiente para facilitar la reacción de condensación deseada.

Como alternativa, los polímeros terminados con epoxi de la presente invención pueden hacerse reaccionar con ácidos grasos para formar polímeros que tienen grupos reactivos insaturados (por ejemplo, oxidables con aire), o con ácido acrílico o ácido metacrílico para formar polímeros curables libres de radicales.

El avance del peso molecular del polímero también puede potenciarse mediante la reacción de un polímero terminado con epoxi de la presente invención con un diácido adecuado (tal como ácido adípico).

Cuando está destinado a utilizarse en un recubrimiento en contacto con alimentos u otra aplicación en la que se desea una buena resistencia a la corrosión (por ejemplo, ciertos recubrimientos de contacto con fármacos, tales como los usados en el interior de recipientes inhaladores dosificadores), el diepóxido y el compuesto de Fórmula II se seleccionan, preferentemente, de manera que el polímero resultante presente una Tv dentro de uno de los intervalos preferentes descritos previamente en el presente documento.

La Tabla 1 a continuación incluye valores medidos de Tv de polímeros de poliéter producidos a partir de las combinaciones indicadas de diepóxidos y fenoles dihidricos. Cada uno de los polímeros tenía un peso molecular promedio en número ("Mn") de 3.000 a 6.000. Los valores de Tv se midieron mediante DSC utilizando la metodología divulgada en la sección Métodos de ensayo. Los polímeros de poliéter fabricados a partir de BPA y BADGE se incluyen en la Tabla 1 con fines comparativos. Como se ha tratado anteriormente, los polímeros preferentes de la invención no derivan de BPA o BADGE. Los polímeros preferentes de la Tabla 1 incluyen los libres de BPA y BADGE que tienen una Tv de al menos 70 °C.

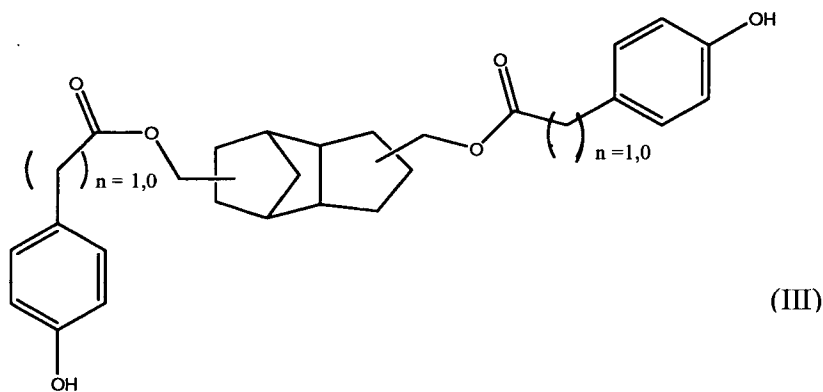
Tabla 1

Tv (°C)	Resorcinol	4,4'-bifenol	BPA	1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano	1,1-di(4-hidroxifenil)-ciclohexano	1,5-dihidroxinaftaleno	9-fluoreno-bisfenol
NPGDGE 8		9	16	--	25	32	59
CHDMDGE 19		30	31	60	38	41	72
RDGE --		63	65	98	74/80*	86	110
BADGE 74		87	78	--	85	96	106

\*Se analizaron dos muestras diferentes.  
 \*\*NPDGE es éter diglicídico de neopentilglicol;  
 CHDMDGE es éter diglicídico de ciclohexano dimetanol;  
 RDGE es éter diglicídico de resorcinol; y  
 BADGE es éter diglicídico de bisfenol A.

No mostrado en la Tabla 1, se preparó un polímero de poliéter que tenía un peso molecular similar a los de la Tabla 1 a partir de 1,1-di(4-hidroxi-3-metilfenil)-ciclohexano y éter diglicídico de 4,4'-butiliden-bis (6-t-butil- 3-metilfenol) y el polímero resultante mostró una  $T_v$  de 72 °C.

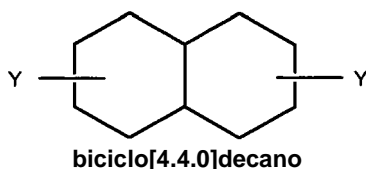
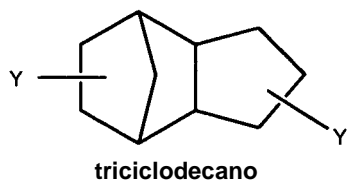
- 5 Como se ha tratado anteriormente, en algunas realizaciones, el esqueleto incluye enlaces tanto éster como éter. En algunas de dichas realizaciones, el polímero de poliéter incluye uno o más segmentos de Fórmula I en la que R es un segmento  $-R^5-C(O)-O-R^4-O-C(O)-R^5-$ , en la que:  $R^4$  es un grupo orgánico divalente; cada  $R^5$ , si está presente, es, independientemente, un grupo orgánico divalente; y cada t es, independientemente, 0 o 1. En una realización de este tipo,  $R^4$  incluye por lo menos un grupo cíclico divalente tal como, por ejemplo, un grupo policíclico divalente, un grupo arilo o heteroarileno divalente (por ejemplo, un grupo fenileno sustituido o no sustituido) o un grupo alicíclico divalente (por ejemplo, un grupo ciclohexano o ciclohexeno sustituido o no sustituido). Una discusión adicional de segmentos adecuados que contienen enlaces éster y materiales para incorporar dichos segmentos en el polímero de poliéter se proporciona en la patente de Estados Unidos n.º 7.910.170.
- 10
- 15 Un ejemplo de un material adecuado para formar un segmento de Fórmula I que incluye un segmento  $-R^5-C(O)-O-R^4-O-C(O)-R^5-$  que tiene un grupo policíclico en  $R^4$  es un compuesto de la Fórmula III siguiente o un análogo diepóxido del mismo:



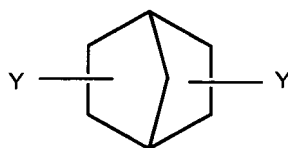
- 20 En una realización, el compuesto de fórmula III se forma haciendo reaccionar dos moles de un compuesto que contiene fenol que tiene un grupo hidroxilo y un grupo reactivo con hidroxilo (por ejemplo un grupo carboxílico) con un mol de un compuesto diol que incluye un grupo policíclico. Un ejemplo de este tipo es el producto de la reacción de 2 moles de ácido 4-hidroxifenilacético (HPAA) con 1 mol de triciclodecano dimetanol (TCDM), que da lugar a un producto de reacción que tiene una estructura de Fórmula III.
- 25

- En algunas realizaciones, puede ser ventajoso incluir uno o más grupos policíclicos en un esqueleto del polímero de poliéter. En algunas de dichas realizaciones, se proporcionan uno o más grupos policíclicos en R de Fórmula I. Los grupos policíclicos pueden ser cualquier grupo policíclico orgánico adecuado. Por ejemplo, los grupos policíclicos pueden estar saturados o insaturados: grupos bicíclicos, grupos tricíclicos o grupos policíclicos que consisten en cuatro o más anillos fusionados. Los grupos policíclicos preferentes incluyen grupos bicíclicos y grupos tricíclicos. Los átomos de los anillos del grupo policíclico son, normalmente, átomos de carbono, aunque se contempla que los anillos pueden incluir uno o más heteroátomos (por ejemplo, N, S, O, Si, etc.). En algunas realizaciones, el grupo policíclico incluye al menos un puente que tiene uno o más átomos (normalmente uno o más átomos de carbono) situados entre los átomos cabeza del puente, en el que ambos (i) el uno o más átomos son y (ii) los átomos de cabeza del puente son compartidos por al menos dos anillos. Por lo tanto, por ejemplo, el biciclo [4.4.0] decano no incluye tal puente, mientras que el norbornano incluye tal puente.
- 30
- 35

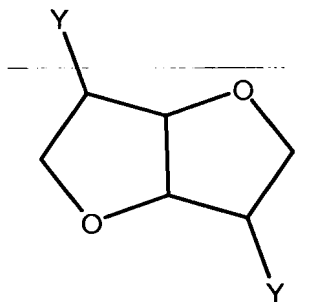
- A continuación se proporcionan algunos ejemplos no limitantes de grupos policíclicos adecuados:
- 40



45



norbornano



isosorbida

5

Los grupos policíclicos anteriores están representados cada uno como una unidad divalente del polímero (por ejemplo, una unidad de esqueleto divalente) en el que cada "Y" indica independientemente otra parte del polímero que puede estar unida a cualquier átomo adecuado del grupo policíclico (con la excepción del grupo representado de isosorbida) y en el que una Y puede ser un grupo final.

10

También se contempla que se pueden usar variantes de cualquiera de las estructuras policíclicas anteriores, tales como, por ejemplo, variantes sustituidas de los mismos o variantes no saturadas de los mismos. Un ejemplo de una variante no saturada de un grupo norbornano es un grupo norborneno. Ejemplos adicionales de grupos policíclicos adecuados para su uso en el polímero de la presente invención se proporcionan en la solicitud PCT n.º PCT/US2010/0030584 presentada el 9 de abril de 2010 y titulada "Polímero que tiene una funcionalidad cicloalifática insaturada y composiciones de recubrimiento formadas a partir del mismo" y la solicitud PCT n.º PCT/US2010/0030576 presentada e 9 de abril de 2010 y titulada "Composición de recubrimiento de poliéster."

15

En algunas realizaciones, el polímero puede incluir uno o más grupos policíclicos que comprende una estructura insaturada que es al menos bicíclica, más preferentemente bicíclica y representada por la nomenclatura de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) de la expresión (IV) siguiente:

20



25

En la expresión (IV),

- x es un número entero que tiene un valor de 2 o más,
- y es un número entero que tiene un valor de 1 o más,
- z es un número entero que tiene un valor de 0 o más, y
- el término *alqueno* se refiere a la designación de la nomenclatura de la IUPAC (por ejemplo, hexeno, hepteno, heptadieno, octeno, etc.) para una molécula bicíclica dada y denota que el grupo bicíclico incluye uno o más dobles enlaces (más normalmente uno o más dobles enlaces carbono-carbono).

30

En determinadas realizaciones preferentes, z en la expresión (IV) es 1 o más. En otras palabras, tales grupos bicíclicos incluyen un puente con al menos un átomo (normalmente uno o más átomos de carbono) interpuesto entre un par de átomos de cabeza de puente, en el que el al menos un átomo es compartido por al menos dos anillos. A modo de ejemplo, el biciclo [4.4.0] decano no incluye tal puente.

35

En determinadas realizaciones preferentes, x tiene un valor de 2 o 3 (más preferentemente 2) y cada uno de y y z tienen, independientemente, un valor de 1 o 2.

40

Las estructuras bicíclicas representadas por la expresión (IV) incluyen uno o más dobles enlaces carbono-carbono (por ejemplo, 1, 2, 3, etc.). Ejemplos no limitantes de algunos grupos bicíclicos insaturados adecuados representados por la expresión (IV) incluyen biciclo [2.1.1] hexeno, biciclo [2.2.1] hepteno (es decir, norborneno), biciclo[2.2.2]octeno, biciclo[2.2.1]heptadieno y biciclo[2.2.2]octadieno.

45

Se contempla que los grupos bicíclicos representados por la expresión (IV) pueden contener uno o más heteroátomos (por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, azufre, etc.) y pueden estar sustituidos de modo que contengan uno o más sustituyentes adicionales. Por ejemplo, uno o más grupos cíclicos (incluyendo, por ejemplo, grupos cíclicos colgantes y grupos de anillo fusionados a un anillo de un grupo bicíclico) o grupos acíclicos pueden estar unidos al

50

grupo bicíclico representado por la expresión (IV). Por lo tanto, por ejemplo, en algunas realizaciones, el grupo bicíclico de Expresión (IV) puede estar presente en un grupo tricíclico o superior.

5 En algunas realizaciones, algunos o todos los grupos bicíclicos de Expresión (IV) pueden estar saturados. Ejemplos no limitantes de bicíclicos saturados incluyen homólogos saturados de las estructuras representadas por la Expresión (IV) (es decir, biciclo[x.y.z]alcano, con x, y y z como se han descrito previamente) tal como, por ejemplo, biciclo[2.1.1]hexano, biciclo[2.2.1]heptano, biciclo[2.2.2]octano y biciclo[3.2.1]octano, biciclo[4.3.2]undecano, biciclo[5.2.0]nonano.

10 Tal como se ha discutido anteriormente, en algunas realizaciones, el polímero de poliéter incluye al menos un grupo policíclico o una pluralidad de grupos policíclicos (por ejemplo,  $\geq 2$ ,  $\geq 3$ ,  $\geq 4$ ,  $\geq 5$ ,  $\geq 10$ , etc.). Una medida útil para evaluar el número de grupos policíclicos en el polímero es el porcentaje en peso de los grupos policíclicos con respecto al peso total del polímero. En determinadas realizaciones, los grupos policíclicos constituyen al menos aproximadamente 5, al menos aproximadamente 15 o al menos aproximadamente 25 % en peso del polímero de poliéter. Aunque el extremo superior no está especialmente limitado, en algunas realizaciones, los grupos policíclicos constituyen menos de aproximadamente 75, menos de aproximadamente 50 o menos de aproximadamente 35 % en peso del polímero de poliéter. Debe tenerse precaución al interpretar el porcentaje en peso de grupos policíclicos porque la medición directa del peso de los grupos policíclicos puede no ser factible. Por consiguiente, puede ser necesario determinar la cantidad total de grupos policíclicos presentes en el polímero por cálculo teórico basado en el peso del monómero o monómeros que contienen policíclicos incorporados en el polímero y la fracción en peso de dicho monómero que constituye grupos policíclicos.

20 Cuando están presentes, los uno o más grupos policíclicos pueden estar situados en cualquier posición dentro de la estructura del polímero (por ejemplo, posiciones en el esqueleto y/o colgantes).

25 Los grupos policíclicos opcionales se pueden incorporar en el polímero de poliéter utilizando cualquier reactivo adecuado o combinación de reactivos. Por ejemplo, los grupos policíclicos pueden incorporarse en el polímero usando un poliepóxido que contiene policíclico y/o un compuesto fenol polihídrico. También se contempla que se pueden usar uno o más reactivos policíclicos tales como, por ejemplo, un comonómero policíclico que tiene al menos dos grupos funcionales preferentemente capaces de reaccionar con un grupo fenol hidroxilo y/o un grupo oxirano para formar un enlace covalente.

30 Como se ha tratado anteriormente, en algunas realizaciones, R de Fórmula I y/o II incluye uno o más grupos policíclicos. En algunas de dichas realizaciones, R tiene la estructura  $-R^6-Y-R^6-$ , en la que cada Y es un grupo orgánico divalente que incluye al menos un grupo policíclico y cada  $R^6$  es, independientemente, un grupo orgánico divalente. En algunas realizaciones, uno o ambos grupos  $R^6$  incluyen un enlace de polímero de crecimiento gradual tal como, por ejemplo, una amida, carbonato, éster, éter, enlace urea o uretano, siendo preferidos los enlaces éster. En una realización, cada grupo  $R^6$  incluye un enlace éster.

35 A modo de ejemplo, se puede formar un compuesto que contiene policíclico de Fórmula II haciendo reaccionar (a) una cantidad adecuada (por ejemplo, aproximadamente 2 moles) de un compuesto A que tiene un grupo hidroxilo fenol y un ácido carboxílico u otro grupo de hidrógeno activo con (b) una cantidad adecuada (por ejemplo, aproximadamente 1 mol) de un compuesto B difuncional o superior que tiene uno o más grupos policíclicos y dos o más grupos de hidrógeno activos capaces de reaccionar con el grupo de hidrógeno activo del compuesto A. Entre los ejemplos de compuestos A se incluyen ácido 4-hidroxifenilacético, ácido 4-hidroxibenzoico, y derivados o mezclas de los mismos. Entre los ejemplos de compuestos B preferentes se incluyen dioles que contienen policíclicos, tales como triclododecano dimetanol (TCDM); ácido y/o anhídrido náutico; un azúcar anhidro policíclico, tal como isosorbida, somannuro o isoyoduro; y derivados o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el grupo policíclico puede formarse después de la reacción de los Compuestos A y B. Por ejemplo, se puede usar una reacción de Diels-Alder (utilizando, por ejemplo, ciclopentadieno como reactivo) para incorporar un grupo bicíclico insaturado, tal como un grupo norborneno en el compuesto B, en cuyo caso el compuesto B en su forma sin reaccionar necesitaría incluir al menos un doble enlace carbono-carbono no aromático para participar en la reacción de Diels-Alder. Para una discusión adicional de materiales y técnicas adecuadas relacionadas con tales reacciones de Diels-Alder, véase, por ejemplo, la solicitud PCT n.º PCT/US2010/0030584 presentada e 9 de abril de 2010 y titulada "Polímero que tiene una funcionalidad cicloalifática insaturada y composiciones de recubrimiento formadas a partir del mismo" y la solicitud PCT n.º PCT/US2010/0030576 presentada e 9 de abril de 2010 y titulada "Composición de recubrimiento de poliéster." En algunas realizaciones, puede ser ventajoso que el polímero de poliéter incluya uno o más segmentos del esqueleto que contiene policíclico que tiene la estructura siguiente (Fórmula V):

60 
$$-Y-R^7-Y-; \quad (V)$$

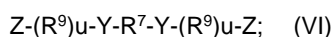
en la que:

65 • cada Y es independientemente un grupo policíclico;  
•  $R^7$  es un grupo conector orgánico divalente (normalmente un grupo conector hidrocarbilo sustituido o no sustituido)

- que puede incluir uno o más heteroátomos en la cadena); y
- los dos grupos policíclicos están, preferentemente, muy separados.

5 Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la inclusión de tales segmentos de esqueleto en el polímero de poliéter puede impartir una o más propiedades de recubrimiento beneficiosas para recubrimientos que incorporan el polímero. R<sup>7</sup> tiene, preferentemente, una longitud de cadena de 10 o menos átomos (más preferentemente una longitud de cadena de ≤ 5, ≤4, ≤3, ≤ 2 o 1 átomos) en la cadena del esqueleto que conecta los dos grupos X. En una realización, R<sup>7</sup> tiene la estructura -C(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>-, en la que cada R<sup>8</sup> es independientemente un hidrógeno, un halógeno, o un grupo orgánico (por ejemplo, un grupo metilo o un grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido que puede incluir uno o más heteroátomos), y en el que los dos grupos R<sup>8</sup> pueden ambos estar presentes en un grupo de anillo.

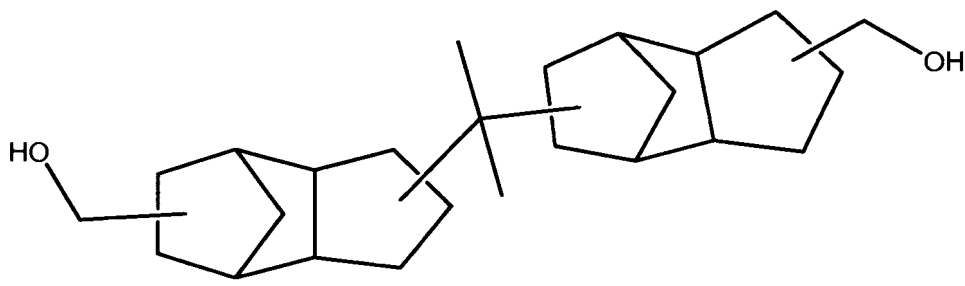
15 Los segmentos que tienen una estructura de fórmula V se pueden incorporar en un polímero de la presente invención usando cualquier compuesto adecuado. Por ejemplo, se puede usar un compuesto dímero difuncional de la siguiente Fórmula VI:



en la que:

- Y y R<sup>7</sup> son como se ha descrito anteriormente para la Fórmula V;
- cada u es independientemente 0 o 1;
- cada R<sup>9</sup>, si está presente, es independientemente un grupo orgánico divalente (más preferentemente un grupo hidrocarbonado C1-C10 sustituido o no sustituido que puede incluir uno o más heteroátomos); y
- cada Z es independientemente un grupo funcional reactivo, más preferentemente un grupo funcional capaz de reaccionar con un grupo funcional complementario para formar un enlace de crecimiento gradual, tal como, por ejemplo, una amida, carbonato, éter, éster, enlace urea o uretano. Los grupos hidroxilo y oxirano (por ejemplo, un grupo oxirano de un grupo éter glicidílico o éster glicidílico) son grupos funcionales reactivos preferentes.

30 Un ejemplo de un compuesto representativo de Fórmula VI se proporciona a continuación:



35 en el que los grupos conectores son un grupo 2,2 isopropilideno que puede unirse independientemente a cualquier átomo de carbono adecuado de los grupos triciclodecano. Pueden incluirse grupos funcionales oxirano en el compuesto de Fórmula VI anterior mediante, por ejemplo, haciendo reaccionar los grupos hidroxilo con epiclorhidrina.

40 En determinadas realizaciones preferentes, cada uno de Y y R<sup>7</sup> de las fórmulas V y VI se seleccionan independientemente de manera que la longitud unitaria de la estructura -Y-R<sup>7</sup>-Y- es similar a la de una unidad epoxi del esqueleto producida mediante bisfenol A (por ejemplo, dentro del 30 %, el 20 %, el 10 %, etc. de la longitud unitaria de bisfenol A).

45 Los polímeros de poliéter de la presente invención pueden aplicarse a un sustrato como parte de una composición de recubrimiento que incluye un vehículo líquido. El vehículo líquido puede ser agua, disolvente orgánico o mezclas de varios de tales vehículos líquidos. Entre los ejemplos de disolventes orgánicos se incluyen éteres de glicol, alcoholes, hidrocarburos aromáticos o alifáticos, ésteres dibásicos, cetonas, ésteres y similares, y mezclas de los mismos. Preferentemente, dichos vehículos líquidos se seleccionan para proporcionar una dispersión o solución del polímero de poliéter para una formulación adicional.

50 Está perfectamente dentro del alcance de la presente invención formular una composición de recubrimiento de envasado mediante la sustitución de un polímero de poliéter descrito en el presente documento para cualquier polímero epoxídico convencional presente en la composición de recubrimiento de envasado conocida en la técnica (incluyendo cualquiera de las desveladas en las publicaciones de patente mencionadas en el presente documento).

55 Por lo tanto, por ejemplo, el polímero de poliéter de la presente invención puede estar sustituido, por ejemplo, por ejemplo, por un polímero que contiene BPA/BADGE de un sistema de recubrimiento de látex epoxi/acrílico, por un

polímero que contiene BPA/BADGE de un sistema de recubrimiento epoxi a base de disolvente, etc.

Si se desea un sistema basado en agua, se pueden usar técnicas tales como las descritas en las patentes de Estados Unidos N.º 3.943.181; 4.076.676; 4.247.439; 4.283.428; 4.285.847; 4.413.015; 4.446.258; 4.476.262; 4.963.602; 5.296.525; 5.527.840; 5.830.952; 5.922.817; 6.034.157; 7.037.584; 7.189.787; y la solicitud de patente de Estados Unidos N.º 20100068433. Los sistemas de recubrimiento a base de agua de la presente invención pueden incluir, opcionalmente, uno o más disolventes orgánicos, que se seleccionarán normalmente de modo que sean miscibles en agua. El sistema de vehículo líquido de composiciones de recubrimiento a base de agua incluirá normalmente al menos un 50 % en peso de agua, más normalmente al menos un 75 % en peso de agua y, en algunas realizaciones, más del 90 % en peso o más del 95 % en peso de agua. Se puede usar cualquier medio adecuado para hacer que el polímero de poliéter de la presente invención sea miscible en agua. Por ejemplo, el polímero puede incluir una cantidad adecuada de grupos salinos, tales como grupos de sales iónicas o catiónicas para hacer que el polímero sea miscible en agua (o grupos capaces de formar tales grupos salinos). Los grupos de ácido o básico neutralizados son los grupos salinos preferentes.

Por lo tanto, en una realización, un polímero dispersable en agua de la presente invención puede estar formado a partir de polímeros preformados (por ejemplo, un polímero con funcionalidad oxirano que tiene al menos un segmento de Fórmula I y un polímero ácido funcional) en presencia de una amina terciaria.

En otra realización, un polímero dispersable en agua de la presente invención puede estar formado a partir de un polímero con funcionalidad oxirano que tiene al menos un segmento de Fórmula I que se hace reaccionar con monómeros etilénicamente insaturados para formar un polímero ácido funcional, que, después, puede neutralizarse, por ejemplo, con una amina terciaria. Por lo tanto, por ejemplo, en una realización, se puede formar un polímero dispersable en agua que tiene al menos un segmento de Fórmula I de acuerdo con las enseñanzas de polimerización acrílica de las patentes de Estados Unidos n.º 4.285.847 y/o 4.212.781. En otra realización, la polimerización acrílica puede conseguirse mediante la reacción de monómeros etilénicamente insaturados con insaturación presente en el polímero preferentemente conteniendo al menos un segmento de Fórmula I. Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N.º 4.517.322 y la solicitud de patente de Estados Unidos N.º 2005/0196629 de Bariatinsky, et al. para ejemplos de dichas técnicas.

Si se desea, se puede combinar un polímero ácido funcional con una amina, más preferentemente una amina terciaria, para neutralizarla al menos parcialmente antes de la reacción con el polímero con funcionalidad oxirano que tiene, preferentemente, al menos un segmento de Fórmula I.

Además de las composiciones de recubrimiento a base de agua, en la técnica se conocen composiciones de recubrimiento de envasado que contienen epoxi a base de disolvente. Véase, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 3.943.187 y 3.997.694, que desvelan composiciones de recubrimiento de envasado a base de disolvente que contienen epoxi. En una realización, la composición de recubrimiento de la presente invención es un sistema basado en un disolvente orgánico que incluye no más de una cantidad mínima de agua (por ejemplo, menos de aproximadamente 2 % en peso de agua).

En otra realización, se hace reaccionar un polímero que contiene, preferentemente, segmentos de fórmula I y que incluye segmentos e  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ , que derivan de un oxirano, con un anhídrido. Esto proporciona una funcionalidad ácida que, cuando se combina con una amina u otra base adecuada para neutralizar al menos parcialmente la funcionalidad ácida, es dispersable en agua.

La cantidad de polímero de poliéter incluida en las composiciones de recubrimiento de la presente invención puede variar ampliamente dependiendo de diversas consideraciones, tales como, por ejemplo, el método de aplicación, la presencia de otros materiales formadores de película, sea la composición de recubrimiento un sistema basado en agua o basado en disolvente, etc. Para las composiciones de recubrimiento a base de líquido, sin embargo, el polímero de poliéter de la presente invención constituirá normalmente al menos aproximadamente 10 % en peso, al menos aproximadamente 30 % en peso, o al menos aproximadamente 50 % en peso de la composición de recubrimiento, basado en el peso total de los sólidos de resina en la composición de recubrimiento. Para tales composiciones de recubrimiento a base de líquido, el polímero aglutinante de poliéter constituirá normalmente menos de aproximadamente 90 % en peso, menos de aproximadamente 80 % en peso o menos de aproximadamente 70 % en peso de la composición de recubrimiento, basado en el peso total de los sólidos de resina en la composición de recubrimiento.

Una composición de recubrimiento de la presente invención también puede incluir otros ingredientes opcionales que no afectan negativamente a la composición de recubrimiento o a una composición de recubrimiento curada resultante de la misma. Tales ingredientes opcionales se incluyen normalmente en una composición de recubrimiento para mejorar la estética de la composición; para facilitar la fabricación, el procesamiento, la manipulación y la aplicación de la composición; y para mejorar adicionalmente una propiedad funcional particular de una composición de recubrimiento o de una composición de recubrimiento curada resultante de la misma. Por ejemplo, la composición que incluye el polímero de poliéter de la presente invención puede incluir, opcionalmente, agentes reticulantes, cargas, catalizadores, lubricantes, pigmentos, tensioactivos, colorantes, tónicos, coalescentes,

expansores, agentes anticorrosión, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, agentes de dispersión, antioxidantes, materiales secuestrantes de oxígeno, promotores de adherencia, estabilizantes de la luz y mezclas de los mismos, según se requiera para proporcionar las propiedades de película deseadas. Cada ingrediente opcional se incluye, preferentemente, en una cantidad suficiente para servir al propósito pretendido, pero no en una cantidad tal que afecte negativamente a una composición de recubrimiento o a una composición de recubrimiento curada resultante de la misma.

Los polímeros de poliéter y las composiciones de recubrimiento de la presente invención están sustancialmente libres de BPA y BADGE móviles y unidos, y, más preferentemente, esencialmente libres de estos compuestos y, más preferentemente, completamente libres de estos compuestos.

Se ha descubierto que las composiciones de recubrimiento que utilizan las composiciones que contienen polímero mencionadas anteriormente pueden formularse utilizando uno o más agentes de curado opcionales (es decir, resinas de reticulación, en ocasiones denominadas "reticulantes"). La elección de un reticulante en particular depende normalmente del producto concreto que se esté formulando. Por ejemplo, algunas composiciones de recubrimiento están altamente coloreadas (por ejemplo, recubrimientos dorados). Estos recubrimientos pueden formularse, normalmente, usando reticulantes que tienden a tener ellos mismos un color amarillento. Por el contrario, los recubrimientos blancos se formulan generalmente usando reticulantes no amarillentos, o solo una pequeña cantidad de un reticulante amarillento.

Los agentes de curado preferentes están sustancialmente libres de BPA y BADGE móviles y, más preferentemente, completamente libres de BPA y BADGE unidos. Ejemplos adecuados de tales agentes de curado son resinas de curado reactivas con hidroxilo tales como fenoplásticas y aminoplásticas.

Las resinas fenoplásticas incluyen los productos de condensación de aldehídos con fenoles. Los aldehídos preferentes son formaldehído y acetaldehído. Pueden emplearse diversos fenoles, tales como fenol, cresol, p-fenilfenol, p-terc-butilfenol, p-terc-amilfenol, ciclopentilfenol y compuestos de Fórmula II.

Las resinas aminoplásticas son los productos de condensación de aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído con sustancias que contienen grupos amino o amido, tales como urea, melamina y benzoguanamina. Ejemplos de resinas de reticulación aminoplásticas adecuadas incluyen, sin limitación, resinas de benzoguanamina-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído eterificadas y resinas de urea-formaldehído.

Ejemplos de otros agentes de curado generalmente adecuados son isocianatos divalentes, trivalentes o polivalentes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos bloqueados o no bloqueados, tales como diisocianato de hexametileno, ciclohexil-1,4-diisocianato, y similares.

Otros ejemplos no limitantes de isocianatos bloqueados generalmente adecuados incluyen isómeros de diisocianato de isoforona, diisocianato de dicitclohexilmetano, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de fenileno, diisocianato de tetrametilxileno, diisocianato de xilileno y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se utilizan isocianatos bloqueados que tienen un Mn de al menos aproximadamente 300, más preferentemente al menos aproximadamente 650, e incluso más preferentemente de al menos aproximadamente 1.000.

En ciertas realizaciones se pueden usar isocianatos poliméricos bloqueados. Algunos ejemplos de isocianatos poliméricos bloqueados adecuados incluyen un biuret o isocianurato de un diisocianato, un "trímero" trifuncional, o una mezcla de los mismos. Ejemplos de isocianatos poliméricos bloqueados adecuados incluyen TRIXENE BI 7951, TRIXENE BI 7984, TRIXENE BI 7963, TRIXENE BI 7981 (los materiales TRIXENE están disponibles en Baxenden Chemicals, Ltd., Accrington, Lancashire, Inglaterra); DESMODUR BL 3175A, DESMODUR BL3272, DESMODUR BL3370, DESMODUR BL 3475, DESMODUR BL 4265, DESMODUR PL 340, DESMODUR VP LS 2078, DESMODUR VP LS 2117 y DESMODUR VP LS 2352 (los materiales DESMODUR están disponibles en Bayer Corp., Pittsburgh, PA, EE.UU.); o combinaciones de los mismos. Ejemplos de trímeros adecuados pueden incluir un producto de trimerización preparado a partir de un promedio de tres moléculas de diisocianato o un trímero preparado a partir de un promedio de tres moles de diisocianato (por ejemplo, HMDI) reaccionado con un mol de otro compuesto, tal como, por ejemplo, un triol (por ejemplo, trimetilolpropano).

El nivel de agente de curado (es decir, reticulante) requerido dependerá del tipo de agente de curado, del tiempo y temperatura de la cocción, del peso molecular del polímero de poliéter y de las propiedades de película deseadas. Si se usa, un reticulante está normalmente presente en una cantidad de hasta 50 % en peso, preferentemente hasta 30 % en peso y, más preferentemente, hasta 15 % en peso. Si se usa, el reticulante está preferentemente presente en una cantidad de al menos 0,1 % en peso, más preferentemente de al menos 1 % en peso e incluso más preferentemente de al menos 1,5 % en peso. Estos porcentajes en peso se basan en el peso total de los sólidos de resina en la composición de recubrimiento.

Una composición de recubrimiento de la presente invención también puede incluir otros polímeros opcionales que no



afectan negativamente a la composición de recubrimiento o a una composición de recubrimiento curada resultante de la misma. Tales polímeros opcionales se incluyen normalmente en una composición de recubrimiento como material de carga, aunque pueden incluirse como material reticulante o para proporcionar propiedades deseables. Uno o más polímeros opcionales (por ejemplo, polímeros de carga pueden incluirse en una cantidad suficiente para servir un propósito previsto, pero no en una cantidad tal que afecte negativamente a una composición de recubrimiento o a una composición de recubrimiento curada resultante de la misma.

Dichos materiales poliméricos adicionales pueden ser no reactivos y, por lo tanto, simplemente funcionan como cargas. Tales polímeros de carga no reactivos opcionales incluyen, por ejemplo, poliésteres, acrílicos, poliamidas, poliéteres y novalacs. Como alternativa, dichos materiales poliméricos o monómeros adicionales pueden ser reactivos con otros componentes de la composición (por ejemplo, un polímero ácido funcional). Si se desea, se pueden incorporar polímeros reactivos en las composiciones de la presente invención, para proporcionar funcionalidad adicional para diversos fines, incluyendo reticulación. Ejemplos de tales polímeros reactivos incluyen, por ejemplo, poliésteres funcionalizados, acrílicos, poliamidas y poliéteres. Los polímeros opcionales preferentes están sustancialmente libres de BPA y BADGE móviles y, más preferentemente, completamente libres de dichos compuestos.

Un ingrediente opcional preferente es un catalizador para aumentar la velocidad de curado. Ejemplos de catalizadores incluyen, pero no se limitan a, ácidos fuertes (por ejemplo, ácido dodecibencenosulfónico (DDBSA), disponible como CYCAT 600 de Cytec), ácido metanosulfónico (MSA), ácido p-toluenosulfónico (pTSA), ácido dinonilnaftaleno disulfónico (DNNDSA) y ácido trifílico); compuestos de amonio cuaternario; compuestos de fósforo; y compuestos de estaño, titanio y cinc; y mezclas de los mismos. Ejemplos específicos incluyen, pero no se limitan a, un haluro de tetraalquilamonio, un yoduro o acetato de tetraalquilo o tetraarilfosfonio, octoato de estaño, octoato de cinc, trifenilfosfina y catalizadores similares conocidos por los expertos en la técnica. Si se usa, un catalizador está presente, preferentemente, en una cantidad de al menos 0,01 % en peso y, más preferentemente, al menos 0,1 % en peso, basado en el peso de material no volátil en la composición de recubrimiento. Si se usa, un catalizador está presente, preferentemente, en una cantidad de no más de 3 % en peso y, más preferentemente, de no más de 1 % en peso, basado en el peso de material no volátil en la composición de recubrimiento.

Otro ingrediente opcional útil es un lubricante (por ejemplo, una cera), que facilita la fabricación de artículos metálicos fabricados (por ejemplo, tapas y extremos de latas para alimentos o bebidas) impartiendo lubricidad a las láminas de sustrato metálico recubierto. Ejemplos no limitantes de lubricantes adecuados incluyen, por ejemplo, ceras naturales tales como cera de carnauba o cera de lanolina, politetrafluoroetano (PTFE) y lubricantes de tipo polietileno. Si se usa, un lubricante está presente, preferentemente, en la composición de recubrimiento en una cantidad de al menos 0,1 % en peso y, preferentemente, de no más de 2 % en peso y, más preferentemente, no más de 1 % en peso, basado en el total peso de material no volátil en la composición de recubrimiento.

Otro ingrediente opcional útil es un pigmento, tales como dióxido de titanio. Si se usa, un pigmento está preferentemente presente en la composición de recubrimiento en una cantidad no mayor que 70 % en peso, más preferentemente no mayor que 50 % en peso e incluso más preferentemente no mayor que 40 % en peso, según el peso total de los sólidos en la composición de recubrimiento.

Opcionalmente se pueden añadir tensioactivos a la composición de recubrimiento para ayudar en el flujo y humidificación del sustrato. Ejemplos de tensioactivos incluyen, pero no se limitan a, poliéteres y sales de nonilfenol y tensioactivos similares conocidos por los expertos en la técnica. Si se usa, un tensioactivo está presente, preferentemente, en una cantidad de al menos 0,01 % en peso y, más preferentemente, al menos 0,1 % en peso, basado en el peso de sólidos de resina. Si se usa, un tensioactivo está presente, preferentemente, en una cantidad de no más de 10 % en peso y, más preferentemente, de no más de 5 % en peso, basado en el peso de sólidos de resina.

La composición de recubrimiento de la presente invención puede estar presente como una capa de un sistema de recubrimiento monocapa o una o más capas de un sistema de recubrimiento de múltiples capas. La composición de recubrimiento se puede usar como una capa de imprimación, una capa intermedia, una capa superior o una combinación de las mismas. El espesor del recubrimiento de una capa concreta y del sistema de recubrimiento global variará dependiendo del material de recubrimiento utilizado, del sustrato, del método de aplicación del recubrimiento y del uso final del artículo recubierto. Los sistemas de recubrimiento en bobina monocapa o de múltiples capas que incluyen una o más capas formadas a partir de una composición de recubrimiento de la presente invención pueden tener cualquier espesor de recubrimiento global adecuado, pero tendrán normalmente un espesor de recubrimiento seco promedio total de aproximadamente 2 a aproximadamente 60 micrómetros y más normalmente de aproximadamente 3 a aproximadamente 12 micrómetros.

La composición de recubrimiento de la presente invención se puede aplicar a un sustrato ya sea antes o después de que el sustrato se forme en un artículo tal como, por ejemplo, un recipiente para alimentos o bebidas o una parte de los mismos. En una realización, se proporciona un método que incluye: aplicar una composición de recubrimiento descrita en el presente documento a un sustrato metálico (por ejemplo, aplicar la composición al sustrato metálico en forma de una bobina o lámina plana), endurecer la composición y dar forma (por ejemplo, a través de estampación)

al sustrato de una lata de envasado o una parte de la misma (por ejemplo, una lata para alimentos o bebidas o una parte de la misma). Por ejemplo, los extremos de lata para bebida remachada que tienen un recubrimiento curado de la presente invención sobre una superficie de la misma pueden formarse en tal proceso.

5 Después de aplicar la composición de recubrimiento sobre un sustrato, la composición se puede curar usando diversos procedimientos, incluyendo, por ejemplo, cocción en horno por métodos convencionales o conveccionales, o cualquier otro método que proporcione una temperatura elevada adecuada para curar el recubrimiento. El proceso de curado se puede realizar en etapas pequeñas o combinadas. Por ejemplo, los sustratos se pueden secar a temperatura ambiente para dejar las composiciones de recubrimiento en un estado en gran parte no reticulado. Los  
10 sustratos recubiertos se pueden calentar después para curar completamente las composiciones. En determinados casos, las composiciones de recubrimiento de la presente invención se pueden secar y curar en una etapa.

Las condiciones de curado variarán dependiendo del método de aplicación y del uso final previsto. El proceso de curado se puede llevar a cabo a cualquier temperatura adecuada, incluyendo, por ejemplo, temperaturas de horno  
15 en el intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 300 °C y, más normalmente, de aproximadamente 177 °C a aproximadamente 250 °C. Si la bobina metálica es el sustrato que se va a recubrir, puede llevarse a cabo el curado de la composición de recubrimiento aplicada, por ejemplo, calentando el sustrato metálico recubierto durante un período de tiempo adecuado hasta una temperatura de metal máxima ("PMT") preferentemente mayor que aproximadamente 177 °C (350 °F). Más preferiblemente, la bobina metálica recubierta se calienta durante un periodo  
20 de tiempo adecuado (por ejemplo, de aproximadamente 5 a 900 segundos) a una PMT de al menos aproximadamente 218 °C (425 °F).

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención son particularmente útiles para recubrir sustratos metálicos. Las composiciones de recubrimiento pueden usarse para recubrir artículos de envasado, tales como un  
25 recipiente para alimentos o bebidas, o una parte del mismo. En realizaciones preferentes, el recipiente es una lata para alimentos o bebidas y la superficie del recipiente es la superficie de un sustrato metálico. El polímero puede aplicarse a un sustrato metálico antes o después de que el sustrato se forme en una lata (por ejemplo, lata de dos piezas, lata de tres piezas) o partes de la misma, ya sea un extremo de lata o un cuerpo de lata. Los polímeros preferentes de la presente invención son adecuados para su uso en situaciones de contacto con alimentos y pueden usarse en el interior de tales latas. Las composiciones de recubrimiento son particularmente útiles en el interior de  
30 extremos o cuerpos de lata de dos o tres piezas.

Las composiciones de recubrimiento pueden ser adecuadas para recubrimiento por pulverización, recubrimiento en bobina, recubrimiento por lavado, recubrimiento por lámina y recubrimiento con costura lateral (por ejemplo, recubrimiento con costura lateral de una lata para alimentos). A continuación se proporciona una discusión adicional de tales métodos de aplicación. Se contempla que las composiciones de recubrimiento de la presente invención se pueden usar adecuadamente en cada uno de estos métodos de aplicación que se tratan más adelante, incluyendo los usos finales asociados con las mismas.

40 El recubrimiento por pulverización incluye la introducción de la composición recubierta en el interior de un recipiente de envasado preformado. Los recipientes de envasado preformados típicos adecuados para el recubrimiento por pulverización incluyen latas para alimentos, recipientes de cerveza y bebidas, y similares. La pulverización utiliza, preferentemente, una boquilla de pulverización capaz de recubrir de forma uniforme el interior del recipiente de envasado preformado. El recipiente preformado pulverizado se somete a continuación a calor para eliminar cualquier  
45 vehículo residual (por ejemplo, agua o disolventes) y endurecer el recubrimiento.

Un recubrimiento en bobina se describe como el recubrimiento de una bobina continua compuesta por un metal (por ejemplo, acero o aluminio). Una vez recubierta, la bobina de recubrimiento se somete a un corto ciclo de curado térmico, ultravioleta y/o electromagnético, para endurecer (por ejemplo, secar y curar) el recubrimiento. Los  
50 recubrimientos de bobina proporcionan sustratos metálicos recubiertos (por ejemplo, de acero y/o aluminio) que se pueden fabricar como artículos formados, tales como latas para alimentos embutidas de dos piezas, latas para alimentos de tres piezas, extremos de latas para alimentos y latas embutidas y planchadas, extremos de latas para bebidas y similares.

55 Un recubrimiento de lavado se describe comercialmente como el recubrimiento del exterior de las latas embutidas y planchadas de dos piezas ("D & I") con una capa delgada de recubrimiento protector. El exterior de estas latas D & I se "recubren por lavado" pasando las latas D & I de dos piezas preformadas bajo una cortina de una composición de recubrimiento. Las latas están invertidas, es decir, el extremo abierto de la lata está en la posición "hacia abajo" cuando pasa a través de la cortina. Esta cortina de composición de recubrimiento adquiere un aspecto de "tipo cascada". Una vez que estas latas pasan bajo esta cortina de la composición de recubrimiento, el material de recubrimiento líquido recubre eficazmente el exterior de cada lata. El exceso de recubrimiento se elimina mediante el uso de un "cuchillo flotante". Una vez que se aplica la cantidad deseada de recubrimiento al exterior de cada lata, se hace pasar cada lata a través de un horno de curado térmico, ultravioleta y/o electromagnético para endurecer (por ejemplo, secar y curar) el recubrimiento. El tiempo de residencia de la lata recubierta dentro de los confines del  
60 horno de curado es normalmente de 1 minuto a 5 minutos. La temperatura de curado dentro de este horno oscilará normalmente de 150 °C a 220 °C.

Se describe un recubrimiento con lámina como el recubrimiento de piezas separadas de diversos materiales (por ejemplo, acero o aluminio) que se han cortado previamente en "láminas" cuadradas o rectangulares. "Las dimensiones típicas de estas láminas son de aproximadamente un metro cuadrado. Una vez recubierta, se somete a curado a cada lámina. Una vez endurecidas (por ejemplo, secadas y curadas), las láminas del sustrato recubierto se recogen y se preparan para su posterior fabricación. Los recubrimientos con lámina proporcionan un sustrato metálico recubierto (por ejemplo, de acero y/o aluminio) que se puede fabricar con éxito como artículos formados, tales como latas para alimentos embutidas de dos piezas, latas para alimentos de tres piezas, extremos de latas para alimentos, latas embutidas y planchadas, extremos de latas para bebidas (incluyendo, por ejemplo, extremos de latas para bebidas remachadas que tienen un remache para fijar una lengüeta a la misma), y similares.

Un recubrimiento de costura lateral se describe como la aplicación por pulverización de un recubrimiento líquido sobre el área soldada de latas formadas de alimentos de tres piezas. Cuando se están preparando latas para alimentos de tres piezas, se forma una pieza rectangular de sustrato recubierto en un cilindro. La formación del cilindro se hace permanente debido a la soldadura de cada lado del rectángulo mediante soldadura térmica. Una vez soldadas, cada lata requiere normalmente una capa de recubrimiento, que protege la "soldadura" expuesta frente a la corrosión posterior o a otros efectos al producto alimenticio contenido. Los recubrimientos que funcionan en este papel se denominan "bandas de costura lateral." Las bandas de costura laterales típicas se aplican por pulverización y se curan rápidamente a través del calor residual de la operación de soldadura además de un pequeño horno térmico, ultravioleta y/o electromagnético.

También se contemplan otros métodos comerciales de aplicación y curado de recubrimientos, por ejemplo, recubrimiento por electrodeposición, recubrimiento por extrusión, laminación, recubrimiento en polvo y similares.

En una realización, la composición de recubrimiento de la presente invención es una composición basada en un disolvente orgánico que tiene, preferentemente, al menos 20 % en peso de componentes no volátiles (es decir, "sólidos") y, más preferentemente, al menos 25 % en peso de componentes no volátiles. En una realización, la composición de recubrimiento es una composición basada en disolvente orgánico que tiene, preferentemente, no más de 40 % en peso de componentes no volátiles (es decir, "sólidos") y, más preferentemente, no más de 35 % en peso de componentes no volátiles. En dichas realizaciones, los componentes formadores de película no volátiles incluyen, preferentemente, al menos 50 % en peso del polímero de poliéter de la presente invención, más preferentemente al menos 55 % en peso del polímero e incluso más preferentemente al menos 60 % en peso del polímero. En dichas realizaciones, los componentes formadores de película no volátiles incluyen, preferentemente, no más de 95 % en peso del polímero de poliéter de la presente invención y, más preferentemente, no más de 85 % en peso del polímero.

En una realización, la composición de recubrimiento es una composición a base de agua que tiene, preferentemente, al menos 15 % en peso de componentes no volátiles (es decir, sólidos). En una realización, la composición de recubrimiento es una composición a base de agua que tiene, preferentemente, no más de 50 % en peso de componentes no volátiles (es decir, "sólidos") y, más preferentemente, no más de 40 % en peso de componentes no volátiles. En dichas realizaciones, los componentes formadores de película no volátiles incluyen, preferentemente, al menos 25 % en peso del polímero de poliéter de la presente invención, más preferentemente al menos 30 % en peso del polímero y, más preferentemente, al menos 40 % del polímero. En dichas realizaciones, los componentes formadores de película no volátiles incluyen, preferentemente, no más de 60 % en peso del polímero de poliéter de la presente invención y, más preferentemente, no más de 70 % en peso del polímero.

En determinadas realizaciones preferentes, la composición de recubrimiento de la presente invención es capaz de presentar una o más (y en algunas realizaciones todas) de las siguientes propiedades de recubrimiento: resistencia al velado, resistencia a la corrosión, resistencia a las manchas y/o adherencia al sustrato metálico de al menos 8, más preferentemente al menos 9 y, óptimamente, 10 (siendo 10 perfecto), cuando se somete al ensayo descrito más adelante en la sección de Ejemplos usando ácido acético al 3 % en peso en agua desionizada en lugar del "Producto alimentario agresivo".

En el presente documento también se describen las siguientes realizaciones:

1. Una composición de recubrimiento que incluye:

una cantidad formadora de película de un polímero de poliéter que tiene un esqueleto que incluye un grupo policíclico (y, más preferentemente, una pluralidad de tales grupos);  
un reticulante opcional; y  
un líquido portador opcional.

2. La composición de recubrimiento de la realización 1, en la que la composición de recubrimiento está al menos sustancialmente libre de BPA y BADGE.

3. La composición de recubrimiento de la realización 1 o 2, en la que el polímero de poliéter incluye uno o más grupos hidroxilo colgantes unidos a los átomos de carbono del esqueleto.

4. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 1-3, en la que el esqueleto incluye segmentos de  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ .
5. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 1-4, en la que los grupos arilo o heteroarilo constituyen al menos 20 por ciento en peso del polímero de poliéter, basado en el peso total de grupos arilo y heteroarilo presentes en el polímero con relación al peso del polímero.
6. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 1-5, en la que el esqueleto incluye una pluralidad de enlaces éster.
7. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 1-6, en la que el polímero de poliéter incluye uno o más de los siguientes segmentos de Fórmula I:  
 $-\text{O}-\text{Ar}-(\text{R}_n-\text{Ar})_n-\text{O}-$ , en la que:
- 15 cada Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo (más preferentemente grupo fenileno divalente), cada n es independientemente 0 o 1, R, si está presente, es un grupo orgánico divalente, y los dos átomos de oxígeno son cada uno oxígeno de éter.
8. La composición de recubrimiento de la realización 7, en la que cada n es 1 y R incluye uno o más grupos policíclicos.
9. La composición de recubrimiento de las realizaciones 7 u 8, en la que R incluye al menos un enlace éster.
10. La composición de recubrimiento de la realización 9, en la que R incluye un segmento que tiene la estructura de la Fórmula III siguiente:
- $$-\text{R}^5-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}^4-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^5-$$
- 30 en la que:
- $\text{R}^5$  es un grupo orgánico divalente que incluye un grupo policíclico; cada  $\text{R}^4$  es un grupo orgánico divalente; y cada t es 0 o 1.
11. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 1-10, en la que el polímero de poliéter tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_v$ ) de al menos aproximadamente 30 °C, más preferentemente de aproximadamente 50 °C e incluso más preferentemente al menos aproximadamente 70 °C, incluso más preferentemente de aproximadamente 80 °C a 110 °C.
12. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 1-11, en la que la composición de recubrimiento incluye el vehículo líquido y el polímero de poliéter tiene un peso molecular promedio en número de al menos 2.000.
13. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 1-12, en la que el polímero de poliéter es un producto de la reacción de ingredientes que incluyen un poliepóxido y un fenol polihídrico, más preferentemente un diepóxido y un fenol dihidrico.
14. La composición de recubrimiento de la realización 13, en la que uno o ambos del poliepóxido y el fenol polihídrico incluyen un grupo policíclico.
15. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 1-14, en la que el grupo policíclico incluye un grupo triciclodecano.
16. La composición de recubrimiento de la realización 13, en la que uno o ambos del poliepóxido o fenol polihídrico derivan de isosorbida.
17. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 1-16, en la que la composición de recubrimiento es un sistema basado en agua.
18. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 1-17, en la que la composición de recubrimiento es un sistema basado en disolvente.
19. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 1-18, en la que la composición de recubrimiento es adecuada para su uso como recubrimiento para contacto con alimentos.

20. Un artículo que tiene la composición de recubrimiento de una cualquiera de las realizaciones 1-19 aplicada a al menos una parte de una superficie del mismo.

5 21. El artículo de la reivindicación 20, en el que el artículo es un recipiente metálico para alimentos o bebidas o una parte del mismo.

22. Un método, que incluye:

10 proporcionar un sustrato metálico;  
proporcionar una composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 1-19; y  
aplicar la composición de recubrimiento sobre al menos una parte de una superficie principal del sustrato antes o después de dar forma al sustrato de un recipiente para alimentos o bebidas o una parte del mismo.

15 23. Una composición de recubrimiento que incluye:

un polímero de poliéter (preferentemente en una cantidad formadora de película) que tiene:

uno o más segmentos de la Fórmula I siguiente:

20 
$$-O-Ar-(R_n-Ar)_n-O-$$

en la que:

25 cada Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo (más preferentemente grupo fenileno divalente),  
cada n es independientemente 0 o 1,  
R, si está presente, es un grupo orgánico divalente, y  
los dos átomos de oxígeno son cada uno oxígeno de éter; y preferentemente que tiene una  
30 temperatura de transición vítrea (Tv) de al menos 30 °C, más preferentemente de al menos 50°C e incluso más preferentemente de al menos 70°C; en la que la composición de recubrimiento está al menos sustancialmente libre de BPA o BADGE.

24. La composición de recubrimiento de la realización 23, en la que R, si está presente, no es  $-C(CH_3)_2-$ .

35 25. La composición de recubrimiento de las realizaciones 23 o 24, en la que el polímero de poliéter tiene una Tv de 70 a 150 °C.

26. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-25, en la que el polímero de poliéter tiene una Tv de 80 a 110 °C.

40 27. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-26, en la que el polímero de poliéter incluye uno o más grupos hidroxilo colgantes unidos a los átomos de carbono del esqueleto.

45 28. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-27, en la que el esqueleto del polímero de poliéter incluye segmentos de  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ .

29. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-28, en la que los grupos arilo o heteroarilo constituyen al menos 20 % en peso del polímero de poliéter, basado en el peso total de grupos arilo y heteroarilo presentes en el polímero con relación al peso del polímero.

50 30. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-29, en la que el polímero de poliéter es un producto de la reacción de ingredientes que incluyen un poliepóxido y un fenol polihídrico, más preferentemente un diepóxido y un fenol dihídrico.

55 31. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-30, en la que cada uno del poliepóxido y el fenol polihídrico incluyen independientemente un grupo arilo o heteroarilo.

60 32. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-31, en la que uno o más del poliepóxido o fenol polihídrico se seleccionan de: 1,1-di(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-di (4-hidroxi-3-metilfenil)-ciclohexano, 1,1-di(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)-ciclohexano, una mezcla de los mismos, el éter diglicidílico de cualquiera de estos o combinaciones de los mismos.

65 33. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-32, en la que uno o más del poliepóxido o fenol polihídrico se seleccionan de: 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, el éter diglicidílico de 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5 trimetilciclohexano o combinaciones de los mismos.

33.5. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-33, en la que el polímero de poliéter tiene un peso molecular promedio en número de al menos 2.000.

5 34. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-33,5, en la que n es 1 y R incluye un átomo de carbono cuaternario en un segmento del esqueleto de R que conecta los dos grupos Ar representados en la Fórmula I.

10 35. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-34, en la que R incluye al menos un grupo cíclico.

36. La composición de recubrimiento de la realización 35, en la que el grupo cíclico es un grupo alicíclico colgante o del esqueleto.

15 37. La composición de recubrimiento de las realizaciones 35 o 36, en la que el grupo cíclico incluye un anillo de carbono de seis miembros (por ejemplo, un grupo cíclico  $-C_6(R^2)_q-$  en el que: (i) q es de 2 a 10, más normalmente de 6-10, incluso más normalmente de 8-10 e incluso más normalmente 10, y (ii) cada  $R^2$  es, independientemente, hidrógeno, un halógeno o un grupo orgánico y dos grupos  $R^2$  pueden unirse para formar un anillo.

20 38. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 35-37, en la que el grupo cíclico es un grupo ciclohexano divalente sustituido o no sustituido.

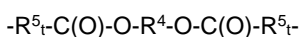
25 39. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 35-38, en la que el grupo cíclico incluye un átomo de carbono cuaternario presente en una cadena del esqueleto de R que conecta los dos grupos Ar de Fórmula I.

40 40. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 35-39, en la que R de Fórmula I no incluye ningún enlace éster en una cadena del esqueleto de R que conecta los dos grupos Ar.

30 41. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-40, en la que el polímero de poliéter incluye una pluralidad de enlaces éster.

42. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-39 y 41, en la que n es 1 y R incluye al menos un enlace éster.

35 43. La composición de recubrimiento de la realización 42, en la que R comprende un segmento que tiene la estructura de la Fórmula III siguiente:



40 en la que:

R<sup>4</sup> es un grupo orgánico divalente;  
 cada R<sup>5</sup> es un grupo orgánico divalente; y  
 cada t es 0 o 1.

45 44. La composición de recubrimiento de la realización 43, en la que R<sup>4</sup> incluye al menos un grupo arilo o heteroarilo divalente.

50 45. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-40, en la que el polímero de poliéter está libre d enlaces éster.

46. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-45, en la que la composición de recubrimiento es un sistema basado en agua.

55 47. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-45, en la que la composición de recubrimiento es un sistema basado en disolvente.

48. La composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-47, en la que la composición de recubrimiento es adecuada para su uso como recubrimiento para contacto con alimentos.

60 49. Un artículo que incluye un sustrato metálico de un recipiente para alimentos o bebidas, o una parte del mismo, y una composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-48 aplicada sobre al menos una parte de una superficie principal del sustrato metálico.

50. Un método, que comprende:

proporcionar un sustrato metálico;  
 proporcionar una composición de recubrimiento de cualquiera de las realizaciones 23-48; y  
 aplicar la composición de recubrimiento sobre al menos una parte de una superficie principal del sustrato antes o después de dar forma al sustrato de un recipiente para alimentos o bebidas o una parte del mismo.

51. El método de la realización 50, que además comprende:

dar forma al sustrato metálico que tiene la composición de recubrimiento aplicada sobre el mismo de un recipiente para alimentos o bebidas o una parte del mismo.

52. El método de la realización 50, en el que el sustrato metálico incluye una parte de un recipiente para alimentos o bebidas preformado.

53. El método de cualquiera de las realizaciones 50-52, en el que la superficie principal incluye una superficie de contacto con los alimentos.

54. La composición de recubrimiento, el método o artículo de cualquiera de las realizaciones 1-53, en la que el polímero de poliéter incluye al menos: 1 % en peso, 5 % en peso, 10 % en peso, 20 % en peso, 30 % en peso o 50 % en peso de los segmentos de fórmula I.

Las realizaciones de la presente invención se resumen en los siguientes puntos:

1. Un artículo que comprende:

un sustrato metálico de un recipiente para alimentos o bebidas o una parte del mismo; y  
 un recubrimiento aplicado sobre al menos una parte de una superficie principal del sustrato metálico,

en el que el recubrimiento comprende:

una cantidad formadora de película de un polímero de poliéter que tiene:

uno o más segmentos de la fórmula I siguiente:  $-O-Ar-(R_n-Ar)_n-O-$ ,

en la que:

cada Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo,

cada n es independientemente 0 o 1,

R, si está presente, es un grupo orgánico divalente, y

los dos átomos de oxígeno son cada uno oxígeno de éter; y

y una temperatura de transición vítrea ( $T_v$ ) de al menos 70 °C; y

en el que la composición de recubrimiento está al menos sustancialmente libre de bisfenol A y el éter diglicidílico de bisfenol A.

2. El artículo del punto 1, en el que el polímero de poliéter tiene una  $T_v$  de 70 a 150 °C.

3. El artículo del punto 1, en el que el polímero de poliéter tiene una  $T_v$  de 80 a 110 °C.

4. El artículo del punto 1, en el que el polímero de poliéter incluye uno o más grupos hidroxilo colgantes unidos a los átomos de carbono del esqueleto.

5. El artículo del punto 4, en la que el esqueleto incluye segmentos de  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ .

6. El artículo del punto 1, en el que los grupos arilo o heteroarilo constituyen al menos 20 por ciento en peso del polímero de poliéter, basado en el peso total de los grupos arilo y heteroarilo presentes en el polímero con relación al peso del polímero.

7. El artículo del punto 1, en el que el polímero de poliéter es un producto de la reacción de ingredientes que incluyen un poliepóxido y un fenol polihídrico.

8. El artículo del punto 7, en el que cada uno del poliepóxido y el fenol polihídrico incluyen independientemente un grupo arilo o heteroarilo.

9. El artículo del punto 7, en el que uno o más del poliepóxido o fenol polihídrico se seleccionan de: 1,1-di(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-di (4-hidroxi-3-metilfenil)-ciclohexano, 1,1-di(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)-ciclohexano o el éter diglicídilico de cualquiera de estos.

5 10. El artículo del punto 7, en el que uno o más del poliepóxido o fenol polihídrico se seleccionan de: 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano o el éter diglicídilico de 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano.

11. El artículo del punto 1, en el que el polímero de poliéter tiene un peso molecular promedio en número de al menos 2.000.

10 12. El artículo del punto 1, en el que R, si está presente, es un grupo divalente distinto de  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ .

13. El artículo del punto 1, en el que n es 1 y R incluye un átomo de carbono cuaternario en un segmento del esqueleto que conecta los dos grupos Ar.

15 14. El artículo del punto 13, en el que R incluye al menos un grupo cíclico.

15. El artículo del punto 14, en el que: (i) R está libre de enlaces éster y (ii) el al menos un grupo cíclico es un grupo alicíclico divalente.

20 16. El artículo del punto 1, en el que n es 1 y R incluye al menos un enlace éster.

17. El artículo del punto 16, en el que R comprende un segmento de la fórmula siguiente:



en la que:

30  $\text{R}^4$  es un grupo orgánico divalente;  
cada  $\text{R}^5$  es un grupo orgánico divalente; y  
cada t es 0 o 1.

18. El artículo del punto 1, en el que el polímero de poliéter está libre de enlaces éster.

35 19. El artículo del punto 1, en el que la composición de recubrimiento incluye un vehículo líquido y comprende un sistema basado en agua.

20. El artículo del punto 1, en el que la composición de recubrimiento incluye un vehículo líquido y comprende un sistema basado en disolvente orgánico.

40 21. El artículo del punto 1, en el que la composición de recubrimiento es un recubrimiento para contacto con alimentos.

45 22. Un método, que comprende:

proporcionar un sustrato metálico;  
proporcionar una composición de recubrimiento, que comprende:

50 un polímero de poliéter que tiene:

uno o más segmentos de la fórmula I siguiente:  $-\text{O}-\text{Ar}- (\text{R}_n-\text{Ar})_n-\text{O}-$ ,

en la que:

55 cada Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo,  
cada n es independientemente 0 o 1,  
R, si está presente, es un grupo orgánico divalente, y  
los dos átomos de oxígeno son cada uno oxígeno de éter; y

60 y una temperatura de transición vítrea ( $T_v$ ) de al menos 70 °C; y

en el que la composición de recubrimiento está al menos sustancialmente libre de bisfenol A y el éter diglicídilico de bisfenol A; y

65 aplicar la composición de recubrimiento sobre al menos una parte de una superficie principal del sustrato antes o después de dar forma al sustrato de un recipiente para alimentos o bebidas o una parte del mismo.



23. El método del punto 22, que además comprende:

dar forma al sustrato metálico que tiene la composición de recubrimiento aplicada sobre el mismo de un recipiente para alimentos o bebidas o una parte del mismo.

24. El método del punto 22, en el que el sustrato metálico comprende una parte de un recipiente para alimentos o bebidas preformado.

En el presente documento también se describe una

composición de recubrimiento, que comprende:

una cantidad formadora de película de un polímero de poliéter que tiene:

uno o más segmentos de la fórmula I siguiente:  $-O-Ar-(R_n-Ar)_n-O-$ ,

en la que:

cada Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo,

cada n es independientemente 0 o 1,

R, si está presente, es un grupo orgánico divalente, y

los dos átomos de oxígeno son cada uno oxígeno de éter; y

y una temperatura de transición vítrea ( $T_v$ ) de al menos 70 °C; y

un vehículo líquido;

en el que la composición de recubrimiento está al menos sustancialmente libre de bisfenol A y el éter diglicidílico de bisfenol A.

## MÉTODOS DE ENSAYO

A menos que se indique lo contrario, Se utilizaron los siguientes métodos de ensayo en los Ejemplos que siguen.

### Calorimetría diferencial de barrido

Se prepararon muestras para la prueba de calorimetría diferencial de barrido ("DSC") aplicando primero la composición de resina líquida sobre paneles de lámina de aluminio. A continuación, se cocieron los paneles en un horno eléctrico Fisher Isotemp durante 20 minutos a 149 °C (300 °F) para eliminar los materiales volátiles. Después de enfriar a temperatura ambiente, se rasparon las muestras de los paneles, se pesaron en bandejas de muestra estándar y se analizaron usando el método estándar de calor-frío-calor de DSC. Las muestras se equilibraron a -60 °C, a continuación se calentaron a 20 °C por minuto hasta 200 °C, se enfriaron a -60 °C y, después, se calentaron de nuevo a 20 °C por minuto hasta 200 °C. Las transiciones vítreas se calcularon a partir del termograma del último ciclo de calor. La transición vítrea se midió en el punto de inflexión de la transición.

### Adherencia

Los ensayos de adherencia se realizan para determinar si el recubrimiento se adhiere al sustrato recubierto. El ensayo de adherencia se realizó de acuerdo con la norma ASTM D 3359-Método de Ensayo B, utilizando cinta SCOTCH 610 (disponible de 3M Company of Saint Paul, Minnesota). La adherencia se clasifica generalmente en una escala de 0-10, en la que una puntuación de "10" indica que no hay fallo de adherencia, una puntuación de "9" indica que el 90 % del recubrimiento permanece adherido, una puntuación de "8" indica que el 80 % del recubrimiento permanece adherido, y así sucesivamente. Normalmente se desean valores de adherencia de 10 para recubrimientos comercialmente viables.

### Resistencia al velado

La resistencia al velado mide la capacidad de un recubrimiento para resistir el ataque de diversas soluciones. Normalmente, el velado se mide mediante la cantidad de agua absorbida en una película recubierta. Cuando la película absorbe agua, generalmente se vuelve turbia o se ve blanca. Por lo general, el velado se mide visualmente usando una escala de 0-10, en la que una puntuación de "10" indica que no hay velado y una puntuación de "0" indica un blanqueamiento completo de la película. Normalmente se desean puntuaciones de velado de al menos 7 para recubrimientos comercialmente viables y, óptimamente, de 9 o mayor.

### Resistencia a la corrosión

La resistencia a la corrosión es una medida de la capacidad de un recubrimiento para resistir un ambiente corrosivo/ácido. Generalmente se mide en una escala de 0-10. Un "0" indica que el recubrimiento está

completamente corroído, observado por la formación de burbujas o la formación de ampollas de la película en todas las áreas. Un "10" indica que el recubrimiento no ha cambiado desde antes de ser sometido al medio corrosivo.

#### Resistencia a las manchas

5 La resistencia a las manchas es una medida de la capacidad de un recubrimiento para resistir la tinción mediante un medio. Generalmente se mide en una escala de 0-10. Un "0" indica que el recubrimiento está completamente manchado, observándose un cambio de color completo de la película en todas las áreas. Un "10" indica que la coloración del recubrimiento no ha cambiado desde antes de ser sometido al ambiente de manchas.

#### 10 Ensayo de resistencia a disolventes

15 El grado de "curado" o reticulación de un recubrimiento se mide como una resistencia a disolventes, tales como metilacetona (MEK) o alcohol isopropílico (IPA). Este ensayo se realiza como se describe en la norma ASTM D5402-93. Se indica el número de frotaciones dobles (es decir, un movimiento de vaivén). Preferentemente, la resistencia al disolvente MEK es de al menos 30 frotaciones dobles.

#### Ejemplos

20 Los ejemplos siguientes se ofrecen para ayudar a entender la presente invención y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se expresan en peso.

#### 25 Lista de materias primas e Ingredientes

En la tabla siguiente se enumeran algunas de las materias primas e ingredientes utilizados en los siguientes ejemplos. Pueden sustituirse materiales o suministradores alternativos como aprecia un experto en la técnica.

Materia prima	Suministrador	Localización
PHENODUR PR 612 reticulante fenólico	Cytec	Smyrna, Georgia
ERISYS GE-22 éter diglicídico de ciclohexano dimetanol	CVC Thermoset Specialties	Moorestown, NJ
1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano	Honshu Chemical	Tokio, Japón
CATALYST 1201 catalizador de la polimerización	Shell	Houston, Texas
1,1-di(4-hidroxifenil)-ciclohexano	Honshu Chemical	Tokio, Japón
RDGE éter diglicídico de resorcinol	CVC Thermoset Specialties	Moorestown, NJ
EPON 828 éter diglicídico de bisfenol A	Hexion	Houston, Texas
Bisfenol A	Dow Chemical	Midland, IF

#### 30 Ejemplo 1: Polímeros de poliéter

##### Ciclo 1:

35 A un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, un condensador refrigerado con agua y un termopar conectado a un dispositivo de control de calentamiento y una camisa calefactora se añadieron 138,4 partes de ERISYS GE-22, 140,3 partes de 1,1-bis (4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, 0,26 partes de CATALYST 1201 y 13,4 partes de metilisobutilcetona. Se inició la agitación y el calentamiento y se continuó hasta que el lote alcanzó 130 °C, momento en el cual se interrumpió el calentamiento y se dejó que el lote desprendiera calor a 158 °C. El lote se calentó a 155 °C durante 180 minutos, momento en el cual el valor de epoxi fue de 0,038 equivalentes/100 gramos. En este momento se interrumpió el calentamiento cuando se añadieron lentamente 84,2 partes de éter butílico de etilenglicol, seguido de 42,1 partes de butanol. La resina final tenía un contenido de no volátiles de 66,9 %, un valor de epoxi de 0,036, una viscosidad de Brookfield de 75.000 Centipoise a ~ 27 °C (80 °F) y una Tv de 60 °C. Basándose en un cálculo teórico, la resina final incluía 20,6 % en peso de grupos arilo, basado en el peso total de los grupos arilo en el polímero con relación al peso del polímero.

##### 45 Ciclo 2:

50 A un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, un condensador refrigerado con agua y un termopar conectado a un dispositivo de control de calentamiento y una camisa calefactora se añadieron 169,8 partes de ERISYS GE-22, 130,2 partes de 1,1-di(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 0,30 partes de catalizador 1201 y 15,9 partes de metilisobutilcetona. Se inició la agitación y el calentamiento y se continuó hasta que el lote alcanzó 125 °C, momento en el cual se interrumpió el calentamiento y se dejó que el lote desprendiera calor a 166 °C. El lote se calentó a 155 °C durante 120 minutos, momento en el cual el valor de epoxi fue de 0,035 equivalentes/100 gramos. En este momento se interrumpió el calentamiento cuando se añadieron lentamente 122 partes de éter

butílico de etilenglicol, seguido de 60,6 partes de butanol. La resina final tenía un contenido de no volátiles de 60,2%, un valor de epoxi 0,035 Centipoise y una Tv de 38 °C. Basándose en un cálculo teórico, la resina final incluía 24,6 % en peso de grupos arilo, basado en el peso total de los grupos arilo en el polímero con relación al peso del polímero.

#### 5 Ciclo 3:

10 A un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, un condensador refrigerado con agua y un termopar conectado a un dispositivo de control de calentamiento y una camisa calefactora se añadieron 233,4 partes de RDGE, 266,6 partes de 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, 0,5 partes de CATALYST 1201 y 26,3 partes de metilisobutilcetona. Se inició la agitación y el calentamiento y se continuó hasta que el lote alcanzó 130 °C, momento en el cual se interrumpió el calentamiento y se dejó que el lote desprendiera calor a 162 °C. El lote se calentó a 155 °C durante 60 minutos, momento en el cual el valor de epoxi fue de 0,034 equivalentes/100 gramos. En este momento se interrumpió el calentamiento cuando se añadieron lentamente 205,6 partes de éter butílico de etilenglicol, seguido de 101,2 partes de butanol. La resina final tenía un contenido de no volátiles de 59,6%, un valor de epoxi 0,031 y una Tv de 98 °C. Basándose en un cálculo teórico, la resina final incluía 42 % en peso de grupos arilo, basado en el peso total de los grupos arilo en el polímero con relación al peso del polímero.

#### 20 Ciclo 4:

25 A un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, un condensador refrigerado con agua y un termopar conectado a un dispositivo de control de calentamiento y una camisa calefactora se añadieron 250,7 partes de RDGE, 249,3 partes de 1,1-di(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 0,50 partes de CATALYST 1201 y 33,5 partes de metilisobutilcetona. Se inició la agitación y el calentamiento y se continuó hasta que el lote alcanzó 125 °C, momento en el cual se interrumpió el calentamiento y se dejó que el lote desprendiera calor a 171 °C. El lote se calentó a 155 °C durante 45 minutos, momento en el cual el valor de epoxi fue de 0,037 equivalentes/100 gramos. En este momento se interrumpió el calentamiento cuando se añadieron lentamente 205 partes de éter butílico de etilenglicol, seguido de 101 partes de butanol. La resina final tenía un contenido de no volátiles de 60,2%, un valor de epoxi 0,032 y una Tv de 80 °C. Basándose en un cálculo teórico, la resina final incluía 45,4 % en peso de grupos arilo, basado en el peso total de los grupos arilo en el polímero con relación al peso del polímero.

#### 30 Ciclo comparativo 5:

35 A un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, un condensador refrigerado con agua y un termopar conectado a un dispositivo de control de calentamiento y una camisa calefactora se añadieron 259,8 partes de EPON 828, 140,3 partes de bisfenol A, 0,4 partes de CATALYST 1201 y 30,2 partes de metilisobutilcetona. Se inició la agitación y el calentamiento y se continuó hasta que el lote alcanzó 130 °C, momento en el cual se interrumpió el calentamiento y se dejó que el lote desprendiera calor a 162 °C. El lote se calentó a 155 °C durante 75 minutos, momento en el cual el valor de epoxi fue de 0,039 equivalentes/100 gramos. En este momento se interrumpió el calentamiento cuando se añadieron lentamente 369,4 partes de éter butílico de etilenglicol. La resina final tenía un contenido de no volátiles de 51,4 %, un valor de epoxi de 0,038, una viscosidad de Brookfield de 39.000 Centipoise a ~ 27 °C (80 °F) y una Tv de 78 °C. Basándose en un cálculo teórico, la resina final incluía 52 % en peso de grupos arilo, basado en el peso total de los grupos arilo en el polímero con relación al peso del polímero.

45

#### **Ejemplos 2-6: Composiciones de recubrimiento**

50 Para producir las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos 2 a 6, cada uno de los polímeros de poliéter del Ejemplo 1, Ciclos 1 a 5, se cortó a un contenido de no volátiles de 35 % con una relación de 1:1 de ciclohexano: aromático 150. A continuación se añadieron 20 % de sólidos de PHENODUR PR 612, seguido de 0,1 % de sólidos de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en sólidos añadidos como una solución al 10 % en butanol. Por lo tanto, para cada uno de los ciclos 1 a 5, se proporcionaron formulaciones de poliéter/fenólico 80/20 catalizadas con ácido. La Tabla 2 a continuación indica el polímero de poliéter en particular del Ejemplo 1, ciclos 1 a 5, presentes en cada uno de los Ejemplos 2-6.

55

#### Propiedades de recubrimiento

60 Las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos 2-6 se estiraron cada una con las barras de alambre de tamaño apropiado para obtener un espesor de película seca de 4,5 a 5,0 miligramos/pulgada cuadrada (el equivalente métrico es 7-7,8 gramos por metro cuadrado). Las composiciones de recubrimiento se aplicaron a 0,25 75 # de hojalata ("ETP") y 75 # de acero sin estaño ("TFS") y se cocieron para curar el recubrimiento. La cocción fue de 12 minutos a ~ 206 °C (403 °F) en un horno de gas, de tiro forzado. Se formaron 202 extremos de lata de alimentos sanitaria a partir de las placas recubiertas. A cada extremo de la lata se le dio un impacto inverso de 14 pulgadas-libra (utilizando un peso de dos libras descendiendo desde la altura adecuada) en el centro del lado sin recubrimiento del extremo. Los extremos se sumergieron en dos productos alimentarios agresivos diferentes (es decir, los productos alimentarios agresivos 1 y 2 en la Tabla 2) que tenían una temperatura inicial de 82 °C (180 °F) y

65

se almacenaron durante 2 semanas a 120 °F (~49 °C). Después de 2 semanas se retiraron los extremos del producto alimentario, se aclararon con agua y se evaluó la adherencia, la corrosión, las manchas y el velado. Los resultados se muestran en la Tabla 2 siguiente.

- 5 Tal como se muestra en la Tabla 2, las formulaciones que contienen RDGE de los Ejemplos 4 y 5 muestran un rendimiento similar a la formulación que contiene BPA del Ejemplo Comparativo 6. Las formulaciones que contienen CHDMGE de Tv menor de los Ejemplos 2 y 3 fueron inferiores en este ensayo a las formulaciones que contienen RDGE de Tv mayor de los Ejemplos 4 y 5.

10

Tabla 2

Composición de recubrimiento	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 6
Resina	Ejemplo 1, Ciclo 1	Ejemplo 1, Ciclo 2	Ejemplo 1, Ciclo 1	Ejemplo 1, Ciclo 2	Ejemplo 1, Ciclo 5
ETP					
Producto alimentario agresivo 1					
Adherencia/Velado	8/10	8/10	10/10	10/10	10/10
Manchas/Corrosión	7/7	5/7	10/10	10/10	10/10
Producto alimentario agresivo 2					
Adherencia/Velado	8/10	8/10	10/10	10/10	10/10
Manchas/Corrosión	7/7	5/5	9/9	10/9	10/10
TFS					
Producto alimentario agresivo 1					
Adherencia/Velado	8/7	8/7	10/10	10/10	10/10
Manchas/Corrosión	9/7	9/5	10/10	10/10	10/10
Producto alimentario agresivo 2					
Adherencia/Velado	8/5	8/5	10/10	10/10	10/10
Manchas/Corrosión	9/7	9/5	10/9	10/8	10/10

Los siguientes Ejemplos 7-13 se refieren a realizaciones de la presente invención que incluyen un polímero de poliéster que tiene grupos policíclicos opcionales.

15 **Ejemplo 7: Aducto de 2 moles de ácido 4-hidroxifenilacético (HPAA) con 1 mol de triciclodecano dimetanol (TCDM)**

20 A un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, un condensador refrigerado con agua encima de una trampa de Dean-Stark y un termopar conectado un dispositivo de control de calentamiento y una camisa calefactora se añadieron 705,6 partes de TCDM (de OXEA), 1094,4 partes de HPAA (de Aceto), 1,8 partes del catalizador de la polimerización CATALYST 4201 (óxido de dibutilestano de Atofina). Se inició la agitación y el calentamiento durante 4 horas hasta que el lote alcanzó los 230 °C. El lote se calentó a 230 °C durante 4 horas más, momento en el cual el índice de acidez fue de 2,0 mg de KOH/gramo. En este momento, el calentamiento se interrumpió hasta que el lote alcanzó 120 °C, momento en el que se descargó el lote. El material era un semisólido pegajoso a temperatura ambiente.

25 **Ejemplo 8: Aducto de 2 moles de ácido 4-hidroxifenilacético (HPAA) con 1 mol de isosorbida**

30 A un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, un condensador refrigerado con agua encima de una trampa de Dean-Stark y un termopar conectado un dispositivo de control de calentamiento y una camisa calefactora se añadieron 162,2 partes de isosorbida (de calidad polimérica de ADM), 337,8 partes de HPAA, 0,5 partes del catalizador de la polimerización CATALYST 4201. Se inició la agitación y el calentamiento

durante 5 horas hasta que el lote alcanzó 240 °C. En este momento, el índice de acidez fue de 2,0 mg de KOH/gramo. El calentamiento se interrumpió hasta que el lote alcanzó 150 °C, momento en el que se descargó el lote. El material era un sólido pegajoso a temperatura ambiente.

**5 Ejemplo 9: Polímero de poliéter que incorpora el aducto del ejemplo 7**

10 A un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, un condensador refrigerado con agua y un termopar conectado un dispositivo de control de calentamiento y una camisa calefactora se añadieron 80,5 partes de éter diglicídico de 1,1-bis (4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano (Sachem, Países Bajos), 73,4 partes del aducto HPAA-TCDM del Ejemplo 7, 0,15 partes del catalizador de polimerización CATALYST 1201 (de Shell) y 8 partes de metilisobutilcetona. Se inició la agitación y el calentamiento y se continuó hasta que el lote alcanzó 125 °C, momento en el cual se dejó desprender calor a 147 °C. El lote se dejó volver a 120 °C y se mantuvo durante 2 horas, momento en el cual el valor de epoxi fue de 0,040 equivalentes/100 gramos. En este momento se interrumpió el calentamiento cuando se añadieron 140 partes de una mezcla 2:1:1 de xileno: ciclohexanona: acetato éter metílico de propilenglicol. La composición de resina final tenía un contenido de no volátiles de 52,2 %, un valor de epoxi de 0,033, una viscosidad de 3800 centipoises y una Tv de 88 °C.

**Ejemplo 10: Polímero de poliéter que incorpora el aducto del ejemplo 7**

20 A un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, un condensador refrigerado con agua y un termopar conectado un dispositivo de control de calentamiento y una camisa calefactora se añadieron 55,4 partes de éter diglicídico de hidroquinona, 94,7 partes del aducto HPAA-TCDM del Ejemplo 7, 0,15 partes de CATALYST 1201 (de Shell) y 16,7 partes de metilisobutilcetona. Se inició la agitación y el calentamiento hasta que el lote alcanzó 120 °C, momento en el cual el lote permaneció entre 125 y 130 °C durante 3 horas, momento en el cual el valor de epoxi fue de 0,041 equivalentes/100 gramos. En este momento se interrumpió el calentamiento cuando se añadieron lentamente 136 partes de ciclohexanona. La composición de resina final tenía un contenido de no volátiles de 50,7 %, un valor de epoxi 0,034 y una Tv de 48 °C.

**Ejemplo 11: Polímero de poliéter que incorpora el aducto del ejemplo 8**

30 A un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, un condensador refrigerado con agua y un termopar conectado un dispositivo de control de calentamiento y una camisa calefactora se añadieron 68,1 partes de éter diglicídico de 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDMDGE de Emeral Materials, New Jersey), 89,2 partes del aducto HPAA-isosorbida del Ejemplo 8, 0,15 partes del catalizador de polimerización CATALYST 1201 y 8 partes de metilisobutilcetona. Se inició la agitación y el calentamiento hasta que el lote alcanzó 130 °C, momento en el cual el lote permaneció entre 125 y 130 °C durante 4 horas, momento en el cual el valor de epoxi fue de 0,033 equivalentes/100 gramos. En este momento se interrumpió el calentamiento cuando se añadieron lentamente 23 partes de ciclohexanona, seguido de 23 partes de acetato éter metílico de propilenglicol y 46 partes de xileno. La composición de resina final tenía un contenido de no volátiles de 61,9%, un valor de epoxi 0,034 y una Tv de 36 °C.

**Ejemplo 12: Composición de recubrimiento**

45 La composición de polímero de poliéter del Ejemplo 9 se cortó a un contenido de no volátiles de 35 % usando una mezcla de 1: 1: de ciclohexano:AROMATIC 150. A continuación se añadieron 20 % de sólidos en sólidos del reticulante fenólico PHENODUR PR 612 (Cytec, Smyrna, Georgia), seguido de 0,1 % de sólidos de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en sólidos añadidos como una solución al 10 % en butanol. Por tanto, se proporcionó una composición de recubrimiento de poliéter: fenólico de 80:20 catalizada por ácido.

50 La composición de recubrimiento del Ejemplo 12, junto con una composición de recubrimiento de poliéter basada en BPA estándar de la industria, se aplicaron cada una tanto a ETP como a TFS. Los recubrimientos se estiraron con las barras de alambre de tamaño apropiado para obtener recubrimientos que tienen un espesor de película seca de 4,5-5,0 miligramos/pulgada cuadrada ("msi"). Las muestras de metal recubiertas se cocieron a continuación durante 12 minutos en un horno de gas a ~ 206 °C (403 °F). Se formaron 202 extremos de lata sanitaria a partir de las placas recubiertas resultantes. A cada extremo se le dio un impacto inverso de 14 pulgadas-libra en el centro del lado sin recubrir del extremo. A continuación, los extremos se sumergieron en dos productos alimentarios agresivos diferentes (es decir, los productos alimentarios agresivos 1 y 2 en la Tabla 2) que tenían una temperatura inicial de 82 °C (180 °F) y se almacenaron durante 2 semanas a 120 °F (~49 °C). Después de 2 semanas se retiraron los extremos del producto alimentario, se aclararon con agua y se evaluó la adherencia, la corrosión, las manchas y el velado. Los resultados se muestran en la Tabla 3 siguiente.

Tabla 3

Composición de recubrimiento	Control comercial	Ejemplo 12
ETP		
Producto alimentario agresivo 1		

Adherencia/Velado	10/10	10/10
Manchas/Corrosión	10/10	10/10
Producto alimentario agresivo 2		
Adherencia/Velado	10/10	10/10
Manchas/Corrosión	10/10	10/10
TFS		
Producto alimentario agresivo 1		
Adherencia/Velado	10/10	10/10
TFS		
Manchas/Corrosión	10/10	10/10
Producto alimentario agresivo 2		
Adherencia/Velado	10/10	10/10
Manchas/Corrosión	10/9	10/10

Como se muestra en los datos de la Tabla 3, la composición de recubrimiento del Ejemplo 12 mostró un rendimiento similar al control comercial basado en BPA.

**5 Ejemplo 13: Composición de recubrimiento**

La composición de polímero de poliéter CHDMDGE/HPAA-isosorbida del Ejemplo 11 se redujo a 40 % de sólidos con ciclohexanona. Se preparó una formulación de recubrimiento exterior para envasado metálico mezclando 90 partes de la mezcla polimérica reducida, 8,6 partes de reticulante CYMEL 1054 (de Cytec), 0,45 partes de cera Lanco TF1780 (de Lubrizol) y 0,99 partes de producto Lanocerin (de Lubrizol). Esta formulación tenía un contenido de sólidos de 41,9 % en peso y una relación de poliéter y reticulante (en sólidos) de 87,5: 12,5. El recubrimiento se estiró con una barra de alambre sobre un sustrato metálico plano para obtener un recubrimiento con un espesor de la película seca de 3,5-4,0 msi sobre una lámina de metal TFS y se coció dos veces con dos cocciones de 10 minutos en horno a una temperatura de ~204 °C (400 °F) y se analizaron diversas propiedades de la película. Se usó un producto de recubrimiento de envasado de epoxi basado en BPA comercial como control y se aplicó y se curó de la misma manera. El sustrato recubierto curado se sometió a continuación a diversos ensayos para evaluar diversas propiedades de recubrimiento. Los datos de estos ensayos se muestran a continuación en la Tabla 4. Como se muestra en los datos de la Tabla 4, la composición de recubrimiento experimental funcionó de forma equivalente al control comercial, con la excepción de la resistencia a MEK (aunque 55-60 frotaciones de MEK se consideran aceptables).

Tabla 4

Muestra	Control	Ejemplo 13
Aspecto del panel recubierto	Bueno, Liso	Bueno, Liso
Adherencia en seco	10	10
Agrietamiento por impacto inverso de 28 pulgadas-libras	10	10
Adherencia por impacto inverso de 28 pulgadas-libras	10	10
Resistencia a MEK	>100	55-60
Fabricación de lata embutida	100 % Pasa	100 % Pasa
Fabricación de lata embutida + 90 minutos a 121 °C (250 °F) Retort Fuzzies (Ensayo para la pérdida de adherencia después de la retorta de una lata embutida)	100 % Pasa	100 % Pasa

Los datos de recubrimiento de la Tabla 4 sugieren que la composición de recubrimiento del Ejemplo 13 puede ser adecuada para su uso en la formación de un recubrimiento externo sobre ciertos artículos de recubrimiento de envasado.

## REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende:

5 un sustrato metálico de un recipiente para alimentos o bebidas o una parte del mismo; y un recubrimiento aplicado sobre al menos una parte de una superficie principal del sustrato metálico,

en el que el recubrimiento comprende:

10 una cantidad formadora de película de un polímero de poliéter que tiene:

uno o más segmentos de la fórmula I siguiente:  $-O-Ar-(R_n-Ar)_n-O-$ ,

en la que:

15 cada Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo, cada n es independientemente 0 o 1, R, si está presente, es un grupo orgánico divalente, y los dos átomos de oxígeno son cada uno oxígeno de éter; y

20 y una temperatura de transición vítrea ( $T_v$ ) de al menos 70 °C; y

en el que la composición de recubrimiento contiene menos de 100 partes por millón (ppm) de bisfenol A y el éter diglicidílico de bisfenol A.

25 2. El artículo de la reivindicación 1, en el que el polímero de poliéter tiene una  $T_v$  de 70 a 150 °C.

3. El artículo de la reivindicación 1, en el que el polímero de poliéter tiene una  $T_v$  de 80 a 110 °C.

30 4. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el polímero de poliéter incluye uno o más grupos hidroxilo colgantes unidos a los átomos de carbono del esqueleto; o en el que el esqueleto del polímero de poliéter incluye segmentos de  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ .

35 5. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los grupos arilo o heteroarilo constituyen al menos 20 por ciento en peso del polímero de poliéter, basado en el peso total de los grupos arilo y heteroarilo presentes en el polímero con relación al peso del polímero.

40 6. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero de poliéter es un producto de la reacción de ingredientes que incluyen un poliepóxido y un fenol polihídrico.

7. El artículo de la reivindicación 6, en el que cada uno del poliepóxido y el fenol polihídrico incluyen independientemente un grupo arilo o heteroarilo.

45 8. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el polímero de poliéter tiene un peso molecular promedio en número de al menos 2.000.

50 9. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que R, si está presente, es un grupo divalente distinto de  $-C(CH_3)_2-$ .

10. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que n es 1 y R incluye un átomo de carbono cuaternario en un segmento del esqueleto que conecta los dos grupos Ar.

11. El artículo de la reivindicación 10, en el que R incluye al menos un grupo cíclico.

55 12. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que n es 1 y R incluye al menos un enlace éster; o en el que n es 1 y R comprende un segmento de la fórmula siguiente:

60  $-R^5-t-C(O)-O-R^4-O-C(O)-R^5-t-$

en la que:

65  $R^4$  es un grupo orgánico divalente; cada  $R^5$  es un grupo orgánico divalente; y cada t es 0 o 1.

13. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el polímero de poliéter está libre de enlaces éster.
- 5 14. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la composición de recubrimiento es un recubrimiento para contacto con alimentos.
15. El artículo de la reivindicación 1, en el que n es 1 y R tiene un peso molecular inferior a 500.
- 10 16. El artículo de la reivindicación 1, en el que el polímero de poliéter incluye al menos un 30 por ciento en peso de los segmentos de Fórmula I.
17. El artículo de la reivindicación 1, en el que n es 1 y todos los átomos en la cadena que conecta los dos grupos Ar de fórmula I son átomos de carbono.
- 15 18. Un método que comprende:
- proporcionar un sustrato metálico; proporcionar una composición de recubrimiento que comprende:
- 20 un polímero de poliéter que tiene:
- uno o más segmentos de la fórmula I siguiente:  $-O-Ar-(R_n-Ar)_n-O-$ ,
- en la que:
- 25 cada Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo, cada n es independientemente 0 o 1, R, si está presente, es un grupo orgánico divalente, y los dos átomos de oxígeno son cada uno oxígeno de éter; y
- 30 una temperatura de transición vítrea (Tv) de al menos 70 °C; y
- en el que la composición de recubrimiento contiene menos de 100 partes por millón (ppm) de bisfenol A y el éter diglicidílico de bisfenol A; y
- 35 aplicar la composición de recubrimiento sobre al menos una parte de una superficie principal del sustrato antes o después de dar al sustrato forma de un recipiente para alimentos o bebidas o una parte del mismo; comprendiendo además el método opcionalmente:
- 40 dar al sustrato metálico, que tiene la composición de recubrimiento aplicada sobre el mismo, forma de un recipiente para alimentos o bebidas o una parte del mismo.
19. Una composición de recubrimiento que comprende:
- 45 una cantidad formadora de película de un polímero de poliéter que tiene:
- uno o más segmentos de la fórmula I siguiente:  $-O-Ar-(R_n-Ar)_n-O-$ ,
- en la que:
- 50 cada Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo, cada n es independientemente 0 o 1, R, si está presente, es un grupo orgánico divalente, y los dos átomos de oxígeno son cada uno oxígeno de éter; y
- 55 una temperatura de transición vítrea (Tv) de al menos 70 °C y un peso molecular promedio en número de al menos 2.000; y
- un vehículo líquido;
- 60 en el que la composición de recubrimiento contiene menos de 100 partes por millón (ppm) de bisfenol A y el éter diglicidílico de bisfenol A.