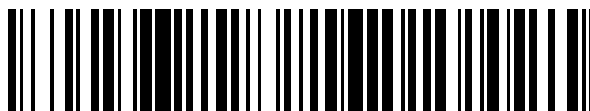


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 149**

51 Int. Cl.:

<b>C09D 171/00</b>	(2006.01)
<b>C23C 2/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 71/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 59/06</b>	(2006.01)
<b>A47J 47/02</b>	(2006.01)
<b>B65D 25/14</b>	(2006.01)
<b>C08G 59/14</b>	(2006.01)
<b>C08G 59/24</b>	(2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2013 PCT/US2013/024960**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13119686**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2013 E 13746877 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 2812404**

54 Título: **Recipientes y otros artículos revestidos con composiciones**

30 Prioridad:

**07.02.2012 WO PCT/US2012/024191**  
**07.02.2012 WO PCT/US2012/024193**  
**09.08.2012 US 201261681394 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.06.2020**

73 Titular/es:

**SWIMC LLC (100.0%)**  
**101 West Prospect Avenue**  
**Cleveland, Ohio 44115, US**

72 Inventor/es:

**NIEDERST, JEFFREY;**  
**EVANS, RICHARD H.;**  
**ROMAGNOLI, KEVIN;**  
**O'BRIEN, ROBERT M.;**  
**VON MAIER, MARK S. y**  
**KILLILEA, T. HOWARD**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 767 149 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

Recipientes y otros artículos revestidos con composiciones

## 5 REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

La presente solicitud reivindica prioridad con respecto a la Solicitud Provisional de Estados Unidos Nº. 61/681.394, presentada el 7 de agosto y las Solicitudes Internacionales Números PCT/US2012/024191 y PCT/US2012/024193 presentadas el 7 de febrero de 2012.

## 10 ANTECEDENTES

La aplicación de revestimientos a metales para retardar o inhibir la corrosión está bien establecida. Esto es particularmente cierto en el área de los recipientes de envasado tales como latas metálicas para bebida o alimento. Típicamente, los revestimientos se aplican al interior de dichos recipientes para evitar que los contenidos entren en contacto con el metal del recipiente. El contacto entre el metal y el producto envasado se puede traducir en corrosión del recipiente metálico, lo cual puede contaminar el producto envasado. Esto es particularmente cierto cuando los contenidos del recipiente son de naturaleza químicamente agresiva. Los revestimientos protectores también se aplican al interior de los recipientes para bebida y alimento con el fin de evitar la corrosión en el espacio de cabecera del recipiente, entre la línea de llenado del producto de alimento y el borde del recipiente.

Preferentemente, los revestimientos para envases deberían ser susceptibles de aplicación a alta velocidad al sustrato y proporcionar las propiedades necesarias cuando se endurecen, para actuar en su uso final demandado. Por ejemplo, el revestimiento debería ser seguro para el contacto con el alimento, no afectar negativamente al sabor del producto envasado de alimento o bebida, presentar excelente adhesión al sustrato, resistir la tinción y otros defectos de revestimiento tales como "desconchado", "blanqueamiento" y/o "formación de ampollas", y resistir la degradación durante largos períodos de tiempo, incluso cuando se exponen a entornos agrestes. Además, generalmente el revestimiento debería ser capaz de mantener una integridad de película apropiada durante la fabricación del recipiente y ser capaz de soportar las condiciones de procesado a las que el recipiente pueda estar sometido durante el envasado del producto.

Se han usado diversos revestimientos como revestimientos interiores protectores para latas, incluyendo revestimientos basados en poli(cloruro de vinilo) y revestimientos basados en epoxi que incorporan bisfenol A ("BPA"). Cada uno de estos tipos de revestimiento, no obstante, tiene inconvenientes potenciales. Por ejemplo, el reciclaje de los materiales que contienen poli(cloruro de vinilo) o polímeros vinílicos relacionados que contienen haluro puede resultar problemático. Existe también el deseo por parte de algunos de reducir o eliminar determinados compuestos basados en BPA comúnmente usados para formar los revestimientos epoxi de contacto con el alimento.

El documento WO 2011/130671 A2 divulga un artículo que comprende un sustrato metálico de un recipiente para alimento o bebida o una parte del mismo; y un revestimiento aplicado sobre al menos una parte de una superficie principal del sustrato metálico, en el que el revestimiento comprende una cantidad formadora de película de un poli(polímero de éter) que tiene uno o más segmentos de la fórmula siguiente I:  $-O-Ar-(R_n-Ar)_n-O-$ , 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 de ellos oxígeno de éter; y una temperatura de transición vítrea (Tg) de al menos 70 °C; y en la que la composición de revestimiento está al menos sustancialmente libre de bisfenol A y éter diglicídico de bisfenol A.

El documento WO 2007/048094 A2 describe un recipiente que comprende una superficie de contacto con el alimento, en el que al menos una parte de la superficie de contacto con el alimento está revestida con una composición que comprende un polímero que tiene uno o más segmentos de Fórmula T:  $-O-Ar-R_n-C(O)-O-R^1-OC(O)-R_n-Ar-O-$ , en la que cada Ar es independientemente un grupo arilo divalente o grupo heteroarilo; cada R es independientemente un grupo orgánico divalente; R<sup>1</sup> es un grupo orgánico divalente; y cada n es 0 o 1.

El documento US 5.591.788 divulga una resina catiónica epoxi útil como revestimiento de electrodeposición catódica preparada por medio de reacción en presencia de un catalizador (A) apropiado una composición que comprende (1) al menos un éter diglicídico de (a) un diol aromático oxialquilado o (b) un diol cicloalifático oxialquilado o (c) determinados dioles alifáticos oxialquilados y (2) al menos un éter diglicídico de un fenol hídrico con (B) al menos un fenol dihídrico y opcionalmente (C) un agente de terminación, en el que los componentes (A-1) y (A-2) se emplean en cantidades tales que de un 10 a un 75 por ciento en peso de ésteres diglicídicos presentes en el componente (A) están contribuidos por el componente (A-1), y de un 25 a un 90 por ciento en peso de dichos ésteres glicídicos están contribuidos por el componente (A-2); y los grupos oxirano terminales en la resina epoxi formada de este modo se convierten en grupos catiónicos mediante reacción de la resina con un compuesto nucleófilo y adición de un ácido orgánico y agua en al menos un punto de la reacción.

El documento WO 2008/137562 A1 describe un artículo revestido, que comprende: un recipiente, o una parte del mismo, que comprende un sustrato metálico; y un sistema de multi-revestimiento aplicado a al menos una parte del sustrato metálico, comprendiendo el sistema de revestimiento una composición de revestimiento exterior que

comprende un polímero termoplástico de revestimiento exterior dispersado en un vehículo de revestimiento protector; y una composición de revestimiento interior aplicada al sustrato metálico que comprende un polímero termoplástico de revestimiento interior dispersado en un vehículo de revestimiento interior.

- 5 Lo que se demanda en el mercado es un sistema mejorado de aglutinante para uso en revestimientos tales como, por ejemplo, revestimientos para envasado.

#### SUMARIO

La presente invención es como se describe en las reivindicaciones adjuntas.

10 En la presente memoria se divulga un polímero útil en una diversidad de aplicaciones tales como, por ejemplo, un polímero de aglutinante de una composición de revestimiento. Aunque el polímero de la presente divulgación puede tener cualquier química apropiada de cadena principal, en realizaciones preferidas el polímero es un poli(polímero de éter) que preferentemente incluye segmentos aromáticos de éter. Preferentemente, el polímero está sustancialmente libre o completamente libre de uno o ambos de: (i) bisfenol A ligado, bisfenol F, bisfenol S y diepóxidos de los mismos y (iii) uno o más monómeros de fenol polihídricos ligados, y epóxidos de los mismos, que tienen una actividad agonista de estrógeno para un receptor de estrógenos de humanos mayor o igual que la de bisfenol S, mayor o igual que la de 4,4'-(propano-2,2-ii)bis(2,6-dibromofenol) o mayor o igual que ácido 2,2-bis(4-hidroxifenil)propanoico. En realizaciones preferidas, el polímero está sustancialmente libre, más preferentemente esencialmente libre, incluso más preferentemente de forma esencial y completamente libre, y de forma óptima y completamente libre de: monómeros de bisfenol ligados y epóxidos de los mismos. En algunas realizaciones, el polímero está sustancialmente libre, más preferentemente completamente libre, de cualquier poli(polifenol hídrico) ligado o epóxido del mismo.

25 Los polímeros preferidos de la presente divulgación son apropiados para su uso en una diversidad de usos finales, incluyendo, por ejemplo, como material formador de película de un revestimiento. En algunas de dichas realizaciones, el polímero tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 30 °C, más preferentemente 60 °C, y un peso molecular promedio expresado en número de al menos 1.000, más preferentemente 2.000. Preferentemente, los grupos arilo o heteroarilo constituyen al menos un 25 % en peso del polímero.

30 En realizaciones preferidas, el polímero también incluye grupos hidroxilo colgantes (por ejemplo, grupos hidroxilo secundarios) y, más preferentemente, uno o más segmentos  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$  o  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})$ , que preferentemente proceden de un grupo oxirano y están ubicados en una cadena principal del polímero.

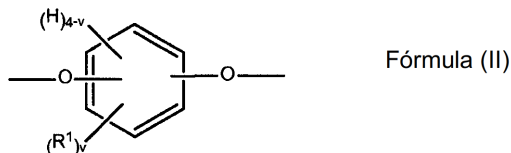
35 Preferentemente, el polímero incluye uno o más segmentos, y más preferentemente una pluralidad de segmentos, que tienen uno o más grupos arilo o heteroarilo en una parte de cadena principal del segmento. Preferentemente, el polímero incluye una pluralidad de segmentos de la Fórmula (I) siguiente:



40 en la que "Ar" representa un grupo arilo o heteroarilo y cada oxígeno mostrado está unido a un átomo del grupo arilo o heteroarilo y es preferentemente parte de un enlace de éster o éter, más preferentemente un enlace de éter.

45 En algunas realizaciones, el grupo arilo o heteroarilo mostrado en la Fórmula (I) incluye uno o más, más preferentemente dos o más, grupos sustituyentes (es decir, diferentes de hidrógeno) que están unidos al anillo, preferentemente en posición orto con respecto a uno de los átomos de oxígeno mostrados.

50 En realizaciones preferidas, el polímero incluye uno o más, e incluso más preferentemente una pluralidad, de segmentos de Fórmula (I) como viene representado por la Fórmula (II) siguiente:



en la que

- 55
- "H" indica un átomo de hidrógeno, si está presente,
  - cada  $\text{R}^1$ , si está presente, es independientemente un átomo o grupo que tiene un peso atómico de al menos 15 Dalton,
  - $v$  es de 0 a 4, y
  - en la que dos o más grupos  $\text{R}^1$  se pueden unir para formar uno o más grupos cíclicos.

60

Los ejemplos no limitantes de grupos R incluyen grupos que tienen al menos un átomo de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene azufre, o cualquier otro grupo apropiado que preferentemente tiene un peso atómico de al menos 15 Dalton que es preferente y sustancialmente no reactivo con un grupo epoxi. Actualmente se prefieren los grupos orgánicos, prefiriéndose de forma particular los grupos orgánicos que están libres de átomos de halógeno.

Típicamente, el polímero es un producto de reacción de ingredientes que incluyen un diepóxido y un diol. En algunas realizaciones, el poli(polímero de éter) de la presente divulgación es un producto de reacción de ingredientes que incluyen un primer monofenol hídrico y un diepóxido de un segundo monofenol hídrico (que es preferentemente no genotóxico), en el que el primer y segundo monofenol dihidrico son compuestos iguales o diferentes. En una realización, el poli(polímero de éter) es un producto de reacción de ingredientes que incluyen uno o más de: (i) catecol sustituido o no sustituido, resorcinol, hidroquinona, o una mezcla de los mismos, y (ii) un diepóxido (por ejemplo, éter diglicidílico) de un catecol sustituido o no sustituido, resorcinol, hidroquinona o una mezcla de los mismos.

También se divulga en la presente memoria una composición de revestimiento que incluye el polímero descrito en la presente memoria, más preferentemente un poli(polímero de éter) descrito en la presente memoria. Preferentemente, la composición de revestimiento incluye al menos una cantidad formadora de película del polímero y puede opcionalmente incluir uno o más polímeros adicionales. La composición de revestimiento es útil en revestimientos de una diversidad de sustratos, incluyendo como revestimiento interior o exterior sobre recipientes metálicos para envasado o partes de los mismos.

En realizaciones preferidas, la composición de revestimiento es útil como revestimiento para contacto con alimentos en recipientes para bebida o alimento. Preferentemente, la composición de revestimiento está sustancialmente libre de BPA móvil o ligado o éter diglicidílico de BPA ("BADGE"), y más preferentemente está completamente libre de BPA o BADGE. Más preferentemente, la composición de revestimiento está sustancialmente libre, y de forma preferida completamente libre, de fenoles polihídricos móviles o ligados que tienen actividad agonista estrogénica mayor o igual que la de: 4,4'-(propano-2,2-diol)difenoil, más preferentemente BPS, incluso más preferentemente 4,4'-(propano-2,2-diol)bis(2,6-dibromofenol) y óptimamente ácido 2,2-bis(4-hidroxifenil)propanoico. En determinadas realizaciones preferidas, la composición de revestimiento está sustancialmente libre, de forma más preferida completamente libre, de monómeros de bisfenol ligados y epóxidos de los mismos. En algunas realizaciones, la composición de revestimiento está sustancialmente libre, más preferentemente completamente libre, de monómeros de poli(polifenol hídrico) ligados y epóxidos de los mismos.

La composición de revestimiento también puede presentar utilidad en una diversidad de otros revestimientos y usos, incluyendo, por ejemplo, revestimientos para válvulas y empalmes, especialmente válvulas y empalmes para uso con agua potable; tuberías para la conducción de líquidos, especialmente tuberías de agua potable; y tanques para almacenamiento de líquidos, especialmente tanques de agua potable, por ejemplo, tanques de acero para agua con unión atornillada.

En una realización, la composición de revestimiento de la presente divulgación es una composición de revestimiento en forma de polvo que preferentemente incluye un polvo de base, formado al menos en parte, a partir del polímero de la presente divulgación. La composición de revestimiento puede incluir uno o más ingredientes opcionales en las partículas del polvo de base y/o en las partículas por separado. Dichos ingredientes opcionales pueden incluir, por ejemplo, un agente de reticulación, un acelerador de curado, un pigmento coloreado, un material de relleno, aditivos de flujo, etc.

La presente invención proporciona artículos para envasado que tienen una composición de revestimiento como se define en las reivindicaciones, aplicado a una superficie del artículo de envasado.

El artículo para envasado es un recipiente para bebida o alimento, o una parte del mismo (por ejemplo, una tapa de cierre de tipo medio giro, extremo de lata para bebida, extremo de lata para alimento, etc.) en el que al menos una parte de la superficie interior del recipiente está revestida con la composición de revestimiento que resulta apropiada para el contacto prolongado con el producto de bebida o alimento u otro producto envasado.

En una realización, se proporciona un método de preparación de un recipiente que incluye un revestimiento interior de contacto con el alimento de la presente divulgación. El método incluye: proporcionar una composición de revestimiento descrita en la presente memoria que incluye un polímero aglutinante y opcionalmente un vehículo líquido; y aplicar la composición de revestimiento a al menos una parte de una superficie de un sustrato antes o después de la conformación del sustrato para dar lugar a un recipiente o una parte del mismo, que tiene la composición de revestimiento dispuesta sobre una superficie interior. Típicamente, el sustrato es un sustrato de metal, aunque se puede usar la composición de revestimiento para recubrir otros materiales de sustrato si se desea. Los ejemplos de otros materiales de sustrato pueden incluir cartón-madera, plástico (por ejemplo, poliésteres, tales como, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno); nailon, poliolefinas tales como, por ejemplo, polipropileno, polietileno, y similares; alcohol etileno vinílico; poli(cloruro de vinilideno); y copolímeros de los mismos) y papel.

En una realización, se proporciona un método de conformación de latas para bebida o alimento, o una parte de la misma, que incluye: aplicar una composición de revestimiento descrita en la presente memoria a un sustrato metálico (por ejemplo, aplicar la composición de revestimiento al sustrato metálico en forma de una bobina o lámina plana), endurecer la composición de revestimiento, y conformar el sustrato para dar lugar a una lata para alimento o bebida o una parte de la misma.

En determinadas realizaciones, la conformación del sustrato para dar lugar a un artículo incluye la conformación de sustrato para dar lugar a un extremo de lata o cuerpo de lata. En determinadas realizaciones, el artículo es una lata para alimento trefilada en dos piezas, lata para alimento de tres piezas, extremo de lata para alimento, lata para bebida o alimento planchada o trefilada, extremo de lata para bebida, extremo de lata de fácil apertura, tapa de cierre de medio giro y similares. Los sustratos metálicos apropiados incluyen, por ejemplo, acero o aluminio.

En determinadas realizaciones, se proporciona un recipiente de envasado que tiene: (a) una composición de revestimiento de la presente divulgación dispuesto sobre al menos una parte de una superficie interior o exterior del recipiente y (b) un producto envasado en el mismo tal como un alimento, bebida, producto cosmético o producto medicinal.

En una realización, se proporciona un recipiente de envasado que tiene una composición de revestimiento de la presente divulgación dispuesta sobre una superficie interior, que incluye un producto envasado destinado para el contacto o consumo humano, por ejemplo, un producto de alimento o bebida, un producto cosmético o un producto medicinal.

No se pretende que el sumario anterior de la presente invención describa cada realización divulgada o cada implementación de la presente invención. La descripción que se muestra a continuación ejemplifica más particularmente realizaciones ilustrativas. En distintos puntos a lo largo de la solicitud, se proporciona una recomendación a través de un listado de ejemplos, ejemplos que se pueden usar en diversas combinaciones. En cada caso, el listado citado sirve únicamente como grupo representativo y no debería interpretarse como listado exclusivo. A menos que se indique lo contrario, no se pretende que las representaciones estructurales incluidas en la presente memoria indiquen ninguna estereoquímica particular y se pretende que engloben todos los estereoisómeros.

#### DEFINICIONES

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "grupo orgánico" significa un grupo hidrocarburo (con elementos opcionales diferentes de carbono e hidrógeno, tal como oxígeno, nitrógeno, azufre y silicio) que se clasifica como grupo alifático, grupo cíclico, o combinación de grupos alifáticos y cíclicos (por ejemplo, grupos alcarilo y aralquilo).

La expresión "grupo cíclico" significa un grupo de hidrocarburo de anillo aromático que se clasifica como grupo alicíclico o grupo aromático, y que en ambos casos puede incluir heteroátomos.

La expresión "grupo alicíclico" significa un grupo de hidrocarburo cíclico que tiene propiedades que se parecen a la de grupos alifáticos.

La expresión "grupo arilo" (por ejemplo, grupo arileno) se refiere a sistemas de anillo o anillo aromático cerrado tales como fenileno, naftileno, bifenileno, fluorenileno e indenilo, así como también grupos heteroarileno (por ejemplo, aromático cerrado o aromático tal como un hidrocarburo aromático o sistema de anillo en los que uno o más de los átomos del anillo es un elemento diferente de carbono (por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, azufre, etc.)). Los grupos de heteroarilo apropiados incluyen furilo, tienilo, piridilo, quinolinilo, isoquinolinilo, indolilo, isoindolilo, triazolilo, pirrolilo, tetrazolilo, imidazolilo, pirazolilo, oxazolilo, tiazolilo, benzofuranilo, benzotiofenilo, carbazolilo, benoxazolilo, pirimidinilo, bencimidazolilo, quinoxalilo, benzotiazolilo, naftiridinilo, isoxazolilo, isotiazolilo, purinilo, quinazolilo, pirazinilo, 1-oxidopiridilo, piradazinilo, triazinilo, tetrazinilo, oxadiazolilo, tiadiazolilo y similares. Cuando dichos grupos son divalentes, típicamente se denominan grupos "arileno" o "heteroarileno" (por ejemplo, furileno, piridileno, etc.).

Un grupo que puede ser igual o diferente va acompañado de "independientemente".

Se contempla la sustitución sobre grupos orgánicos de los compuestos de la presente divulgación. Como medio de simplificación de la discusión y cita de determinada terminología usada 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 estar sustituidas y aquellas que no permiten la sustitución o no están sustituidas. De este modo, cuando se usa el término "grupo" para describir un sustituyente químico, el material químico descrito incluye el grupo no sustituido y ese grupo con átomos O, N, Si o S, por ejemplo, en la cadena (como en un grupo alcoxi) así como también grupos carbonilo u otra sustitución convencional. Cuando el término "resto" se usa para describir un compuesto químico o sustituyente, únicamente se pretende incluir un material químico no sustituido. Por ejemplo, se pretende que la frase "grupo alquilo" incluya no solo sustituyentes alquilo puros de hidrocarburo saturado de cadena abierta, tales como

metilo, etilo, propilo, t-butilo y similares, sino también sustituyentes alquilo que portan sustituyentes adicionales conocidos en la técnica, tales como hidroxilo, alcoxi, alquilsulfonilo, átomos de halógeno, ciano, nitro, amino, carboxilo, etc. De este modo, "grupo alquilo" incluye grupos éter, haloalquilos, nitroalquilos, carboxialquilos, hidroxialquilos, sulfoalquilos, etc. Por otra parte, la frase "resto alquilo" está limitada a la inclusión de únicamente sustituyentes alquilo puros de hidrocarburo saturado de cadena abierta, tales como metilo, etilo, propilo, t-butilo y similares. Tal y como se usa en la presente memoria, se pretende que el término "grupo" sea una cita de cualquier resto particular, así como también una cita de una clase más amplia de estructuras sustituidas y no sustituidas que incluya el resto.

La expresión "fenol polihídrico", tal y como se usa en la presente memoria, se refiere ampliamente a cualquier compuesto que tenga uno o más grupos heteroarilo o arilo (más típicamente uno o más grupos fenileno) y al menos dos grupos hidroxilo ligados a un anillo heteroarilo o arilo igual o diferente. De este modo, por ejemplo, se considera que tanto hidroquinona como 4,4'-bifenol son fenoles polihídricos. Tal y como se usa en la presente memoria, típicamente los fenoles polihídricos tienen seis átomos de carbono en un anillo arilo, aunque se contempla que se pueden usar los grupos arilo o heteroarilo que tengan anillos de otros tamaños.

La expresión "monofenol polihídrico" se refiere a un fenol polihídrico que (i) incluye un grupo arilo o heteroarilo (más típicamente un grupo fenileno) que tiene al menos dos grupos hidroxilo ligados al anillo arilo o heteroarilo y (ii) no incluye ningún otro anillo arilo o heteroarilo que tenga un grupo hidroxilo ligado al anillo. La expresión "monofenol dihidrico" se refiere a un monofenol polihídrico que únicamente incluye dos grupos hidroxilo ligados al anillo arilo o heteroarilo.

La expresión "polifenol polihídrico" (que incluye bisfenoles) se refiere a un fenol polihídrico que incluye dos o más grupos arilo o heteroarilo que presentan cada uno de ellos un grupo hidroxilo ligado al anillo arilo o heteroarilo.

El término "bisfenol" se refiere a un polifenol polihídrico que tiene dos grupos fenileno que incluyen cada uno de ellos anillos de seis carbonos y un grupo hidroxilo ligado a un átomo de carbono del anillo, en el que los anillos de los dos grupos fenileno no comparten ningún átomo en común.

El término "fenileno", tal y como se usa en la presente memoria, se refiere a un anillo de arilo de seis átomos de carbono (por ejemplo, un grupo benceno) que puede tener cualesquiera grupos sustituyentes (incluyendo, por ejemplo, átomos de hidrógeno, halógenos, grupos hidrocarburo, grupos hidroxilo, enlaces de éter, enlaces de éster, etc.). De este modo, por ejemplo, los siguientes grupos arilo son cada uno de ellos anillos fenileno:  $-C_6H_4-$ ,  $-C_6H_3(CH_3)-$  y  $-C_6H(CH_3)_2Cl-$ . Además, por ejemplo, cada uno de los anillos arilo de un grupo naftaleno son anillos fenileno.

La expresión "sustancialmente libre" de un compuesto móvil o ligado significa que la composición o el material citados contiene menos de 1.000 partes por millón (ppm) del compuesto móvil o ligado que se cita. La expresión "esencialmente libre" de un compuesto móvil o ligado particular significa que la composición o el material citados contiene menos de 100 partes por millón (ppm) del compuesto móvil o ligado que se cita. La expresión "esencial y completamente libre" de un compuesto móvil o ligado en particular significa que la composición o material citados contiene menos de 5 partes por millón (ppm) del compuesto móvil o ligado que se cita. La expresión "completamente libre" de un compuesto móvil o ligado particular significa que la composición o material citados contiene menos de 20 partes por billón (ppb) del compuesto móvil o ligado que se cita. Si las frases anteriormente mencionadas se usan sin el término "móvil" o "ligado" (por ejemplo, "sustancialmente libre de BPA"), entonces la composición o material citados contiene menos de la cantidad anteriormente mencionada del compuesto si el compuesto es móvil o ligado.

El término "móvil" significa que el compuesto se puede extraer a partir del revestimiento curado cuando el revestimiento (típicamente  $\approx 1 \text{ mg/cm}^2$ ) se expone a un medio de ensayo para algún conjunto de condiciones, dependiendo del uso final. Un ejemplo de estas condiciones de ensayo es la exposición del revestimiento curado a acetonitrilo de calidad HPLC durante 24 horas a 25 °C.

El término "ligado" cuando se usa en combinación con una de las frases anteriormente mencionadas en el contexto, por ejemplo, de un compuesto ligado de un polímero u otro ingrediente de una composición de revestimiento (por ejemplo, un polímero que es sustancialmente libre de BPA ligado) significa que el polímero u otro ingrediente contiene menos de la cantidad anteriormente mencionada de unidades estructurales procedentes del compuesto. Por ejemplo, un polímero que es sustancialmente libre de BPA ligado incluye menos de 1.000 ppm (o un 0,1 % en peso) de cualquiera de las unidades estructurales derivadas de BPA, si es que existen.

Cuando se usan las frases "no incluye ningún", "libre de" (fuera del contexto de las frases anteriormente mencionadas) en la presente memoria, no se pretende que dichas frases excluyan la presencia de cantidades traza de la estructura o compuesto pertinente que puedan estar presentes debido a los contaminantes ambientales.

La expresión "actividad estrogénica" o "actividad agonista estrogénica" se refiere a la capacidad de un compuesto para imitar la actividad de tipo hormonal a través de interacción con un receptor de estrógeno endógeno, típicamente un receptor de estrógeno humano endógeno.

La expresión “superficie de contacto con el alimento” se refiere a la superficie de sustrato de un recipiente (típicamente una superficie interna de un recipiente para alimento o bebida) que está en contacto con, o destinada al contacto con, un producto de alimento o bebida. A modo de ejemplo, la superficie interior de un sustrato metálico o recipiente para alimento o bebida, o una parte del mismo, es una superficie de contacto con el alimento, incluso si la superficie metálica interior está revestida con una composición de revestimiento polimérica.

El término “insaturado”, cuando se usa en el contexto de un compuesto, se refiere a un compuesto que incluye al menos un doble enlace no aromático.

La expresión “agente de reticulación” 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 del revestimiento aplicado sobre una superficie o sustrato, incluye revestimientos aplicados tanto directa como indirectamente a la superficie o sustrato. De este modo, por ejemplo, un revestimiento aplicado a una capa de imprimación que se superpone sobre un sustrato constituye un revestimiento aplicado sobre el sustrato.

A menos que se indique lo contrario, el término “polímero” incluye tanto homopolímeros como copolímeros (por ejemplo, polímeros de dos o más monómeros diferentes). Similarmente, a menos que se indique lo contrario, se pretende que el uso de un término que designa a una clase polimérica tal como, por ejemplo, “poliéter” incluya tanto homopolímeros como copolímeros (por ejemplo, poli(copolímeros de eteréster).

El término “comprende” y variaciones del mismo, no tienen un sentido limitante cuando estos términos aparecen en la descripción y las reivindicaciones.

Los términos “preferido” y “preferentemente” se refieren a realizaciones de la divulgación que pueden permitir determinadas ventajas, en determinadas circunstancias. No obstante, también se prefieren otras realizaciones, bajo las mismas u otras circunstancias. Además, la reacción de una o más realizaciones preferidas no implican que otras realizaciones no resulten útiles, y no se pretende que excluyan otras realizaciones del alcance de la invención.

Tal y como se usa en la presente memoria, “un”, “una”, “el”, “la”, “al menos un”, “al menos una”, “uno o más” y “una o más” se usan de manera intercambiable. De este modo, por ejemplo, se puede interpretar que una composición de revestimiento que comprende “un” poliéter significa que la composición de revestimiento incluye “uno o más” poliéteres.

También en la presente memoria, las citas de intervalos numéricos por medio de puntos finales incluyen todos los números subsumidos dentro de ese intervalo (por ejemplo, de 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 4 a 5, etc.).

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES ILUSTRATIVAS

En un aspecto, la presente divulgación proporciona una composición de revestimiento que incluye un polímero, más preferentemente un polímero de aglutinante, e incluso más preferentemente un polímero de aglutinante de poliéter. Aunque la discusión subsiguiente se centra principalmente en los usos finales del revestimiento, se contempla que el polímero de la presente divulgación, así como también los intermedios del mismo, pueden tener utilidad en una diversidad de otros usos finales tales como, por ejemplo, adhesivos o composites.

Preferentemente, las composiciones de revestimiento de la presente divulgación incluyen al menos una cantidad formadora de película del polímero descrito en la presente memoria. Además del polímero, la composición de revestimiento también puede incluir uno o más ingredientes adicionales tales como, por ejemplo, un agente de reticulación, un vehículo líquido, y cualesquiera otros aditivos opcionales. Aunque se puede usar cualquier mecanismo de curado apropiado, se prefieren las composiciones de revestimiento termoestables. Además, aunque actualmente se prefieren las composiciones de revestimiento que incluyen un vehículo líquido, se contempla que el polímero de la presente divulgación pueda presentar utilidad en técnicas de aplicación de revestimiento sólido tales como, por ejemplo, revestimientos en forma de polvo, revestimientos de laminado, etc.

Las composiciones de revestimiento de la presente divulgación pueden tener utilidad en una diversidad de usos finales, incluyendo usos finales de revestimientos para envases. Otros usos finales del revestimiento pueden incluir revestimientos industriales, revestimientos marinos (por ejemplo, para cascos de barco), tanques de almacenamiento (por ejemplo, metal u hormigón), revestimientos arquitectónicos (por ejemplo, sobre recubrimientos, tejados metálicos, techos, puertas de garaje, etc.), herramientas y equipos de jardín, muñecas, revestimientos para automóvil, revestimientos para muebles metálicos, revestimientos de bobina para aparatos domésticos, revestimientos para suelo y similares.

En realizaciones preferidas, la composición de revestimiento resulta apropiada para uso como revestimiento para envase adherente y, más preferentemente, como revestimiento adherente sobre una superficie interior y/o exterior de un recipiente para bebida o alimento. De este modo, en las realizaciones preferidas, la composición de revestimiento resulta apropiada para uso como revestimiento que está en contacto con el alimento. También se contempla que la composición de revestimiento pueda tener utilidad en usos finales de revestimiento de envases para productos cosméticos o envases para productos médicos, y como revestimiento en contacto con fármaco en particular (por ejemplo, como revestimiento interior de una lata de inhalador con dosificación regulada – comúnmente denominado recipiente “MDI”). También se contempla que la composición de revestimiento pueda tener utilidad en aplicaciones de revestimiento en las que el sustrato revestido entre en contacto con los fluidos corporales tales como, por ejemplo, como revestimiento interior para un frasquito de sangre.

En realizaciones preferidas, el polímero de la presente divulgación, que es preferentemente un poli(polímero de éter) incluye uno o más segmentos de la Fórmula (I) siguiente:



en la que cada “Ar” de la Fórmula (I) representa un grupo arilo o heteroarilo y cada uno de los átomos de oxígeno mostrados se encuentra ligado a un átomo del anillo arilo o heteroarilo y está preferentemente presente en un enlace de éter o éster, más preferentemente un enlace de éter. Se prefieren grupos Ar que tengan anillos de seis miembros, siendo particularmente preferidos los grupos Ar que tienen anillos de carbono de seis miembros.

Los grupos Ar preferidos incluyen 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, los grupos Ar tienen menos de 4 átomos de carbono, más preferentemente al menos 5 átomos de carbono, e incluso más preferentemente al menos 6 átomos de carbono. Los grupos fenileno sustituidos o no sustituidos son grupos Ar preferidos.

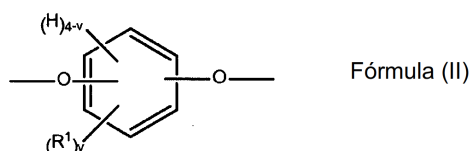
En algunas realizaciones, el grupo Ar de Fórmula (I) puede ser dos o más anillos arilo condensados. Un grupo naftaleno es un ejemplo de dicho grupo Ar.

En algunas realizaciones, el grupo Ar mostrado en la Fórmula (I) incluye uno o más, más preferentemente dos o más, grupos sustituyentes (más preferentemente grupos sustituyentes “voluminosos”). Dichos grupos sustituyentes apropiados se comentan con más detalle a continuación en la presente memoria. En algunas realizaciones, preferentemente uno o más grupos sustituyentes están ligados al anillo, preferentemente en posición orto o meta, más preferentemente en posición orto, con respecto a uno de los átomos de oxígeno mostrados.

Los segmentos de Fórmula (I) pueden ser de cualquier tamaño. Típicamente, los segmentos de Fórmula (I) tienen un peso atómico de menos de 1.000, preferentemente menos de 600, más preferentemente menos de 400 Dalton, incluso más preferentemente menos de 350 Dalton. En algunas realizaciones, los segmentos de Fórmula (I) tienen un peso atómico menor de 250 Dalton.

Los segmentos de Fórmula (I) están preferentemente presentes en una cadena principal del polímero.

En realizaciones preferidas, Ar es un grupo fenileno. Un segmento de Fórmula (I) en el que Ar es un grupo fenileno se muestra a continuación en la Fórmula (II).



en la que:

- “H” indica un átomo de hidrógeno, si está presente,
- cada  $R^1$ , si está presente, es independientemente un átomo o grupo que tiene un peso atómico de al menos 15 Dalton que es de forma preferida sustancialmente no reactivo con un grupo epoxi,
- v es de 0 a 4, y
- en la que dos o más grupos  $R^1$  se pueden unir para formar uno o más grupos cíclicos.

Los átomos de oxígeno mostrados en la Fórmula (II) pueden estar ubicados en cualesquiera posiciones del anillo, incluyendo las posiciones orto, meta o para.

-O-, H y  $R^1$  del grupo fenileno pueden estar ubicados en cualquier posición del anillo unos con respecto a otros. En



5 algunas realizaciones, en las que  $v$  es de 1 a 4, uno o más de  $R^1$  están ubicados en una posición orto del anillo, con respecto a al menos uno de los átomos de oxígeno mostrados. Dependiendo de la ubicación de los átomos de oxígeno mostrados unos con respecto a otros (por ejemplo, orto, meta o para), el segmento de Fórmula (II) puede incluir hasta dos  $R^1$  orto, hasta tres  $R^1$  orto o hasta cuatro  $R^1$  orto, con respecto a los dos átomos de oxígeno. En una realización, cada oxígeno mostrado incluye al menos un grupo  $R^1$  ubicado en posición orto.

10 Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que para los compuestos de monofenol polihídricos tanto (i) la ausencia de un segundo anillo de fenol como, (ii) la presencia de grupos polares adicionales en el anillo de fenol puede contribuir a evitar la actividad estrogénica. Además, se contempla que la presencia de uno o más grupos sustituyentes en el anillo fenol de los compuestos de monofenol polihídricos, y en particular los grupos sustituyentes en posición orto con respecto a los átomos de oxígeno, también pueden contribuir a evitar la actividad estrogénica.

15 Los constituyentes químicos óptimos, el tamaño y/o la configuración (por ejemplo, lineal, ramificada, etc.) de uno o más de los grupos  $R^1$ , si están presentes, puede depender de una diversidad de factores, incluyendo, por ejemplo, la ubicación del grupo  $R^1$  en el grupo arilo. Para evitar cualquier ambigüedad, el término "grupo", cuando se usa en el contexto de grupos  $R^1$  se refiere tanto a átomos individuales (por ejemplo, un átomo de halógeno) como a moléculas (es decir, dos o más átomos).

20 Determinados segmentos preferidos de Fórmula (II) incluyen hasta cuatro grupos  $R^1$  que tienen un peso atómico de al menos 15 Dalton. En algunas realizaciones, los segmentos de Fórmula (II) incluyen hasta cuatro grupos  $R^1$  que tienen un peso atómico de al menos 25, al menos 40, o al menos 50 Dalton. Aunque el tamaño apropiado máximo de  $R^1$  no esté particularmente limitado, típicamente será menor de 500 Dalton, más típicamente menor de 100 Dalton, e incluso más preferentemente menor de 60 Dalton. Los ejemplos no limitantes de grupos  $R^1$  incluyen grupos que tienen al menos un átomo de carbono (por ejemplo, grupos aromáticos), átomos de halógeno, grupos que contienen azufre, o cualquier otro grupo apropiado que, de forma preferida, sea sustancialmente no reactivo con un grupo epoxi.

30 En algunas realizaciones, cada  $R^1$ , si está presente, preferentemente incluye al menos un átomo de carbono, más preferentemente, de 1 a 10 átomos de carbono, e incluso más preferentemente, de 1 a 4 átomos de carbono. Típicamente,  $R^1$  es un grupo de hidrocarburo saturado o insaturado, más típicamente saturado, que puede incluir opcionalmente uno o más heteroátomos diferentes de átomos de carbono o hidrógeno (por ejemplo, N, O, S, Si, un átomo de halógeno, etc.). Los ejemplos de grupos hidrocarburo apropiados pueden incluir sustituidos o no sustituidos: grupos alquilo (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, t-butilo, etc., que incluyen isómeros de los mismos), grupos alquenoilo, grupos alquinoilo, grupos alicíclicos, grupos arilo o combinaciones de los mismos.

35 En algunas realizaciones, el grupo fenileno mostrado en la Fórmula (II) incluye al menos un grupo  $R^1$  alquilo. Como se ha comentado anteriormente, se puede usar cualquier isómero apropiado. De este modo, por ejemplo, se puede usar un grupo butilo lineal o un isómero ramificado, tal como un grupo isobutilo o un grupo terc-butilo. En una realización, un grupo terc-butilo (y más preferentemente un resto terc-butilo) constituye un grupo  $R^1$  preferido.

40 Se contempla que  $R^1$  puede incluir uno o más grupos cíclicos. Además,  $R^1$  puede formar un grupo cíclico o policíclico con uno o más de otros grupos  $R^1$ .

45 En algunas realizaciones, los segmentos de Fórmula (II) pueden incluir uno o más átomos de halógeno (como grupos  $R^1$ ) ubicados en posición orto con respecto a uno o ambos de los átomos de oxígeno mostrados. No obstante, en determinadas realizaciones preferidas, los segmentos de Fórmula (I) y (II) no incluyen ningún átomo de halógeno. Además, en determinadas realizaciones preferidas, el polímero que incluye uno o más segmentos de Fórmula (I) o (II) está preferentemente libre de átomos de halógeno.

50 En realizaciones preferidas, cada  $R^1$ , si está presente, es preferentemente no reactivo con un grupo oxirano a una temperatura menor de 200 °C.

55 Los segmentos actualmente preferidos de Fórmula (II) incluye únicamente un grupo fenileno y, además, preferentemente incluyen un único grupo arilo.

60 Los segmentos de Fórmula (II) puede ser de cualquier peso molecular apropiado, incluyendo cualquiera de los comentados junto con la Fórmula (I). Típicamente, no obstante, los segmentos de Fórmula (II) tienen un peso atómico de 100 a 400 Dalton. En alguna realización, los segmentos de Fórmula (II) tienen un peso atómico menor de 250 Dalton.

65 En realizaciones preferidas, el polímero de la presente divulgación incluye una pluralidad de segmentos de Fórmula (II), que preferentemente están dispersados por toda la cadena principal del polímero, más preferentemente una cadena principal de poliéter. En realizaciones preferidas, los segmentos de Fórmula (II) constituyen una parte sustancial de la masa total del polímero. Típicamente, los segmentos de Fórmula (II) constituyen al menos un 10 por ciento en peso ("% en peso"), preferentemente al menos un 30 % en peso, más preferentemente al menos un 40 %

en peso, incluso más preferentemente al menos un 50 % en peso, y óptimamente al menos un 55 % en peso del polímero.

El porcentaje en peso de los segmentos de Fórmula (II) en el polímero de la presente divulgación puede estar por debajo de las cantidades citadas anteriormente en determinadas situaciones, y puede ser sustancialmente menor. A modo de ejemplo, la concentración de segmentos de Fórmula (II) puede estar fuera de los intervalos citados anteriormente si el polímero de la presente divulgación, que es preferentemente un poli(polímero de éter), incluye componentes adicionales de peso molecular grande tal como puede ocurrir, por ejemplo, cuando el polímero es un copolímero tal como un copolímero que contiene acrílico (por ejemplo, un poli(copolímero de éter) que contiene acrílico formado por medio de injertado de un acrílico en un poli(polímero de éter) de la presente divulgación). En tales realizaciones, el porcentaje en peso de los segmentos de Fórmula (II) presentes en el polímero es preferentemente como se ha descrito anteriormente (por ejemplo,  $\geq 10$  % en peso,  $\geq 30$  % en peso,  $\geq 40$  % en peso,  $\geq 50$  % en peso,  $\geq 55$  % en peso), basado en el porcentaje en peso de segmentos de Fórmula (II) con respecto a la fracción total de poliéter del polímero (sin considerar el peso total de las partes que no son de poliéter tales como, por ejemplo, las partes acrílicas). En general, la fracción total de poliéter del polímero se puede calcular en base al peso total de reaccionantes de fenol polihídrico y poliepóxido incorporados en el polímero.

Dependiendo de la realización particular, el polímero de la presente invención es preferentemente amorfo o semicristalino.

El polímero puede incluir ramificación, si se desea. En realizaciones preferidas, no obstante, el polímero de la presente divulgación es un polímero lineal o sustancialmente lineal.

Si se desea, la cadena principal del polímero puede incluir enlaces de crecimiento por etapas (por ejemplo, enlaces de condensación) diferentes de los enlaces de éter (por ejemplo, además de, o en lugar de, los enlaces de éter), tales, por ejemplo, enlaces de amida, enlaces de carbonato, enlaces de éster, enlaces de urea, enlaces de uretano, etc. De este modo, por ejemplo, en algunas realizaciones, la cadena principal puede incluir enlaces tanto éster como éter. En algunas realizaciones, el polímero es un poli(polímero de éter) que está libre de enlaces de condensación de cadena principal o enlaces de crecimiento por etapas diferentes de los enlaces de éter. En una realización, el polímero se encuentra libre de enlaces de éster de cadena principal.

Preferentemente, el polímero de la presente divulgación incluye grupos hidroxilo. En realizaciones preferidas, el polímero incluye una pluralidad de grupos hidroxilo ligados a la cadena principal. En realizaciones preferidas, las partes poliméricas de la cadena principal polimérica incluyen grupos hidroxilo secundarios distribuidos por toda ella. Los grupos hidroxilo secundarios preferidos están presentes en segmentos  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$  o  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ , que preferentemente proceden de un grupo oxirano. Dichos segmentos se pueden formar, por ejemplo, por medio de reacción de un grupo oxirano y un grupo hidroxilo (preferentemente un grupo hidroxilo de un monofenol polihídrico). En algunas realizaciones, los segmentos  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$  o  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$  están unidos a cada uno de los átomos de oxígeno de éter de los segmentos preferidos de Fórmula (I).

La cadena principal del polímero de la presente divulgación puede incluir cualesquiera grupos terminales apropiados, incluyendo, por ejemplo, grupos epoxi y/o hidroxilo (por ejemplo, un grupo hidroxilo ligado a un anillo heteroarilo o arilo terminal).

En realizaciones preferidas, el polímero de la presente divulgación se forma usando reaccionantes que incluyen al menos un poli(compuesto de epóxido), más típicamente al menos un compuesto de diepóxido. El poli(compuesto de epóxido) se puede mejorar para formar un polímero de aglutinante, más preferentemente un poli(polímero de éter) aglutinante, de un peso molecular apropiado por medio de reacción con un prolongador apropiado o combinación de prolongadores. Los monofenoles polihídricos y los monofenoles dihidricos en particular, son prolongadores preferidos. Los ejemplos de otros prolongadores apropiados pueden incluir poliácidos (y diácidos en particular) o compuestos de fenol que tienen tanto un grupo hidroxilo de fenol como un grupo carboxílico (por ejemplo, ácido para hidroxibenzoico y/o ácido para hidroxifenilacético). Las condiciones para dichas reacciones generalmente se llevan a cabo usando técnicas convencionales que se conocen por parte del experto en la técnica o que se ejemplifican en la sección de ejemplos.

En determinadas realizaciones preferidas, el polímero de la presente invención no incluye ninguna unidad estructural procedente de un monómero de bisfenol. Evitando la inclusión de cualesquiera monómeros de bisfenol en los materiales usados para preparar los polímeros preferidos de la presente divulgación, no existe potencial de que exista algún monómero de bisfenol sin reaccionar en la composición que contiene el poli(polímero de éter).

Típicamente, los monómeros de bisfenol tienen un peso molecular de menos de 500 Dalton, más típicamente menos de 400 Dalton, incluso más típicamente menos de 350 Dalton, etc. Los ejemplos de monómeros de bisfenol incluyen bisfenol A, bisfenol AP, bisfenol AF, bisfenol B, bisfenol BP, bisfenol C, bisfenol E, bisfenol F, bisfenol G, bisfenol I, bisfenol M, bisfenol P, bisfenol PH, bisfenol S, bisfenol TMC, bisfenol Z, 4,4'-(propan-2,2-diil)bis(2,6-dibromofenol), ácido 2,2-bis(4-hidroxifenil)propanoico y similares. Típicamente, los monómeros de bisfenol se sintetizan por medio

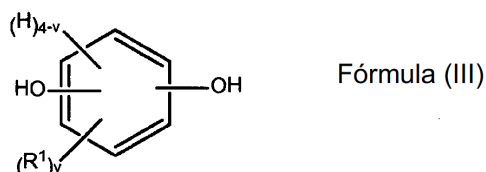
de una reacción de un compuesto de fenol con una cetona (por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, acetona, ciclohexanona, acetofenona, etc.). Bisfenol A, por ejemplo, se sintetiza por medio de reacción de dos equivalentes de fenol con un equivalente de acetona.

- 5 El término "monómero de bisfenol" tal y como se usa en la presente memoria no incluye aductos de monofenoles hídricos y compuestos de enlace tales como diácidos o diepóxidos que no incluyen ninguna unidad estructural procedente de un monómero de bisfenol. De este modo, por ejemplo, un poli(polímero de éter) formado por medio de reacción de los siguientes ingredientes está libre de unidades estructurales procedentes de un monómero de bisfenol: (i) un diepóxido de Fórmula (IV) y (ii) un aducto de dos equivalentes de hidroquinona que se hace reaccionar con un equivalente de éter 1,4-ciclohexandimetanol diglicídico ("CHDMDGE").

15 En algunas realizaciones, el polímero de la presente divulgación no incluye ninguna unidad estructural procedente de un monómero de polifenol polihídrico.

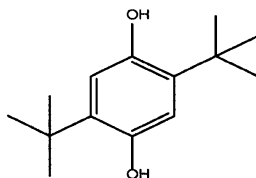
Aunque se pueden usar ingredientes apropiados para formar el polímero, en las realizaciones preferidas actualmente, el polímero se forma por medio de reacción de los ingredientes que incluyen: (a) un poliepóxido de un primer monofenol polihídrico, más preferentemente un diepóxido de un primer monofenol dihídrico, incluso más preferentemente un éter diglicídico de un primer monofenol dihídrico y (b) un segundo monofenol polihídrico, más preferentemente un monofenol dihídrico, en el que el primer y segundo monofenoles polihídrico/dihídrico son iguales o diferentes. En determinadas realizaciones preferidas, ambos componentes (a) y (b) incluyen un segmento de Fórmula (I), y más preferentemente un segmento de Fórmula (II).

25 Un compuesto de monofenol dihídrico útil para la incorporación de segmentos de Fórmula (II) en el polímero de la presente divulgación se muestra en la Fórmula (III) siguiente, en la que  $R^1$  y  $v$  son como en la Fórmula (II):



30 Los ejemplos de compuestos de monofenol dihídricos de Fórmula (III) incluyen catecol y catecoles sustituidos (por ejemplo, 3-metilcatecol, 4-metilcatecol, 4-terc-butil-catecol y similares); hidroquinona e hidroquinonas sustituidas (por ejemplo, metilhidroquinona, 2,5-dimetilhidroquinona, trimetilhidroquinona, tetrametilhidroquinona, etilhidroquinona, 2,5-dietilhidroquinona, trietilhidroquinona, tetraetilhidroquinona, terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butil-hidroquinona y similares); resorcinol y resorcinoles sustituidos (por ejemplo, 2-metilresorcinol, 4-metil resorcinol, 2,5-dimetilresorcinol, 4-etilresorcinol, 4-butilresorcinol, 4,6-di-terc-butilresorcinol, 2,4,6-tri-terc-butilresorcinol y similares); variantes y mezclas de los mismos.

40 En una realización preferida, el poli(polímero de éter) de la presente divulgación se forma usando un diepóxido de 2,5-di-terc-butilhidroquinona, que se muestra a continuación.



45 Los compuestos preferidos de Fórmula (III) no exhiben actividad estrogénica apreciable. De manera apreciable, los compuestos no estrogénicos preferidos exhiben un grado de actividad agonista de estrógeno, en un ensayo competente de receptor de estrógeno humano in vitro, que es menor que la exhibida por genisteína en el ensayo, más preferentemente menor que la exhibida por 4,4'-(propan-2,2-diil)difenol en el ensayo, incluso más preferentemente menor que la exhibida por bisfenol S en el ensayo, incluso más preferentemente menor que la exhibida por 4,4'-(propan-2,2-diil)bis(2,6-dibromofenol) en el ensayo, y óptimamente menor que la exhibida por ácido 2,2-bis(4-hidroxifenil)propanoico en el ensayo. Se ha encontrado, por ejemplo, que 2,5-di-t-butilhidroquinona no exhibe actividad estrogénica apreciable en el ensayo in vitro apropiado, cuyos resultados se sabe que están correlacionados directamente con los resultados del ensayo de proliferación de células MCF-7 ("ensayo MCF7") a través del análisis de compuestos de referencia comunes. Además, también se ha determinado que hidroquinona también es no estrogénica de forma apreciable.

El ensayo MCF-7 es un ensayo útil para evaluar si un compuesto de fenol polihídrico es no estrogénico de forma apreciable. El ensayo MCF-7 usa células MCF-7, clon WS8, para medir si, y en qué medida, una sustancia induce la proliferación celular por medio de mecanismos con mediación de receptor de estrógeno (ER). El método se describe en "Test Method Nomination: MCF-7 Cell Proliferation Assay of Estrogenic Activity" remitido para validación por CentiChem, Inc., a National Toxicology Program Interagency Center for the Evaluation of Alternative Toxicological Methods (NICEATM) el 19 de enero de 2006 (disponible en la red <http://iccvam.niehs.nih.gov/methods/endocrine/endodocs/SubmDoc.pdf>).

A continuación, se proporciona un breve resumen del método del ensayo MCF-7 anteriormente mencionado. Las células MCF-7, clon WS8, se mantienen a 37 °C en RMPI (Roswell Park Memorial Institute médium) que contiene Rojo de Fenol (por ejemplo, GIBCO Número de Catálogo 11875119) y complementado con los aditivos indicados para cultivo rutinario. Se cultiva una alícuota de células mantenidas a 37 °C durante 2 días en medio libre de fenol que contenía un 5 % de suero bovino fetal separado con carbón vegetal en un matraz de cultivo tisular de 25 cm<sup>2</sup>. Usando un dispensador robótico tal como una unidad epMotion 5070, a continuación, se cultivan células MCF-7 a 400 células por pocillo en 0,2 ml de medio de cultivo libre de hormonas en placas Corning de 96 pocillos. Se adaptan las células durante 3 días en medio de cultivo libre de hormonas antes de la adición de la sustancia química de ensayo para evaluar la actividad. El medio que contiene la sustancia química de ensayo se sustituye diariamente durante 6 días. Al final de la exposición de 7 días a la sustancia química de ensayo, se retira el medio, se lavan los pocillos una vez con 0,2 ml de HBSS (Disolución Salina Equilibrada de Hank) y posteriormente se somete a ensayo para cuantificar las cantidades de DNA por pocillo usando modificación de microplaca del ensayo de difenilamina de Burton (DPA), que se usa para calcular el nivel de proliferación celular.

Ejemplos de fenoles polihídricos apreciablemente no estrogénicos incluyen fenoles polihídricos que, cuando se someten a ensayo usando el ensayo MCF-7, exhiben un Efecto Proliferativo Relativo ("RPE") que tiene un valor logarítmico (con base 10) menor de -2,0, más preferentemente un RPE de -3 o menos, e incluso más preferentemente un RPE de -4 o menos. RPE es la relación entre EC50 de la sustancia química de ensayo y EC50 de la sustancia de control 17-beta estradiol 100 veces, donde EC50 es "concentración eficaz 50 % o concentración de estimulación máxima-media para la proliferación celular medida como DNA total en el ensayo MCF-7.

Se proporciona una tabla a continuación que incluye ciertos compuestos polihídricos preferidos a modo de ejemplo de Fórmula (III) y sus valores logarítmicos esperados o medidos de RPE en el ensayo MCF-7.

Compuesto de Monofenol dihidrico de Fórmula (III)	Compuesto de Referencia	Log RPE
	17 β-estradiol	2,00
	Bisfenol S	-2
	4,4´-(propan-2,2-diil)bis(2,6-dibromofenol)	-3
	Ácido 2,2-bis(4-hidroxifenil)propanoico	Menos de -4
2,5-di-t-butilhidroquinona		Menos de -4

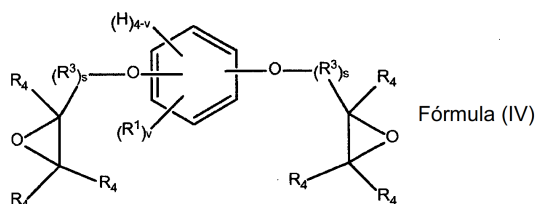
Aunque se muestra en la tabla anterior que 2,5-di-t-butilhidroquinona y ácido 2,2-bis(4-hidroxifenil)propanoico tienen valores de RPE menores de -4, se piensa que el valor RPE de 2,5-di-butilhidroquinona es menor que el valor RPE de ácido 2,2-bis(4-hidroxifenil)propanoico.

El uso de un monofenol polihídrico que no tiene actividad estrogénica apreciable puede resultar beneficioso en caso de que pueda estar presente cualquier fenol polihídrico residual que no haya reaccionado en la composición de revestimiento curado. Aunque el equilibrio de datos científicos no indique que la presencia de revestimientos curados de cantidades muy pequeñas de fenoles polihídricos residuales que tienen actividad estrogénica en un ensayo de células recombinantes in vitro supone un problema para la salud humana, el uso de monofenoles polihídricos que carecen de actividad estrogénica apreciable en dicho ensayo, no obstante, puede resultar deseable desde el punto de vista de percepción pública. De este modo, en realizaciones preferidas, el polímero de la presente divulgación se forma preferentemente usando compuestos de monofenol polihídricos que no exhiban actividad estrogénica apreciable en el ensayo MCF-7.

Los compuestos de monofenol dihidricos de Fórmula (III) se pueden convertir en un diepóxido usando cualesquiera materiales y procesos apropiados. Actualmente, se prefiere el uso de epiclorhidrina en el proceso de epoxidación.

Los grupos epoxi (también denominados comúnmente grupos "oxirano") del poli(compuesto de epóxido) pueden estar unidos al compuesto por medio de un enlace apropiado, que incluye, por ejemplo, enlaces que contienen éster o que contienen éter. Los éteres glicidílicos de fenoles polihídricos y ésteres glicidílicos de fenoles polihídricos son poli(compuestos de epóxido) preferidos, siendo los éteres diglicidílicos particularmente preferidos.

Un poli(compuesto de epóxido) preferido para su uso en la incorporación de segmentos de Fórmula (II) en el polímero de la presente divulgación se muestra a continuación en la Fórmula (IV):



en la que

- $R^1$  y  $v$  son como se ha descrito anteriormente para la Fórmula (II);
- $s$  es de 0 a 1, más preferentemente 1;
- $R^3$ , si está presente, es un grupo divalente, más preferentemente un grupo orgánico divalente; y
- preferentemente, cada  $R^4$ , si está presente, es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, o un grupo hidrocarburo que puede incluir uno o más heteroátomos; más preferentemente cada  $R^4$  es un átomo de hidrógeno.

Típicamente,  $R^3$  es un grupo hidrocarbilo, que opcionalmente puede incluir uno o más heteroátomos. Los grupos hidrocarbilo preferidos incluyen grupos que tienen de uno a cuatro átomos de carbono, prefiriéndose de forma particular los grupos metileno. En algunas realizaciones,  $R^3$  incluye un grupo carbonilo. En una de dichas realizaciones,  $R^3$  incluye un grupo carbonilo que está ligado al átomo de oxígeno mostrado en la Fórmula (IV) (por ejemplo, como en un enlace de éster).

En las realizaciones actualmente preferidas,  $R^4$  es un átomo de hidrógeno.

De manera satisfactoria, los diepóxidos se han generado usando compuestos de monofenol dihidricos de Fórmula (III), y los poli(polímeros de éter) se han producido de forma satisfactoria a partir de los mismos.

Preferentemente,  $v$  de la Fórmula (VI) es 1 o más (por ejemplo, 1, 2, 3, o 4), más preferentemente al menos 2. En determinadas realizaciones preferidas, el grupo fenileno de Fórmula (IV) incluye un  $R^1$  en una o ambas de las posiciones orto del anillo para cada átomo de oxígeno mostrado.

Los compuestos de diepóxido preferidos de Fórmula (IV) son no mutagénicos y más preferentemente no genotóxicos. Un ensayo útil para evaluar tanto la mutagenicidad como la genotoxicidad es el ensayo in vivo en mamíferos conocido como ensayo de electroforesis de gel alcalino de células individuales (denominado ensayo "cometa"). El método se describe en: Tice, R.R. "The single cell gel/comet assay: a microgel electrophoretic technique for the detection of DNA damage and repair in individual cells". Environmental Mutagenesis. Eds. Phillips, D.H. y Venitt, S. Bios Scientific, Oxford, UK, 1995, pp. 315-339. Un resultado de ensayo negativo en el ensayo de cometa indica que un compuesto es no genotóxico y, por tanto, no mutagénico, aunque un ensayo positivo no indique definitivamente lo contrario y en dichos casos se puede utilizar un ensayo más definitivo (por ejemplo, un estudio de alimentación en ratas de dos años).

Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que la presencia de uno o más grupos  $R^1$ , más preferentemente uno o más grupos  $R^1$  orto, en un anillo de fenileno de un compuesto de diepóxido de Fórmula (IV) puede contribuir a que el diepóxido sea no genotóxico. A modo de ejemplo, 2,5-di-t-butilhidroquinona es no genotóxica.

También se contempla que el polímero de la presente divulgación se puede formar por medio de reacción de ingredientes que incluyen el compuesto de monofenol dihidrico de Fórmula (III) y un diepóxido diferente de la Fórmula (IV). Los ejemplos de dichos compuestos de diepóxido pueden incluir éter 1,4-ciclohexanodimetanol diglicidílico (CHDMDGE), éter diglicidílico de neopentil glicol, éter diglicidílico de 2-metil-1,3-propanol, éter diglicidílico de triciclodecano dimetanol y combinaciones de los mismos. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, algunos de dichos diepóxidos alifáticos (por ejemplo, CHDMDGE y éter diglicidílico de neopentil glicol) que tienden a dar lugar a polímeros que tienen menores valores de temperatura de transición vítrea ("Tg") pueden no resultar apropiados para determinadas aplicaciones de revestimiento interior para envases, en las que un polímero de Tg relativamente elevada resulta deseable con fines de resistencia a la corrosión, aunque pueden resultar apropiados para aplicaciones de revestimiento exterior de envases u otros usos finales.

Se puede usar cualquier fenol polihídrico apropiado para mejorar el peso molecular de los diepóxidos de Fórmula (IV) para formar poli(polímeros de éter). No obstante, no se prefiere el uso de bisfenol A o fenoles

polihídricos que exhiban actividad agonista estrogénica equivalente o mayor que la BPS. En determinadas realizaciones, los poliepóxidos de Fórmula (IV) se mejoran con monofenoles polihídricos de Fórmula (III). Hidroquinona es uno de dichos materiales mejorados.

5 Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que resulta más difícil formar un poli(polímero de éter) (usando condiciones y tiempos de proceso razonables) usando, un prolongador, un compuesto de monofenol polihídrico de Fórmula (III) sustituido en múltiples posiciones orto de anillo con grupos sustituyentes de gran tamaño. Por ejemplo, los inventores han encontrado que resulta difícil usar procesos industriales convencionales para hacer reaccionar de forma eficaz 2,5-di-t-butilhidroquinona con monómero de diepóxido para formar un poli(polímero de éter). (De manera bastante sorprendente, 2,5-di-t-butilhidroquinona puede experimentar una reacción con epiclorhidrina para formar un diepóxido que es reactivo con monofenoles dihidricos que no incluyen sustitución orto.). Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que los grupos hidroxilo de determinados compuestos de monofenol dihidrico con sustitución orto pueden resultar no suficientemente accesibles para reaccionar eficazmente con un grupo oxirano de un monómero de diepóxido y formar un enlace de éter.

15 De este modo, en determinadas realizaciones, se usa como prolongador un monofenol dihidrico que preferentemente no presente impedimento estérico con ningún grupo sustituyente voluminoso en posición orto. En algunas realizaciones, puede resultar ventajoso el uso, como prolongador, de un monofenol dihidrico que bien: (i) no incluye ningún grupo R<sup>1</sup> o (ii) no incluye ningún grupo R<sup>1</sup> en posición orto.

20 Si se desea, se pueden incluir uno o más co-oligómeros y/o comonómeros en los reaccionantes usados para generar el polímero de la presente divulgación. Ejemplos no limitantes de dichos materiales incluyen ácido adípico, ácido azelaico, ácido tereftálico, ácido isoftálico y combinaciones de los mismos. Se pueden incluir comonómeros y/o co-oligómeros en una mezcla de reacción inicial de poliepóxido y fenol polihídrico y/o se pueden hacer reaccionar posteriormente con el poli(polímero u oligómero de éter). En las realizaciones actualmente preferidas, no se utiliza un comonómero y/o co-oligómero para producir un poli(polímero de éter) de la presente divulgación.

25 Los polímeros preferidos de la presente divulgación se pueden preparar en una diversidad de pesos moleculares. Los poli(polímeros de éter) preferidos de la presente divulgación tienen un peso molecular promedio expresado en número (Mn) de al menos 2.000, más preferentemente al menos 3.000, e incluso más preferentemente al menos 4.000. El peso molecular del poli(polímero de éter) puede ser tan elevado como sea necesario para la aplicación deseada. Típicamente, no obstante, el Mn del poli(polímero de éter), cuando se adapta para su uso en una composición líquida de revestimiento, no supera 11.000. En algunas realizaciones, el poli(polímero de éter) tiene un Mn de 5.000 a 8.000. En realizaciones en las que el polímero de la presente divulgación es un copolímero, tal como por ejemplo un copolímero acrílico-poliéter, el peso molecular del polímero global puede ser mayor que el citado anteriormente, aunque el peso molecular de la parte de poli(polímero de éter) típicamente sea típicamente como se ha descrito con anterioridad. Típicamente, no obstante, dichos copolímeros tienen un Mn menor de 20.000.

30 El aumento del peso molecular del polímero se puede mejorar por medio del uso de un catalizador en la reacción de un diepóxido con uno o más comonómeros de mejora tales como, por ejemplo, un monofenol dihidrico de Fórmula (III). Los catalizadores típicos que se pueden usar en el aumento del peso molecular del material epoxi de la presente divulgación incluyen aminas, hidróxidos (por ejemplo, hidróxido de potasio), sales de fosfonio y similares. Un catalizador actualmente preferido es un catalizador de sal de fosfonio. El catalizador útil en la presente divulgación está preferentemente presente en una cantidad suficiente para facilitar la reacción de condensación deseada.

35 Alternativamente, los polímeros con terminación epoxi de la presente divulgación se pueden hacer reaccionar con ácidos grasos para formar polímeros que tienen grupos reactivos insaturados (por ejemplo, susceptibles de oxidación al aire), o con ácido acrílico o ácido metacrílico para formar polímeros aptos para curado por radicales libres.

40 El aumento del peso molecular del polímero también se puede mejorar por medio de la reacción de un polímero con terminación de hidroxilo o epoxi de la presente divulgación con un diácido apropiado (tal como ácido adípico).

45 El polímero de la presente divulgación puede exhibir cualquier índice de polidispersidad apropiado (PDI). En realizaciones en las que el polímero es un poli(polímero de éter) destinado a uso como polímero aglutinante de un revestimiento para envase aplicado a líquidos (por ejemplo, un revestimiento de lata para bebida o alimento), el poli(polímero de éter) típicamente exhibe un valor de PDI de 1,5 a 5, más típicamente de 2 a 3,5, y en algunos casos de 2,2 a 3, o de 2,4 a 2,8.

50 Como se ha comentado anteriormente, en determinadas realizaciones preferidas, la composición de revestimiento de la presente divulgación resulta apropiada para su uso en la formación de un revestimiento para envases de contacto con el alimento. Con el fin de exhibir un equilibrio apropiado de las propiedades del revestimiento para su uso como revestimiento para envases de contacto con el alimento, que incluyen resistencia a la corrosión apropiada cuando se encuentra en contacto prolongado con los productos envasados de bebida o alimento que pueden ser de

naturaleza corrosiva, el polímero de la presente divulgación preferentemente tiene una temperatura de transición vítrea ("Tg") de al menos 60 °C, más preferentemente al menos 70 °C, e incluso más preferentemente al menos 80 °C. En realizaciones preferidas, el Tg es menor de 150 °C, más preferentemente menor de 130 °C, e incluso más preferentemente menor de 110 °C. Tg se puede medir por medio de calorimetría de barrido diferencial ("DSC") usando la metodología divulgada en la sección de Métodos de Ensayo. En realizaciones preferidas, el polímero es un poli(polímero de éter) que exhibe un Tg de acuerdo con los valores de Tg anteriormente mencionados.

Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que es importante que el polímero exhiba un valor de Tg tal como se ha descrito anteriormente, en aplicaciones en las que la composición de revestimiento está en contacto con los productos de bebida o alimento durante el procesado de retorta a temperatura elevada (por ejemplo, a temperaturas iguales o mayores de aproximadamente 100 °C y, en ocasiones, acompañadas por presiones mayores que la presión atmosférica, y en particular cuando tiene lugar el procesado de retorta de los productos de bebida o alimento que son de naturaleza químicamente más agresiva. Se contempla que, en algunas realizaciones, tales como, por ejemplo, cuando se destina la composición de revestimiento para uso como barniz externo en un recipiente para bebida o alimento, el valor de Tg del polímero puede ser menor que el descrito con anterioridad (por ejemplo, tan bajo como aproximadamente 30 °C) y la composición de revestimiento puede aún exhibir un equilibrio apropiado de propiedades en el uso final.

Cuando se hace referencia en la presente memoria al valor de Tg de un polímero en el contexto de la composición de revestimiento que incluye el polímero o el artículo revestido con dicha composición de revestimiento, los valores indicados de Tg para el polímero se refieren al valor de Tg del polímero antes de cualquier curado de la composición de revestimiento que incluye el polímero.

Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que la inclusión de un número suficiente de grupos arilo y/o heteroarilo (típicamente grupos fenileno) en el polímero de aglutinante de la presente divulgación constituye un factor importante para lograr un rendimiento de revestimiento apropiado para los envases de contacto con el producto, especialmente cuando el producto a envasar también es un producto de bebida o alimento de los considerados "difíciles de conservar". El chucrut es un ejemplo de producto difícil de conservar. En realizaciones preferidas, los grupos heteroarilo y/o arilo constituyen al menos un 25 % en peso, más preferentemente al menos un 30 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 35 % en peso, y óptimamente al menos un 45 % en peso del poli(polímero de éter), basado en el peso total de los grupos arilo y heteroarilo del polímero, con respecto al peso del poli(polímero de éter). La concentración superior de grupos arilo/heteroarilo no está particularmente limitada, sino que preferentemente la cantidad de dichos grupos está configurada de manera tal que el valor de Tg del poli(polímero de éter) se encuentre dentro de los intervalos de Tg comentados con anterioridad. La cantidad total de los grupos arilo y/o heteroarilo en el poli(polímero de éter) típicamente constituye menos de un 80 % en peso, más preferentemente menos de un 75 % en peso, incluso más preferentemente menos de un 70 % en peso, y óptimamente menos de un 60 % en peso del poli(polímero de éter). La cantidad total de los grupos arilo y/o heteroarilo en el poli(polímero de éter) puede venir determinada en base al peso del monómero que contiene arilo o heteroarilo incorporado en el poli(polímero de éter) y la fracción en peso de dicho monómero que constituye los grupos arilo o heteroarilo. En realizaciones en las que el polímero es un poli(polímero de éter) (por ejemplo, un copolímero acrílico-poliéter), la fracción en peso de los grupos arilo o heteroarilo en la(s) parte(s) del poli(polímero de éter) del copolímero generalmente es como se ha descrito anteriormente, aunque la fracción en peso con respecto al peso total del copolímero pueda ser menor. De este modo, en realizaciones preferidas, la fracción polimérica del polímero incluye una cantidad de grupos fenileno de acuerdo con las cantidades citadas con anterioridad.

En una realización, el polímero de la presente divulgación no incluye ninguna unidad estructural procedente de bisfenol A hidrogenado o diepóxido de bisfenol A hidrogenado.

Los polímeros de la presente divulgación se pueden aplicar a un sustrato como parte de una composición de revestimiento que incluye un vehículo líquido. El vehículo líquido puede ser agua, un disolvente orgánico, o mezclas de diversos de dichos vehículos líquidos. Por consiguiente, las composiciones de revestimiento líquido de la presente divulgación puede ser sistemas basados bien en agua o bien en disolvente. Los ejemplos de disolventes orgánicos apropiados incluyen éteres de glicol, alcoholes, hidrocarburos aromáticos o alifáticos, ésteres dibásicos, cetonas, ésteres y similares, y combinaciones de los mismos. Preferentemente, dichos vehículos están seleccionados para proporcionar una dispersión o solución del polímero para formulación adicional.

Cabe esperar que el poli(polímero de éter) de la presente divulgación pueda estar sustituido por cualquier polímero epoxi convencional presente en la composición de revestimiento para envasado conocida en la técnica. De este modo, por ejemplo, el poli(polímero de éter) de la presente divulgación puede estar sustituido, por ejemplo, por un polímero que contiene BPA-BADGE de un sistema de revestimiento de látex acrílico/epoxi, por un polímero que contiene BADGE/BPA de un sistema de revestimiento epoxi basado en disolvente, etc.

La cantidad de polímero aglutinante de la presente divulgación incluido en las composiciones de revestimiento puede variar ampliamente dependiendo de una diversidad de consideraciones tales como, por ejemplo, el método de

aplicación, la presencia de otros materiales formadores de película, si la composición de revestimiento es un sistema basado en agua o basado en disolvente, etc. Para las composiciones de revestimiento basadas en líquido, no obstante, el polímero aglutinante de la presente divulgación típicamente constituye al menos un 10 % en peso, más típicamente al menos un 30 % en peso, e incluso más típicamente al menos un 50 % en peso de la composición de revestimiento, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición de revestimiento. Para dichas composiciones de revestimiento basadas en líquido, el polímero aglutinante típicamente constituye menos de un 90 % en peso, más típicamente menos de un 80 % en peso, e incluso más típicamente menos de un 70 % en peso de la composición de revestimiento, basado en el peso total de sólidos de resina de la composición de revestimiento.

En una realización, la composición de revestimiento es una composición basada en disolvente orgánico que preferentemente tiene al menos un 20 % en peso de componentes no volátiles ("sólidos"), y más preferentemente al menos un 25 % en peso de componentes no volátiles. Dichas composiciones basadas en disolvente orgánico preferentemente tienen no más de un 40 % en peso de componentes no volátiles, y más preferentemente no más de un 35 % en peso de componentes no volátiles. Para la presente realización, los componentes no volátiles preferentemente incluyen al menos un 50 % en peso del polímero de la presente divulgación, más preferentemente al menos un 55 % en peso del polímero, e incluso más preferentemente al menos un 60 % en peso del polímero. Para la presente realización, preferentemente los componentes no volátiles incluyen no más de un 95 % en peso del polímero de la presente divulgación, y más preferentemente no más de un 85 % en peso del polímero.

En algunas realizaciones, la composición de revestimiento de la presente divulgación es un sistema basado en disolvente que incluye no más de una cantidad *mínima* de agua (por ejemplo, menos de un 2 % en peso de agua), si la hubiera. Un ejemplo de dicha composición de revestimiento es una composición de revestimiento basada en disolvente que incluye no más de una cantidad *mínima* de agua e incluye, en base de sólidos, de un 30 a un 99 % en peso, más preferentemente de un 50 a un 85 % en peso de poli(polímero de éter) de la presente divulgación; una cantidad apropiada de agente de reticulación (por ejemplo, un agente de reticulación fenólico o un agente de reticulación de anhídrido); y opcionalmente un material de relleno inorgánico (por ejemplo, TiO<sub>2</sub>) u otros aditivos opcionales. En dicha composición de revestimiento basada en disolvente de la presente divulgación, el poli(polímero de éter) es un poli(polímero de éter) de alto peso molecular que preferentemente tiene un Mn de 7.500 a 10.500, más preferentemente de 8.000 a 10.000, e incluso más preferentemente de 8.500 a 9.500.

En una realización, la composición de revestimiento es una composición basada en agua que preferentemente tiene al menos un 15 % en peso de componentes no volátiles ("sólidos"). En una realización, la composición de revestimiento es una composición basada en agua que preferentemente tiene no más de un 50 % en peso de componentes no volátiles, y más preferentemente no más de un 40 % en peso de componentes no volátiles. Para la presente realización, preferentemente los componentes no volátiles incluyen al menos un 5 % en peso del polímero de la presente divulgación, más preferentemente al menos un 25 % en peso del polímero, incluso más preferentemente al menos un 30 % en peso del polímero, y óptimamente al menos un 40 % en peso del polímero. Para la presente realización, preferentemente los componentes no volátiles incluyen no más de un 70 % en peso del polímero de la presente divulgación, y más preferentemente no más de un 60 % en peso del polímero.

Si se desea un sistema basado en agua, se pueden usar técnicas tales como las descritas en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.943.187; 4.076.676; 4.247.439; 4.285.847; 4.413.015; 4.446.258; 4.963.602; 5.296.525; 5.527.840; 5.830.952; 5.922.817; 7.037.584 y 7.189.787. Los sistemas de revestimiento basados en agua de la presente divulgación pueden incluir opcionalmente uno o más disolventes orgánicos, que típicamente pueden estar seleccionados para ser miscibles en agua. El sistema de vehículo líquido de las composiciones de revestimiento basadas en agua típicamente incluye al menos un 50 % en peso de agua, más típicamente al menos un 75 % en peso de agua, y en algunas realizaciones más de un 90 % en peso o un 95 % en peso de agua. Se puede usar cualquier medio apropiado para hacer que el polímero de la presente divulgación sea miscible en agua. Por ejemplo, el polímero puede incluir una cantidad apropiada de grupos salinos tales como grupos salinos iónicos o catiónicos para hacer que el polímero sea miscible en agua (o grupos capaces de formar dichos grupos salinos). Los grupos de base o ácido neutralizados son grupos salinos preferidos.

En algunas realizaciones, el polímero de la presente divulgación está unido covalentemente a uno o más materiales (por ejemplo, oligómeros o polímeros) que tienen grupos salinos o formadores de sal para hacer que el polímero sea dispersable en agua. El material que contiene el grupo salino o formador de sal puede ser, por ejemplo, oligómeros o polímeros que (i) se forman in situ antes de, durante o después de la formación del polímero de la presente divulgación o (ii) se proporcionan como materiales preconformados que se hacen reaccionar con un polímero preconformado o incipiente de la presente divulgación. La unión covalente se puede lograr gracias a cualquier medio apropiado que incluye, por ejemplo, por medio de reacciones que impliquen dobles enlaces carbono-carbono, abstracción de hidrógeno (por ejemplo, por medio de una reacción que implique injertado mediado por peróxido de benzoílo por medio de abstracción de hidrógeno tal como, por ejemplo, se describe en la patente de Estados Unidos N<sup>o</sup>. 4.212.781), o la reacción de grupos funcionales reactivos complementarios tal como sucede, por ejemplo, en las reacciones de condensación. En una realización, se utiliza un compuesto de enlace para unir covalentemente el poli(polímero de éter) y el material que contiene sal o grupo formador de sal. En determinadas realizaciones preferidas, el uno o más materiales que tienen grupos salinos o formadores de sal es un material acrílico, más



preferentemente un material acrílico con funcionalidad de ácido o anhídrido.

En una realización, se puede formar un polímero dispersable en agua a partir de polímeros preconformados (por ejemplo, (a) un polímero con funcionalidad de oxirano, tal como, por ejemplo, un poli(polímero de éter), que preferentemente tiene al menos un segmento de Fórmula (I) y (b) un polímero con funcionalidad de ácido tal como, por ejemplo, un polímero acrílico con funcionalidad de ácido) en presencia de una amina, más preferentemente de una amina terciaria. Si se desea, se puede combinar un polímero con funcionalidad de ácido con una amina, más preferentemente una amina terciaria, para neutralizarlo al menos parcialmente antes de la reacción con un polímero con funcionalidad de oxirano que preferentemente tiene al menos un segmento de Fórmula (I).

En otra realización, se puede formar un polímero dispersable en agua a partir de un polímero con funcionalidad de oxirano (más preferentemente un poli(polímero de éter) descrito en la presente memoria) que preferentemente tiene al menos un segmento de Fórmula (I) que se hace reaccionar con monómeros etilénicamente insaturados para formar un polímero con funcionalidad de ácido, que posteriormente se puede neutralizar, por ejemplo, con una base tal como una amina terciaria. De este modo, por ejemplo, en una realización, se puede formar un polímero dispersable en agua que preferentemente tiene al menos un segmento de Fórmula (I) de acuerdo con las consideraciones de polimerización acrílica de la patente de Estados Unidos Nos. 4.285.847 y/o 4.212.781, que describen técnicas para el injertado de grupos acrílicos con funcionalidad de ácido (por ejemplo, por medio del uso de peróxido de benzoilo) en polímeros con funcionalidad epoxi. En otra realización, se puede conseguir la polimerización acrílica a través de la reacción de monómeros etilénicamente insaturados con la insaturación presente en el polímero que preferentemente contiene al menos un segmento de Fórmula (I). Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N°. 4.517.322 y/o la Solicitud Publicada de Estados Unidos N°. 2005/0196629 para los ejemplos de dichas técnicas.

En otra realización, se puede formar un polímero dispersable en agua que tenga la estructura E-L-A, en la que E es una parte epoxi del polímero formado a partir de un poli(polímero de éter) descrito en la presente memoria, A es una parte acrílica polimerizada del polímero, y L es una parte de enlace del polímero que una covalentemente E a A. Dicho polímero se puede preparar, por ejemplo, a partir de (a) un poli(polímero de éter) descrito en la presente memoria que preferentemente tiene aproximadamente dos grupos epoxi, (b) un compuesto de enlace insaturado que preferentemente tiene (i) un doble enlace carbono-carbono no aromático, enlaces dobles carbono-carbono no aromáticos conjugados, o un triple enlace carbono-carbono y (ii) un grupo funcional capaz de reaccionar con un grupo epoxi (por ejemplo, un grupo carboxílico, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo amido, un grupo mercapto, etc.). Los compuestos de enlace preferidos incluyen 12 o menos átomos de carbono, siendo ácido sórbico un ejemplo de uno de dichos compuestos de enlace preferidos. Preferentemente, la parte acrílica incluye uno o más grupos salinos o grupos formadores de sal (por ejemplo, grupos ácidos tales como los presentes en los monómeros de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente saturado). Dichos polímeros se pueden formar, por ejemplo, usando un poli(polímero de éter) libre de BPA y BADGE de la presente divulgación en combinación con los materiales y técnicas divulgados en la patente de Estados Unidos N°. 5.830.952 o la Solicitud Publicada de Estados Unidos N°. 2010/0068433.

En algunas realizaciones, la composición de revestimiento de la presente divulgación está sustancialmente libre de componentes acrílicos. Por ejemplo, en algunas realizaciones la composición de revestimiento incluye menos de un 5 % en peso o menos de un 1 % en peso de monómeros acrílicos polimerizados (por ejemplo, una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que incluye al menos algún monómero seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico o ésteres de los mismos).

Si se desea, se puede combinar un polímero con funcionalidad de ácido con una base (más preferentemente una amina, incluso más preferentemente una amina terciaria) para neutralizarlo al menos parcialmente antes de la reacción con un polímero con funcionalidad de oxirano que preferentemente tiene al menos un segmento de Fórmula (I).

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

En algunas realizaciones, la composición de revestimiento de la presente divulgación es una composición de revestimiento de bajo VOC que preferentemente incluye no más de 0,4 kilogramos ("kg") de compuestos orgánicos volátiles ("VOC") por litro de sólidos, más preferentemente no más de 0,3 kg de VOC por litro de sólidos, incluso más preferentemente no más de 0,2 kg de VOC por litro de sólidos, y óptimamente no más de 0,1 kg de VOC por litro de sólidos.

Opcionalmente, los diluyentes reactivos se pueden usar para dar lugar a dichas composiciones de revestimiento de bajo contenido en VOC. Preferentemente, el diluyente reactivo funciona como disolvente o, de lo contrario, rebaja la viscosidad de la mezcla de reaccionantes. El uso de uno o más diluyentes reactivos como "disolvente" elimina o

reduce la necesidad de incorporar una cantidad sustancial de otros codisolventes (tales como butanol) durante el procesado.

Los diluyentes reactivos apropiados para uso en la presente divulgación preferentemente incluyen monómeros reactivos con radicales libres y oligómeros. Se puede usar una pequeña cantidad de diluyente reactivo que puede experimentar reacción con el polímero de la presente divulgación (por ejemplo, monómeros hidroxilo tales como metacrilato de 2-hidroxi etilo, monómeros de amida tales como acrilamida y monómeros de Nmetilol tales como N-metilol acrilamida). Los diluyentes reactivos apropiados incluyen, por ejemplo, compuestos vinílicos, compuestos de acrilato, compuestos de metacrilato, acrilamida, acrilonitrilos y similares y combinaciones de los mismos. Los compuestos vinílicos apropiados incluyen, por ejemplo, vinil tolueno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, estirenos sustituidos y similares y combinaciones de los mismos. Los compuestos de acrilato apropiados incluyen acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxi etilo, poli(acrilato de etilen glicol), acrilato de isobornilo y combinaciones de los mismos. Los compuestos de metacrilato apropiados incluyen, por ejemplo, metacrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de 2-hidroxi etilo, poli(metacrilato de etilen glicol), poli(metacrilato de propilen glicol) y similares y combinaciones de los mismos. Los diluyentes reactivos preferidos incluyen estireno y acrilato de butilo. La patente de Estados Unidos N<sup>o</sup>. 7.037.584 proporciona discusión adicional de materiales y métodos apropiados que se refieren al uso de diluyentes reactivos en las composiciones de revestimiento para envasado de bajo contenido de VOC.

Opcionalmente, se puede emplear cualquier cantidad apropiada de uno o más diluyentes reactivos en las composiciones de revestimiento de la presente divulgación. Por ejemplo, se puede usar una cantidad de uno o más diluyentes reactivos suficiente para lograr el contenido de VOC de las composiciones de revestimiento de bajo contenido en VOC anteriormente mencionadas. En algunas realizaciones, la composición de revestimiento incluye al menos un 1 % en peso, al menos un 5 % en peso, o al menos un 10 % en peso del diluyente reactivo polimerizado.

En una realización, se mezcla un poli(polímero de éter) de la presente divulgación, en cualquier orden apropiado, con un componente acrílico (por ejemplo, una resina acrílica) y un diluyente reactivo. El poli(polímero de éter) y la resina acrílica se hacen reaccionar preferentemente uno con el otro (aunque se pueden usar como mezcla simple), bien antes o bien después de la adición de diluyentes reactivos, para formar un copolímero de acrilato-poliéter. El poliéter-acrilato y los diluyentes reactivos se dispersan preferentemente a continuación en agua. Posteriormente, el diluyente reactivo se polimeriza en presencia del copoli(polímero de éter)-acrilato para formar una composición de revestimiento que tiene el contenido bajo de VOC deseado. En el presente contexto, la expresión "diluyente reactivo" se refiere a monómeros y oligómeros que preferida y esencialmente son no reactivos con la poli(resina de éter) o cualquier resto de ácido carboxílico (u otro grupo funcional) que pudiera estar presente, por ejemplo, en la resina acrílica, en las condiciones de mezcla contempladas. Preferentemente, los diluyentes reactivos también son capaces de experimentar una reacción para formar un polímero, descrita como red interpenetrante con el polímero de la presente divulgación, o con restos insaturados que pueden estar opcionalmente presentes, por ejemplo, en una resina acrílica.

La composición de revestimiento de la presente divulgación también puede incluir otros ingredientes opcionales que no afecten negativamente a la composición de revestimiento o la composición de revestimiento curada que resulta de la misma. Dichos ingredientes opcionales se incluyen típicamente en la composición de revestimiento para mejorar la estética de la composición; para facilitar la fabricación, el procesado, la manipulación, o la aplicación de la composición; o para mejorar de forma adicional una propiedad funcional particular de la composición de revestimiento o la composición de revestimiento curada que resulta de la misma. Por ejemplo, la composición que incluye el polímero de la presente divulgación puede incluir opcionalmente agentes de reticulación, materiales de relleno, catalizadores, lubricantes, pigmentos, tensioactivos, tintes, colorantes, agentes que confieren tonalidad, coalescentes, prolongadores, agentes anticorrosión, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, agentes dispersantes, antioxidantes, materiales de neutralización de oxígeno, promotores de adhesión, estabilizadores de luz, agentes antiespumantes y mezclas de los mismos, según se requiera proporcionar las propiedades de película deseadas. Preferentemente, cada ingrediente opcional se incluye en una cantidad suficiente para ser útil para la finalidad deseada, pero no en una cantidad tal que afecte negativamente a la composición de revestimiento o la composición de revestimiento curada que resulta de la misma.

Las composiciones de revestimiento preferidas de la presente divulgación son sustancialmente libres de uno o ambos de BPA o BADGE móvil, de forma más preferida esencialmente libres de estos compuestos, incluso de forma más preferida esencial y completamente libres, y de forma óptima completamente libres de estos compuestos. Preferentemente, la composición de revestimiento está sustancialmente libre de uno o ambos de BPA u BADGE ligado, de forma más preferida esencialmente libres de estos compuestos, incluso de forma más preferida esencial y completamente libres, y de forma óptima completamente libres de estos compuestos. Además, las composiciones preferidas también están sustancialmente libres, de forma más preferida esencialmente libres, incluso de forma más preferida esencial y completamente libres, y de forma óptima completamente libres de uno o más, o todos, de: bisfenol S, bisfenol F y éter diglicídílico de bisfenol F o bisfenol S. En algunas realizaciones, la composición está sustancialmente libre, de forma más preferida esencialmente libre, incluso de forma más preferida esencial y

completamente libre, y de forma óptima esencialmente libre de monómeros de bisfenol y epóxidos de los mismos.

Los ingredientes usados para preparar el polímero de la presente divulgación están preferentemente libres de cualesquiera monómeros de fenil dihidrico, o diepóxidos correspondientes (por ejemplo, éteres diglicidílicos), que exhiban actividad agonista estrogénica en el ensayo MCF-7 igual o mayor que la exhibida por 4,4'-(propan-2,2-diil)difenol en el ensayo. Más preferentemente, los ingredientes anteriormente mencionados están libres de cualesquiera fenoles dihidricos, o diepóxidos correspondientes, que exhiban actividad agonista estrogénica en el ensayo MCF-7 igual o mayor que la de bisfenol S. Incluso más preferentemente, los ingredientes anteriormente mencionados están libres de cualesquiera monómeros de fenol dihidrico, o diepóxidos correspondientes, que exhiban actividad agonista estrogénica en el ensayo MCF-7 igual o mayor que la de 4,4'-(propan-2,2-diil)bis(2,6-dibromofenol). Óptimamente, el polímero no incluye ninguna unidad estructural procedente de un monómero de fenol dihidrico (o preferentemente cualquier otro monómero de fenol polihídrico), o epóxido del mismo, que tenga actividad agonista estrogénica mayor que ácido 2,2-bis(4-hidroxifenil)propanoico. Preferentemente, lo mismo resulta cierto para cualesquiera otros componentes de la composición que incluye el polímero.

Las composiciones de revestimiento de la presente divulgación se pueden formular usando uno o más agentes de curado opcionales (por ejemplo, resinas de reticulación, en ocasiones denominadas "agentes de reticulación"). La elección del agente de reticulación particular típicamente depende del producto particular que se formule. Por ejemplo, ciertas composiciones de revestimiento son altamente coloreadas (por ejemplo, revestimientos con color dorado). Típicamente, estos revestimientos se pueden formular usando agentes de reticulación que tienden por sí mismos a tener un color amarillento. Por el contrario, generalmente los revestimientos blancos se formulan usando agentes de reticulación que no amarillean, o únicamente una pequeña cantidad de un agente de reticulación de amarilleo.

Los ejemplos apropiados de dichos agentes de curado son resinas de curado reactivas con hidroxilo tales como fenoplastos, aminoplastos, isocianatos con y sin forma de bloques o mezclas de los mismos.

Las resinas de fenoplasto apropiadas incluyen los productos de condensación de aldehídos con fenoles. Formaldehído y acetaldehído son aldehídos preferidos. Se pueden emplear diversos fenoles tales como fenol, cresol, p-fenilfenol, p-terc-butilfenol, p-terc-amilfenol, ciclopentilfenol y compuestos de Fórmula (III).

Las resinas de aminoplasto apropiadas 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. Los ejemplos de resinas de reticulación de aminoplasto apropiadas incluyen, sin limitación, resinas de benzoguanamina-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, formaldehído-melamina eterificada y resinas de urea-formaldehído.

Generalmente, ejemplos de otros agentes de curado apropiados son isocianatos di, tri, o polivalentes aromáticos, cicloalifáticos o alifáticos, con o sin forma de bloques, tales como diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexilo y similares. Generalmente, ejemplos no limitantes adicionales de isocianatos apropiados con forma de bloques incluyen isómeros de diisocianato de isoforona, diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de fenileno, diisocianato de tetrametil xileno, diisocianato de xilileno y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se usan isocianatos con forma de bloques que tienen un Mn de al menos 300, más preferentemente al menos 650, incluso más preferentemente al menos 1.000.

Los isocianatos poliméricos con forma de bloques son útiles en determinadas realizaciones. Algunos ejemplos de isocianatos poliméricos con forma de bloques apropiados incluyen un biuret o isocianurato de un diisocianato, un "trímero" trifuncional, o una mezcla de los mismos. Los ejemplos de isocianatos poliméricos con forma de bloques apropiados incluyen TRIXENE BI 7951, TRISENE BI 7984, TRIXENE BI 7963, TRIXEN BI 7981 (los materiales TRIXENE se encuentran disponibles en Baxenden Chemicals, Ltd., Accrington, Lancashire, Inglaterra), DESMODUR BL 317A, DESMODUR BL3272, DESMODUR BL3370, DESMODUR BL 3475, DESMODUR BL 4265, DESMODUR PL 340, DESMODUR VP LS 2078, DESMODUR VP LS 2117 y DESMODUR VP LAS 2352 (los materiales DESMODUR se encuentran disponibles en Bayer Corp., Pittsburgh, PA, Estados Unidos), o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de trímeros apropiados 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) que se hace reaccionar con un mol de otro compuesto tal como, por ejemplo, un triol (por ejemplo, trimetilolpropano).

El nivel de agente de curado (por ejemplo, agente de reticulación) usado depende típicamente del tipo de agente de curado, el tiempo y la temperatura de calentamiento, el peso molecular del polímero de aglutinante, y las propiedades de revestimiento deseadas. Si se usa, típicamente el agente de reticulación está presente en una cantidad de hasta un 50 % en peso, preferentemente hasta un 30 % en peso, y más preferentemente hasta un 15 % en peso. Si se usa, preferentemente el agente de reticulación está presente en una cantidad de al menos un 0,1 % en peso, más preferentemente al menos un 1 % en peso, e incluso más preferentemente al menos un 1,5 % en peso. Estos porcentajes en peso están basados en el peso total de los sólidos de resina de la composición de

revestimiento.

En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento de la presente divulgación son revestimientos "libres de formaldehído" que incluyen, o liberan como resultado del curado, no más de un 1 % en peso de formaldehído, no más de un 0,5 % en peso de formaldehído, no más de un 0,25 % en peso de formaldehído, o no más de un 5 % en peso de formaldehído. Se piensa que la ausencia de resina fenólica y/o melamina contribuye a que la composición de revestimiento esté, de forma apreciable, libre de formaldehído.

Como se ha comentado previamente, en algunas realizaciones, la composición de revestimiento de la presente divulgación incluye un componente acrílico que puede opcionalmente unirse covalentemente al poli(polímero de éter) descrito en la presente memoria. En algunas realizaciones, el componente acrílico puede estar presente como polímero por separado mezclado con el poli(polímero de éter) (además de cualquier componente acrílico que se pueda unir covalentemente al poli(polímero de éter)).

La composición de revestimiento de la presente divulgación puede incluir cualquier cantidad de componente acrílico apropiada para producir la película deseada o las propiedades de revestimiento. En las realizaciones preferidas que contienen componente acrílico, la composición de revestimiento incluye una cantidad de componente acrílico de al menos un 5 % en peso, más preferentemente al menos un 10 % en peso, e incluso más preferentemente al menos un 15 % en peso, tal y como viene determinado por una cantidad de mezcla monomérica usada para preparar el componente acrílico y basado en el peso total de sólidos de resina en el sistema de revestimiento. En realizaciones preferidas, preferentemente, la composición de revestimiento incluye una cantidad de componente acrílico menor de un 95 % en peso, más preferentemente menor de un 75 % en peso, e incluso más preferentemente menor de un 30 a un 40 % en peso, tal y como viene determinado por una cantidad de mezcla monomérica usada para preparar el componente acrílico y basado en el peso total de los sólidos de resina en el sistema de revestimiento.

En determinadas realizaciones basadas en agua en las que al menos parte del componente acrílico está unido covalentemente al poli(polímero de éter), al menos una parte de los monómeros acrílicos usados para formar el componente acrílico preferentemente son capaces de dar lugar a un poli(polímero de éter) dispersable en agua. En tales realizaciones, preferentemente el componente acrílico se forma a partir de una mezcla monomérica etilénicamente insaturada que incluye uno o más ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados. Preferentemente, el uno o más ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados dan lugar al polímero dispersable en agua tras neutralización con una base. Los monómeros de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado apropiados incluyen, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido sórbico, ácido fumárico y mezclas de los mismos. El monómero acrílico también puede incluir, por ejemplo, acrilamida o metacrilamida que puede dar lugar al polímero dispersable en agua. Los componentes acrílicos preferidos para su uso en aplicaciones de revestimiento para envasado están sustancialmente libres, o completamente libres, de monómeros de tipo acrilamida o metacrilamida.

Los monómeros acrílicos usados para formar el componente acrílico pueden incluir de un 0 % a un 95 % en peso total de los monómeros, de monómeros vinílicos.

Preferentemente, el componente acrílico incluye uno o más monómeros no funcionales y uno o más monómeros funcionales (más preferentemente monómeros con funcionalidad de ácido, e incluso más preferentemente monómeros acrílicos con funcionalidad de ácido). En las realizaciones actualmente preferidas, el componente acrílico incluye uno o más monómeros vinílicos. Preferentemente, el componente acrílico se prepara a través de una polimerización con crecimiento de cadena usando uno o más monómeros etilénicamente insaturados. Los ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados apropiados incluyen monómeros no funcionales tales como estireno, haloestirenos,  $\alpha$ -metilestireno, ésteres alquílicos de ácido acrílico (por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, etc.), ésteres alquílicos de ácido metacrílico y/o ácido crotónico (por ejemplo, crotonatos y metacrilatos de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo), vinil ciclohexano, vinil ciclooctano, vinil ciclohexeno, diacrilato de hexanodiol, maleato de dimetilo, fumarato de dibutilo y diésteres similares, vinil naftaleno, vinil tolueno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinil ciclooctano, metacrilato de alilo, acrilato de 2-etilhexilo y diésteres de anhídrido maleico; y monómeros funcionales tales como monómeros con funcionalidad de ácido (por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, anhídrido maleico y ésteres de los mismos, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido fumárico y ácido sórbico), monómeros con funcionalidad de amina (por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, etc.), monómeros con funcionalidad hidroxil (por ejemplo, monómeros de metacrilato o acrilato de hidroxialquilo tales como acrilato de hidroxietilo (HEA), metacrilato de hidroxietilo (HEMA), acrilato de hidroxipropilo (HPA), metacrilato de hidroxipropilo (HPMA), etc.); y variaciones y combinaciones de los mismos. Los monómeros no funcionales preferidos incluyen estireno, acrilato de etilo, metacrilato de butilo y combinaciones de los mismos. Los monómeros funcionales preferidos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el componente acrílico está al menos sustancialmente libre de estireno.

La combinación y/o relación(es) de los monómeros anteriores se puede ajustar para proporcionar una propiedad

deseada de revestimiento o película. Preferentemente, al menos una parte de los monómeros anteriores son capaces hacer que el sistema de resina sea dispersable en un vehículo acuoso. Los ejemplos de monómeros capaces de hacer que el sistema de resina sea dispersable en un vehículo acuoso incluyen monómeros con funcionalidad de ácido que forman grupos salinos tras neutralización con una base.

Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que, para determinadas realizaciones de la presente divulgación, el Tg del componente acrílico es un factor que contribuye a que las composiciones de revestimiento exhiban una resistencia apropiada frente a los procesos de retorta asociados a determinados productos de bebida y alimento. En general, la ecuación de Fox se puede emplear para calcular el valor de Tg teórico del componente acrílico. En algunas realizaciones, el componente acrílico tiene un Tg de al menos 40 °C, preferentemente al menos 60 °C, más preferentemente al menos 80 °C, e incluso más preferentemente al menos 90 °C. A modo de ejemplo, el polímero dispersable en agua que tiene una estructura E-L-A descrita anteriormente en la presente memoria puede incluir un componente acrílico que tiene dicho Tg. Preferentemente, el componente acrílico tiene un Tg menor de 280 °C, más preferentemente menor de 220 °C, incluso más preferentemente menor de 180 °C, incluso más preferentemente menor de 160 °C, y óptimamente menor de 150 °C. En algunas realizaciones, el componente acrílico tiene un Tg menor de 130 °C, o menor de 120 °C. En algunas realizaciones, el componente acrílico tiene un Tg mayor de 100 °C, más preferentemente de 100 °C a 120 °C.

En otras realizaciones (por ejemplo, cuando la resistencia estricta a los procesos de retorta no constituye un problema), puede resultar beneficioso el uso de un componente acrílico que tenga un Tg menor de 50 °C, menor de 40 °C, o incluso menor de 30 °C.

La composición de revestimiento de la presente divulgación puede también incluir otros polímeros opcionales que no afecten negativamente a la composición de revestimiento o a la composición de revestimiento curada que resulta de la misma. Típicamente, dichos polímeros opcionales se incluyen en la composición de revestimiento como material de relleno, aunque también se pueden incluir, por ejemplo, como polímero aglutinante, material de reticulación, o para proporcionar las propiedades deseadas. Se pueden incluir uno o más polímeros opcionales (por ejemplo, polímeros de material de relleno) en cantidad suficiente para servir a un fin concreto, pero no en una cantidad tal que afecte negativamente a la composición de revestimiento o composición de revestimiento curada resultante de la misma.

Dichos materiales poliméricos adicionales pueden ser no reactivos, y además, funcionar simplemente como materiales de relleno. Dichos polímeros de material de relleno no reactivos opcionales incluyen, por ejemplo, poliésteres, acrílicos, poliamidas, poliéteres y novolacas. Alternativamente, dichos materiales poliméricos o monómeros adicionales pueden ser reactivos con otros componentes de la composición (por ejemplo, un polímero insaturado o con funcionalidad de ácido). Si se desea, los polímeros reactivos se pueden incorporar a las composiciones de la presente divulgación, con el fin de proporcionar funcionalidad adicional con diversos fines, incluyendo reticulación o dispersión del polímero de la presente divulgación en agua. Los ejemplos de dichos polímeros reactivos incluyen, por ejemplo, poliésteres funcionalizados, acrílicos, poliamidas y poliéteres.

Un ingrediente opcional preferido es un catalizador para aumentar la tasa de curado. Los ejemplos de catalizadores incluyen, pero sin limitación, ácidos fuertes (por ejemplo, ácido fosfórico, ácido dodecibenceno sulfónico (DDBSA), disponible como CYCAT 600 de Cytec, ácido metano sulfónico (MSA), ácido p-toluen sulfónico (pTSA), ácido dinonilnaftaleno disulfónico (DN-NDSA) y ácido tríflico); compuestos de amonio cuaternario; compuestos de fósforo; y compuestos de estaño, titanio y cinc. Ejemplos específicos incluyen, sin limitación, un haluro de tetraalquil amonio, un acetato o yoduro de tetraalquil o tetraaril fosfonio, octoato de cinc, trifenilfosfina y catalizadores similares conocidos por las personas expertas en la técnica. Si se usa, preferentemente el catalizador está presente en una cantidad de al menos un 0,01 % en peso, y más preferentemente al menos un 0,1 % en peso, basado en el peso de material no volátil de la composición de revestimiento. Si se usa, preferentemente el catalizador está presente en una cantidad no mayor de un 3 % en peso, y más preferentemente no mayor de un 1 % en peso, basado en el peso de material no volátil de la composición de revestimiento.

Otro ingrediente útil opcional es un lubricante (por ejemplo, una cera), que facilita la generación de artículos metálicos fabricados (por ejemplo, cierres y extremos de latas para bebida o alimento) confiriendo lubricidad a las láminas de sustrato metálico revestido. Los ejemplos no limitantes de los lubricantes apropiados incluyen, por ejemplo, ceras naturales tales como cera de carnauba o cera de lanolina, lubricantes de tipo politetrafluoroetano (PTFE) y polietileno. Si se usa, preferentemente, el lubricante está presente en la composición de revestimiento en una cantidad de al menos un 0,1 % en peso y preferentemente no más de un 2 % en peso, y más preferentemente no más de 1 % en peso, basado en el peso total del material no volátil de la composición de revestimiento.

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

Opcionalmente, los tensioactivos se pueden añadir a la composición de revestimiento, por ejemplo, para contribuir al flujo y humectación del sustrato. Los ejemplos de tensioactivos, incluyen, pero no se limitan a, poliéteres de nonilfenol y sales y tensioactivos similares conocidos por las personas expertas en la técnica. Si se usa, el tensioactivo está presente preferentemente en una cantidad de al menos un 0,01 % en peso, y más preferentemente al menos un 0,1 % en peso, basado en el peso de los sólidos de resina. Si se usa, el tensioactivo está presente preferentemente en una cantidad no mayor de un 10 % en peso, y más preferentemente no mayor de un 5 % en peso, basado en el peso de sólidos de resina.

En algunas realizaciones, el poli(polímero de éter) de la presente divulgación se incluye en una capa de un sistema de revestimiento de monocapa o multicapa que incluye una capa que incorpora una dispersión termoplástica (por ejemplo, una dispersión de poliolefina hidrogenada tal como, por ejemplo, un poli(organosol de cloruro de vinilo ("PVC")). En una realización, el poli(polímero de éter) se incluye en una capa de imprimación de dicho sistema de revestimiento de multicapa que incluye otra capa (por ejemplo, una capa superior) que incorpora una dispersión termoplástica. Dichos sistemas de revestimiento de multicapa se describen en la Solicitud Provisional de Estados Unidos Nº. 61/681.590 titulada "Container Coating System" (Número de Expediente del Mandatario 160-P-2218USP1) presentada el 9 de agosto de 2012. En otra realización, el poli(polímero de éter) se incluye en la capa que incorpora la dispersión termoplástica, por ejemplo, como estabilizador para PVC y/o una co-resina, que se describe en la Solicitud Provisional de Estados Unidos Nº. 61/681.602 titulada "Stabilizer and Coating Compositions Thereof" (Número de Expediente del Mandatario 160P-2207ISP1) presentada el 9 de agosto de 2012.

En algunas realizaciones, la composición de revestimiento se encuentra "libre de PVC". Es decir, en algunas realizaciones, la composición de revestimiento preferentemente contiene menos de un 2 % en peso de materiales de cloruro de vinilo u otros materiales vinílicos halogenados, más preferentemente menos de un 0,5 % en peso de dichos materiales, incluso más preferentemente menos de 1 ppm de dichos materiales.

La composición de revestimiento de la presente divulgación puede estar presente en forma de capa de sistema de revestimiento de monocapa o una o más capas de un sistema de revestimiento de multicapa. La composición de revestimiento se puede usar como revestimiento de imprimación, revestimiento intermedio, revestimiento superior o una combinación de los mismos. El espesor de revestimiento de una capa particular y el sistema de revestimiento global varía dependiendo del material de revestimiento usado, el sustrato, el método de aplicación del revestimiento, y el uso final del artículo revestido. Los sistemas de revestimiento de monocapa o multicapa que incluyen una o más capas formadas a partir de una composición de revestimiento de la presente divulgación pueden tener cualquier espesor de revestimiento global apropiado, pero típicamente tienen un espesor promedio total de revestimiento seco de 1 a 60 micrómetros y más típicamente de 2 a 15 micrómetros. Típicamente, el espesor total de revestimiento para aplicaciones de latas rígidas para bebida o alimento es de 3 a 10 micrómetros. Los sistemas de revestimiento para aplicaciones de cierre pueden tener un espesor promedio de revestimiento de hasta 15 micrómetros. En determinadas realizaciones en las que la composición de revestimiento se usa como revestimiento interior en un bidón (por ejemplo, un bidón para uso con productos de bebida o alimento), el espesor total de revestimiento puede ser de aproximadamente 25 micrómetros.

Las composiciones de revestimiento de la presente divulgación son particularmente útiles para sustratos de metal de revestimiento.

La composición de revestimiento de la presente divulgación se puede aplicar a un sustrato bien antes o bien después de conformar el sustrato para dar lugar al artículo (tal como, por ejemplo, un recipiente para bebida o alimento o una parte del mismo). En una realización, se proporciona el método que incluye: aplicar la composición de revestimiento descrita en la presente memoria a un sustrato metálico (por ejemplo, aplicar la composición al sustrato metálico en forma de una bobina o lámina plana), endurecer la composición, y conformar (por ejemplo, por medio de estampación) el sustrato para dar lugar a un recipiente de envase o una parte del mismo (por ejemplo, una lata para bebida o alimento o una parte de la misma). Por ejemplo, los extremos de latas para bebida (por ejemplo, los extremos remachados de latas para bebida que tienen un remache para unir la pestaña de apertura a la misma) que tienen un revestimiento curado de la presente divulgación sobre una superficie de la misma se pueden conformar en dicho proceso. En otra realización, la composición de revestimiento se aplica a una lata preconformada para bebida o alimento, o una parte de la misma. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición de revestimiento se aplica por medio de pulverización a una superficie interior de una lata preconformada para bebida o alimento (por ejemplo, típicamente como sucede con las latas de "dos piezas" para bebida o alimento).

En una realización, la composición de revestimiento de la presente divulgación es un revestimiento de "pulverización interior" basado en agua para aplicación por pulverización a las superficies interiores de una lata de dos piezas para bebida o alimento, que preferentemente incluye de un 15 a un 40 % en peso de materiales no volátiles, más preferentemente de un 15 a un 25 % en peso de materiales no volátiles, para pulverizar interiormente las latas de dos piezas para bebida o alimento (por ejemplo, latas de dos piezas de aluminio o acero para bebida o alimento).

El sustrato metálico usado en la conformación de las latas rígidas para bebida o alimento, o partes de las mismas, típicamente tiene un espesor dentro del intervalo de 0,005 pulgadas (0,13 mm) a 0,025 pulgadas (0,64 mm).

Comúnmente, se usa acero electrometalizado con estaño, acero laminado en frío y aluminio como sustratos metálicos para las latas para bebida o alimento, o partes de las mismas. En realizaciones en las que se emplea un sustrato metalizado en la conformación, por ejemplo, un artículo para envasado, el espesor del sustrato metalizado puede ser incluso más fino que el descrito con anterioridad.

5 Tras aplicar la composición de revestimiento al sustrato, la composición se puede curar usando una diversidad de procesos, que incluyen, por ejemplo, el calentamiento en horno por cualesquiera de los métodos convencionales, o cualquier otro método que proporcione una temperatura elevada apropiada para el curado del revestimiento. El proceso de curado se puede llevar a cabo en cualesquiera etapas discretas o combinadas. Por ejemplo, se pueden  
10 secar los sustratos a temperatura ambiente para dejar las composiciones de revestimiento en estado ampliamente no reticulado. Los sustratos revestidos se pueden calentar para curar por completo las composiciones. En determinados casos, las composiciones de revestimiento de la presente divulgación se pueden secar y curar en una etapa.

15 Las condiciones de curado varían dependiendo del método de aplicación y el uso final deseado. El proceso de curado se puede llevar a cabo a cualquier temperatura apropiada, incluyendo, por ejemplo, temperaturas de horno dentro del intervalo de 100 °C a 300 °C, y más típicamente de 177 °C a 250 °C. Si la bobina metálica es el sustrato a revestir, el curado de la composición de revestimiento aplicada se puede llevar a cabo, por ejemplo, por medio de calentamiento del sustrato metálico revestido durante un período de tiempo apropiado hasta una temperatura  
20 máxima de metal ("PMT") de preferentemente más de 350 °F (177 °C). Más preferentemente, la bobina metálica revestida se calienta durante un período de tiempo apropiado (por ejemplo, de 5 a 900 segundos, más típicamente de 5 a 30 segundos) hasta una PMT de al menos 425 °F (218 °C).

25 Las composiciones de revestimiento de la presente divulgación pueden resultar apropiadas, por ejemplo, para revestimiento por pulverización, revestimiento de bobina, revestimiento por lavado, revestimiento de plancha y revestimiento con soldadura lateral (por ejemplo, revestimiento con soldadura lateral de latas para alimento). A continuación, se proporciona una discusión adicional de dichos métodos de aplicación. Se contempla que las composiciones de revestimiento de la presente divulgación se pueden usar de manera apropiada en cada uno de estos métodos de aplicación comentados de forma adicional a continuación, incluyendo los usos finales asociados a  
30 las mismas.

El revestimiento por pulverización incluye la introducción de la composición revestida en el interior del recipiente de envasado preconformado. Los recipientes típicos para envasado preconformados apropiados para revestimiento por pulverización incluyen latas para alimento, recipientes para bebida y cerveza y similares. Preferentemente, el  
35 proceso de pulverización utiliza una boquilla de pulverización capaz de revestir de manera uniforme el interior del recipiente de envasado preconformado. El recipiente preconformado pulverizado se somete posteriormente a calentamiento para retirar cualesquiera vehículos residuales (por ejemplo, agua y disolventes) y endurecer el revestimiento.

40 Se describe un revestimiento de bobina como el revestimiento de una bobina continua compuesta por un metal (por ejemplo, acero o aluminio). Una vez revestida, la bobina de revestimiento se somete a un ciclo corto de curado electromagnético, ultravioleta y/o térmico, para endurecer (por ejemplo, secado y curado) el revestimiento. Los revestimientos de bobina proporcionan sustratos metálicos revestidos (por ejemplo, acero y/o aluminio) que pueden estar fabricados para dar lugar a artículos conformados, tales como latas para alimento trefiladas en dos piezas,  
45 latas para alimento de tres piezas, extremos de latas para alimento, latas planchadas y trefiladas, extremos de latas para bebida y similares. En una realización, la composición de revestimiento de la presente divulgación es una composición de revestimiento basada en agua que se aplica a un revestimiento de acero o aluminio a partir del cual se fabrican posteriormente extremos remachados de latas para bebida.

50 El revestimiento por lavado se describe comercialmente como el revestimiento del exterior de latas planchadas y trefiladas de dos piezas ("D&I") con una capa fina de revestimiento protector. El exterior de estas latas D&I se "reviste por lavado" haciendo pasar las latas D&I de dos piezas pre-conformadas bajo una cortina de la composición de revestimiento. Las latas se invierten, es decir, el extremo abierto de la misma está en posición "hacia abajo" cuando se hace pasar a través de la cortina. Esta cortina de composición de revestimiento adopta un aspecto de  
55 "tipo cascada". Una vez que las latas pasan bajo esta cortina de la composición de revestimiento, el material de revestimiento líquido reviste eficazmente el exterior de cada lata. Se retira el exceso de revestimiento a través del uso de una "cuchilla de aire". Una vez que la cantidad deseada de revestimiento se aplica al exterior de cada lata, se hace pasar la misma a través de un horno de curado electromagnético, ultravioleta y/o térmico para endurecer (por ejemplo, secar y curar) el revestimiento. El tiempo de residencia de la lata revestida dentro de los confines del horno de curado es típicamente de 1 minuto a 5 minutos. La temperatura de curado dentro de este horno típicamente varía  
60 de 150 °C a 220 °C.

Se describe el revestimiento de plancha como el revestimiento de piezas separadas de una diversidad de materiales (por ejemplo, acero o aluminio) que típicamente se han cortado previamente en "planchas" cuadradas o  
65 rectangulares. Las dimensiones típicas de estas planchas son de aproximadamente un metro cuadrado. Una vez

revestidas, el revestimiento se endurece (por ejemplo, se seca y cura) y las planchas revestidas se recogen y preparan para fabricación posterior. Los revestimientos de planchas proporcionan un sustrato metálico revestido (por ejemplo, acero o aluminio) que se puede fabricar satisfactoriamente para dar lugar a artículos conformados, tales como latas para alimento trefiladas en dos piezas, latas para alimento de tres piezas, extremos de latas para alimento, latas planchadas y trefiladas, extremos de latas para bebida (incluyendo, por ejemplo, extremos remachados de latas para bebida que tienen un remache para unir la pestaña de apertura a la misma) y similares. En una realización, la composición de revestimiento de la presente divulgación es una composición de revestimiento basada en disolvente que se aplica a planchas de acero o aluminio que se fabrican posteriormente para dar lugar a los artículos para envasado descritos con anterioridad.

Se describe un revestimiento de soldadura lateral como aplicación de un revestimiento en forma de polvo o la aplicación de pulverización de un revestimiento líquido sobre el área soldada de latas conformadas para alimento de tres piezas. Cuando se preparan latas para alimento de tres piezas, se conforma una pieza rectangular de sustrato revestido para dar lugar a un cilindro. La formación del cilindro se hace permanente debido a la soldadura de cada lado del rectángulo por medio de soldadura térmica. Una vez soldada, cada lata típicamente requiere una capa de revestimiento, que protege la "soldadura" expuesta frente a la corrosión u otros efectos para el alimento contenido en el interior. Los revestimientos que desempeñan esta función se denominan "bandas de soldadura lateral". Las bandas de soldadura lateral se aplican por pulverización y se curan rápidamente por medio de calentamiento residual procedente de la operación de soldadura además de un pequeño horno electromagnético, ultravioleta y/o térmico.

También se prevén otros métodos de curado y aplicación comercial, por ejemplo, electro-revestimiento, revestimiento por extrusión, laminado, revestimiento en forma de polvo y similares.

En realizaciones en las que se pretende que la composición de revestimiento se use como revestimiento interno para envasado, la composición de revestimiento, cuando se cura de forma apropiada, preferentemente tiene una resistencia a la corrosión adecuada para soportar el contacto prolongado con el producto envasado, así como también cualesquiera condiciones de procesado, sin degradación inapropiada. Las composiciones de revestimiento interior para envases, cuando se aplican a un sustrato metálico (por ejemplo, un sustrato metálico usado en la sección siguiente de Ejemplos), con un espesor de revestimiento coherente con el que se usa típicamente en el uso final particular para envasado y se cura de forma apropiada, preferentemente son capaces de soportar en inmersión en disolución acuosa al 2 % de NaCl durante 90 minutos a una temperatura de 121 °C y una presión de 1,05 kilogramos por centímetro cuadrado sin exhibir una reducción inapropiada de la integridad de película, tal como formación de ampollas o pérdida de adhesión (por ejemplo, usando los métodos de la sección de Métodos de Ensayo). Preferentemente, los revestimientos interiores para el extremo de latas para bebida son capaces de pasar el ensayo anterior usando una disolución acuosa al 1 % de ácido cítrico en lugar de la disolución de NaCl al 2 %.

El polímero de la presente divulgación se puede usar en aplicaciones de revestimiento en forma de polvo para el uso en la conformación de un revestimiento polimérico diferente. De este modo, en algunas realizaciones, la composición de revestimiento de la presente divulgación es una composición de revestimiento en forma de polvo que preferentemente no incluye un vehículo líquido (aunque puede incluir cantidades de traza de agua residual o disolvente orgánico). Preferentemente, la composición de revestimiento en forma de polvo está en forma de polvo de flujo libre finamente dividido. En realizaciones preferidas, la composición en forma de polvo es una composición en forma de polvo termoestable que forma un revestimiento termoestable cuando se cura de forma apropiada. La discusión siguiente se refiere a realizaciones de revestimiento en forma de polvo de la presente divulgación.

La composición de revestimiento en forma de polvo de la presente divulgación puede ser particularmente útil en usos finales en los que el sustrato revestido se destina a superficies de contacto para consumo por parte de personas o contacto estrecho con personas. Por ejemplo, las composiciones de revestimiento en forma de polvo se pueden usar para revestir: superficies de recipientes para alimento o bebidas, recipientes cosméticos, o recipientes medicinales; superficies de válvulas y empalmes, incluyendo superficies destinadas a contacto con agua potable u otros líquidos de consumo; superficies de tuberías, incluyendo superficies internas de tuberías de agua u otras tuberías para conducción de líquidos; y superficies de tanques, incluyendo superficies internas de tanques de agua tales como tanques de acero atornillados. Para los revestimientos en forma de polvo que están en contacto con agua potable, la composición de revestimiento curado en forma de polvo debería preferentemente cumplir con la norma ANSI/NSF 61. Algunos ejemplos de empalmes incluyen artículos para uso en sistemas de conducción de líquidos (por ejemplo, para uso en conducción de agua potable) tales como conectores (por ejemplo, conectores de rosca o brida), codos, separadores de flujo (por ejemplo, empalmes con forma de T, etc.), dispositivos para evitar el retroceso de flujo, tapones para extremos de tubería y similares.

Preferentemente, la composición de revestimiento en forma de polvo incluye una cantidad de formación de película del polímero de la presente divulgación que, en realizaciones preferidas es un poli(polímero de éter) que tiene segmentos de Fórmula (I). Con el fin de facilitar la estabilidad de la composición de revestimiento en forma de polvo durante el almacenamiento antes de uso, preferentemente se escoge un polímero de la presente divulgación que tenga un Tg de al menos 40 °C, más preferentemente al menos 50 °C, e incluso más preferentemente al menos



60 °C. Preferentemente, la composición de revestimiento en forma de polvo incluye al menos un 50 % en peso, más preferentemente al menos un 70 % en peso, e incluso más preferentemente al menos un 90 % en peso del polímero de la presente divulgación, basado en los sólidos de resina totales.

5 Típicamente, las composiciones de revestimiento en forma de polvo utilizan polímeros aglutinantes que tienen un peso molecular diferente (típicamente un peso molecular menor) que los de las composiciones de revestimiento de envasado de líquidos para uso en latas metálicas para bebida o alimento. Cuando se usa en composiciones de revestimiento en forma de polvo, preferentemente el polímero de la presente divulgación tiene un peso molecular promedio expresado en número (Mn) de al menos 1.000, más preferentemente al menos 1.200, e incluso más  
10 preferentemente al menos 1.500. En dichas aplicaciones, el polímero de la presente divulgación preferentemente tiene un Mn de menos de 6.000, más preferentemente menos de 5.000, e incluso más preferentemente menos de 4.000.

15 Preferentemente, la composición de revestimiento en forma de polvo incluye al menos un polvo de base que incluye el polímero de la presente divulgación. El polvo de base puede además incluir uno o más ingredientes opcionales, que pueden incluir cualesquiera ingredientes divulgados en la presente memoria. Preferentemente, el polvo de base incluye el polímero de la presente divulgación como componente principal en base en peso, y más preferentemente incluye al menos un 50 % en peso del polímero. En algunas realizaciones, el polímero de la presente divulgación comprende la totalidad o sustancialmente la totalidad del polvo de base.

20 Las partículas del polvo de base pueden ser de cualquier tamaño apropiado. Preferentemente, las partículas del polvo de base exhiben un tamaño de partícula de 1 micrómetro a 200 micrómetros, más preferentemente de 19 a 150 micrómetros.

25 El polvo de base puede incluir cualquier distribución apropiada de tamaños de partícula. En algunas realizaciones, el tamaño de partícula mediano del polvo de base es preferentemente de al menos 20 micrómetros, más preferentemente de al menos 30 micrómetros, e incluso más preferentemente de al menos 40 micrómetros. En algunas realizaciones, el tamaño mediano de partícula es preferentemente menor de 150 micrómetros, más preferentemente menor de 100 micrómetros, e incluso más preferentemente menor de 60 micrómetros. Los tamaños  
30 medianos de partícula referenciados en el presente párrafo son tamaños de partícula de diámetro mediano expresados en base en volumen, que pueden venir determinados, por ejemplo, por medio de difracción de láser.

Las composiciones en forma de polvo de la presente divulgación también pueden contener uno o más de otros ingredientes opcionales. Preferentemente, los ingredientes opcionales no afectan negativamente a las  
35 composiciones en forma de polvo o artículos formados a partir de los mismos. Dichos ingredientes opcionales se pueden incluir, por ejemplo, para mejorar la estética; para facilitar la fabricación, procesado y/o manipulación de las composiciones en forma de polvo o artículos formados a partir de las mismas; y/o para mejorar de forma adicional una propiedad particular de las composiciones en forma de polvo o artículos formados a partir de las mismas. Preferentemente, cada ingrediente opcional se incluye en cantidad suficiente para asumir la finalidad deseada, pero  
40 no en una cantidad tal que afecte negativamente a la composición en forma de polvo o el revestimiento curado resultante de la misma. El uno o más ingredientes opcionales puede estar presente con la misma partícula o una partícula diferente del polímero de la presente divulgación, o una combinación de las mismas. En realizaciones preferidas, uno o más ingredientes opcionales están presentes en las partículas del polvo de base junto con el polímero de la presente divulgación. Si está presente en partículas diferentes de las del polvo de base, las partículas  
45 del(de los) ingrediente(s) opcional(es) preferentemente tiene(n) un tamaño de partícula en el intervalo general de los tamaños de partícula del polvo de base.

Preferentemente, la composición en forma de polvo incluye uno o más agentes de curado opcionales (por ejemplo, agentes de reticulación). Los agentes de curado apropiados pueden incluir agentes de reticulación fenólicos, preferentemente agentes de reticulación fenólicos libres de BPA; diciandiamida, que puede estar opcionalmente  
50 sustituida; compuestos con funcionalidad de carboxilo tales como, por ejemplo, poli(resinas de éster) con funcionalidad de carboxilo o resinas acrílicas con funcionalidad de carboxilo; y combinaciones de los mismos. La composición en forma de polvo puede incluir cualquier cantidad apropiada del uno o más agentes de reticulación. En algunas realizaciones, el agente de reticulación está presente en la composición en forma de polvo en una cantidad  
55 de hasta un 15 % en peso, preferentemente de hasta un 10 % en peso, y más preferentemente de hasta un 5 % en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento en forma de polvo. Si se usa, preferentemente el agente de reticulación está presente en una cantidad de al menos un 0,1 % en peso, más preferentemente de al menos un 0,5 % en peso, e incluso más preferentemente de al menos un 1 % en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento en forma de polvo.

60 Un acelerador de curado opcional puede estar presente en la composición de revestimiento en forma de polvo para facilitar el curado. Cuando se usa, la composición de revestimiento en forma de polvo típicamente incluye de un 0,1 % en peso a un 3 % en peso de uno o más aceleradores de curado, siendo 2-metilimidazol un ejemplo de acelerador de curado preferido. Otros aceleradores de curado apropiados pueden incluir imidazoles, sales de fosfonio, aminas terciarias, sales de amonio cuaternarias, anhídridos, poliamidas, aminas alifáticas, aductos de  
65

amina-resina epoxi y combinaciones de los mismos.

Opcionalmente, la composición de revestimiento en forma de polvo puede incluir uno o más agentes de control de flujo para mejorar el flujo, humectación y/o propiedades de nivelación de la película curada. Si se usan, los agentes de control de flujo están típicamente presentes en una cantidad de un 0,01 % en peso a un 5 % en peso, más típicamente de un 0,2 % en peso a un 2 % en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento en forma de polvo. Los ejemplos de agentes de control de flujo apropiados incluyen poli(acrilatos), tales como poli(acrilato de 2-etilhexilo) y diversos copolímeros de acrilato de 2-etilhexilo.

Opcionalmente, la composición de revestimiento en forma de polvo puede incluir uno o más agentes de fluidización para facilitar la preparación de la composición en forma de polvo que fluye de forma libre. Si se usa, típicamente el agente de fluidización está presente en una cantidad de un 0,01 % en peso a un 5 % en peso, más típicamente de un 0,05 % en peso a un 0,5 % en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento en forma de polvo. Los agentes de fluidización apropiados incluyen, sílices pirógenas de un tamaño de partícula apropiado. Preferentemente, dichos agentes de fluidización se pueden añadir tras el proceso de mezcla en masa fundida, tal como a la escama sometida a extrusión antes o después de la trituración.

Opcionalmente, el material de relleno inorgánico y/o el pigmento coloreado se pueden incluir en las composiciones de revestimiento en forma de polvo. Los ejemplos de dichos materiales apropiados pueden incluir silicatos de calcio tales como, por ejemplo, volastonita; sulfato de bario; carbonato de calcio; mica; talco; sílice; óxido de hierro; dióxido de titanio; negro de carbono; ftalocianinas; óxido de cromo; y combinaciones de los mismos.

Las composiciones de revestimiento en forma de polvo se pueden preparar por medio de cualesquiera métodos apropiados. En una realización, se mezclan juntos en masa fundida parte o la totalidad de los ingredientes, lo que se puede conseguir, por ejemplo, usando extrusores convencionales de husillo individual o gemelar. Preferentemente la temperatura de la etapa de mezcla en masa fundida se controla para evitar cualquier reticulación apreciable. Típicamente, la temperatura de mezcla en masa fundida se escoge de manera que la temperatura de la mezcla fundida no supere 100 °C a 150 °C. Opcionalmente, los ingredientes se pueden pre-mezclar antes de la mezcla. Tras la mezcla en masa fundida y el enfriamiento, la mezcla resultante, que típicamente es una fracción sometida a extrusión, se puede procesar para dar lugar un polvo usando técnicas convencionales de molienda. Opcionalmente, el polvo molido resultante se puede tamizar para retirar las partículas que se encuentren fuera del intervalo deseado de tamaño de partícula. Opcionalmente, el polvo se puede mezclar con uno o más polvos para formar la composición de revestimiento en forma de polvo terminada. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, el polvo molido se combina con un polvo de agente de fluidización bien antes o bien después del tamizado opcional.

Las composiciones de revestimiento en forma de polvo se pueden aplicar a un sustrato usando cualquier método apropiado. Típicamente, el sustrato es un sustrato metálico (por ejemplo, hierro colado, acero, etc.), que puede ser un metal desnudo o puede estar opcionalmente pretratado y/o imprimado. Uno de dichos métodos apropiados es la aplicación de pulverización electrostática de un polvo cargado sobre el sustrato. Alternativamente, el sustrato se puede aplicar, por ejemplo, por medio de inmersión del sustrato en un lecho de polvo fluidizado. En una realización preferida, el polvo se aplica al sustrato caliente que se ha calentado a una temperatura entre 190 °C y 240 °C. Tras el contacto del sustrato metálico caliente, el polvo se funde, reacciona y forma un revestimiento continuo que preferentemente es suave y uniforme. En otra realización, el polvo se aplica a una temperatura próxima a una temperatura ambiente y el sustrato revestido en forma de polvo se calienta posteriormente a una temperatura suficiente para provocar que el polvo se funda, reaccione y forme un revestimiento continuo que preferentemente es suave y uniforme.

La fusión y curado (por ejemplo, reticulación) de la composición en forma de polvo se puede llevar a cabo en etapas de calentamiento combinadas o discretas. En las realizaciones actualmente preferidas, se usa una etapa de calentamiento combinada en la que la composición de revestimiento en forma de polvo se calienta a una temperatura suficiente para fundir el polvo y curar el revestimiento continuo resultante. La temperatura de calentamiento y la duración del mismo varían dependiendo de una diversidad de factores, incluyendo, por ejemplo, el uso final. Con fines de curado del revestimiento, la temperatura de calentamiento es típicamente de al menos 150 °C, y más típicamente al menos 200 °C. En general, se puede usar una baja temperatura de curado si se emplea un tiempo de curado largo. La temperatura de curado típicamente no supera 240 °C. El tiempo de curado puede variar, por ejemplo, de 30 segundos a 30 minutos, dependiendo de la temperatura de curado y el uso final.

El espesor del revestimiento en forma de polvo curado varía dependiendo del uso final particular. No obstante, típicamente el revestimiento curado en forma de polvo tiene un espesor promedio de revestimiento dentro del intervalo de 25 a 1.500 micrómetros, y más típicamente de 50 a 500 micrómetros. En algunas realizaciones, se usa un espesor promedio de revestimiento dentro del intervalo de 125 a 300 micrómetros.

#### MÉTODOS DE ENSAYO

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

Calorimetría de Barrido Diferencial

Se prepararon algunas muestras para calorimetría de barrido diferencial (“DSC”) aplicando en primer lugar la composición líquida de resina sobre paneles de chapa de aluminio. Posteriormente se calentaron los paneles en un horno eléctrico Fisher Isotemp durante 20 minutos a 300 °F (149 °C) para retirar los materiales volátiles. Tras enfriamiento hasta temperatura ambiente, se rasparon las muestras de los paneles, se pesaron en cazoletas de muestra convencionales y se analizaron usando un método convencional DSC de calentamiento-enfriamiento-calentamiento. Se equilibraron las muestras a -60 °C, posteriormente se calentaron a 20 °C por minuto hasta 200 °C, se enfriaron a -60 °C, y posteriormente se calentaron de nuevo a 20 °C por minuto hasta 200 °C. Se calcularon las temperaturas de transición vítrea a partir del termograma del último ciclo de calentamiento. Se midió la temperatura de transición vítrea en el punto de inflexión de la transición.

Adhesión

Se lleva a cabo el ensayo de adhesión para evaluar si el revestimiento se adhiere al sustrato revestido. El ensayo de adhesión se llevó a cabo de acuerdo con ASTM D 3359 – Método de Ensayo B, usando una cinta SCOTCH 610, disponible en 3M Company de Saint Paul, Minnesota. Generalmente, la adhesión se puntúa en una escala de 0-10, donde la puntuación de “10” indica sin fallo de adhesión, una puntuación de “9” indica que un 90 % del revestimiento permanece adherido, una puntuación de “8” significa que un 80 % del revestimiento permanece adherido y similar. Típicamente, se desean puntuaciones de adhesión de 10 para los revestimientos comercialmente viables.

Resistencia al blanqueamiento

La resistencia al blanqueamiento mide la capacidad del revestimiento para resistir ataque por parte de diversas disoluciones. Típicamente, el blanqueamiento se mide por medio de la cantidad de agua absorbida en el interior de la película revestida. Cuando la película absorbe agua, generalmente se vuelve turbia o parece blanca. Generalmente, el blanqueamiento se mide visualmente usando una escala de 0-10, en la que la puntuación de “10” indica sin blanqueamiento y una puntuación de “0” indica blanqueamiento completo de la película. Se desean puntuaciones de blanqueamiento de al menos 7 para revestimientos comercialmente viables y óptimamente de 9 o más.

Cuarteo – Resistencia al impacto reverso

El impacto reverso mide la capacidad del sustrato revestido para soportar la deformación encontrada cuando se somete a impacto por parte de una perforadora de aluminio con un cabezal semiesférico y puede ser indicativo, por ejemplo, de la capacidad de un revestimiento de lata para bebida o alimento para soportar un evento de caída. Para la presente evaluación, se somete el sustrato revestido a una fuerza de 36 libras por pulgada (4,07 N) usando un Dispositivo de Ensayo de Impacto y Plegado BYK-Gardner “total” y se puntuó visualmente la micro-fracturación o la micro-fractura – comúnmente denominada cuarteo. Se sometieron las piezas de ensayo a impacto sobre el lado reverso o no revestido. Una puntuación de 10 indica sin cuarteo y sugiere una flexibilidad suficiente y curado. Una puntuación de 0 indica fallo completo. Preferentemente, los revestimientos comercialmente viables muestran un cuarteo reducido o nulo en el ensayo de impacto reverso. En los datos presentados en la Tabla 1 siguiente, “w” se refiere a las partes de la tira revestida sumergida en agua y “wv” se refiere a las partes de la tira revestida que se exponen a vapor de agua en el espacio de cabecera.

Resistencia al proceso

El ensayo de proceso determina la capacidad del revestimiento para soportar temperaturas y presiones elevadas cuando se encuentra en contacto con agua. Con frecuencia, dichas condiciones están presente en los procesos de pasteurización y se usan junto con los productos de bebida o alimento. Típicamente, un sustrato revestido se somete a ensayo como se muestra a continuación. Se sumergen parcialmente tiras de sustrato metálico revestido (por ejemplo, tiras de 1,5 pulgadas por 7 pulgadas (3,8 cm por 17,8 cm) de estaño electrometalizado, “ETP”) en agua desionizada, y se colocan las tiras parcialmente sumergidas en un dispositivo de calentamiento a presión y se someten a 90 minutos de presión elevada apropiada para lograr una temperatura de 250 °F (≈ 121 °C). A continuación, se someten a ensayo las tiras calientes en cuanto a adhesión de revestimiento y blanqueamiento como se ha descrito con anterioridad. Preferentemente, los revestimientos comercialmente viables proporcionan una resistencia de proceso apropiada con perfecta adhesión (puntuación de 10) y puntuaciones de blanqueamiento de al menos 5, óptimamente, de al menos 9.

Resistencia al disolvente

Se mide el alcance de “curado” o reticulación de un revestimiento como resistencia frente a disolventes, tal como etil metil cetona (MEK) o alcohol isopropílico (IPA). El ensayo se lleva a cabo como se describe en ASTM D 5402-93. Se presenta el número de frotados dobles (es decir, un movimiento hacia atrás y hacia adelante). Preferentemente, la resistencia del disolvente MEK es de al menos 30 frotados dobles.

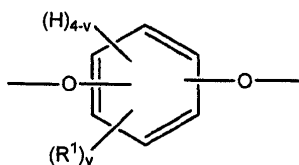
A continuación, se resume la divulgación de la presente solicitud.

1. Un artículo que comprende:

un recipiente de envasado, o una parte del mismo, que tiene un sustrato metálico y una composición de

revestimiento dispuesta sobre al menos una parte del sustrato, en la que la composición de revestimiento incluye un poli(polímero de éter) que está sustancialmente libre de bisfenol A ligado, bisfenol F, bisfenol S y epóxidos de los mismos y es un producto de reacción de ingredientes que incluyen:

- 5 (i) un diepóxido que incluye un segmento de la Fórmula (II) siguiente



en la que:

- 10 H indica un átomo de hidrógeno, si está presente,  
 cada  $R^1$ , si está presente, es independientemente un átomo o grupo que tiene un peso atómico de al  
 menos 15 Dalton,  
 v es de 0 a 4, y  
 15 en el que dos o más grupos  $R^1$  se pueden unir para formar uno o más grupos cíclicos; y

- (ii) un monofenol polihídrico.

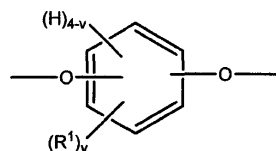
2. Un artículo que comprende:

- 20 en recipiente de envasado, o una parte del mismo, que tiene:

un sustrato metálico;

una composición de revestimiento dispuesta sobre al menos una parte del sustrato, comprendiendo la  
 composición de revestimiento:

- 25 un poli(polímero de éter) que incluye al menos un 25 % en peso de grupos arilo o heteroarilo y está  
 sustancialmente libre de monómero de bisfenol ligado, o un diepóxido del mismo, e incluye uno o más  
 segmentos de la Fórmula (II) siguiente:



- 30 en la que:

- H indica un átomo de hidrógeno, si está presente,  
 cada  $R^1$ , si está presente, es independientemente un átomo o grupo que tiene un peso atómico  
 35 de al menos 15 Dalton,  
 v es de 0 a 4, y  
 en el que dos o más grupos  $R^1$  se pueden unir para formar uno o más grupos cíclicos.

3. El artículo de cualquier punto anterior, en el que el recipiente de envasado, o una parte del mismo, es un  
 40 recipiente para bebida o alimento o una parte del mismo, que tiene la composición de revestimiento dispuesta  
 sobre al menos una parte de una superficie interna.

4. El artículo de cualquier punto anterior, en el que cada uno de los átomos de oxígeno mostrados en la  
 Fórmula (II) está presente en un enlace de éter.

5. El artículo de cualquier punto anterior, en el que el polímero incluye uno o más segmentos de  $-CH_2-$   
 $CH(OH)-CH_2-$  o  $-CH_2-CH_2-CH(OH)-$ .

6. El artículo de cualquier punto anterior, en el que v es de 1 a 4.

7. El artículo de cualquier punto anterior, en el que v es de 2 a 4.

8. El artículo de cualquier punto anterior, en el que al menos un  $R^1$  se une al anillo fenileno en una posición  
 orto con respecto a al menos uno de los átomos de oxígeno mostrados.

55

9. El artículo de cualquier punto anterior, en el que cada átomo de oxígeno mostrado en la Fórmula (II) tiene al menos un  $R^1$  ubicado en posición orto con respecto al mismo y sobre el anillo de fenileno.

10. El artículo de cualquier punto anterior, en el que cada  $R^1$  está seleccionado independientemente entre un grupo orgánico, un grupo que contiene azufre o un grupo que contiene nitrógeno.

11. El artículo de cualquier punto anterior, en el que cada  $R^1$  es un grupo orgánico.

12. El artículo del punto 11, en el que cada  $R^1$  es un resto de hidrocarburo que incluye de uno a cuatro átomos de carbono.

13. El artículo de cualquier punto anterior, en el que el poli(polímero de éter) es un producto de reacción de reaccionantes que incluyen un diepóxido y un monofenol dihídrico.

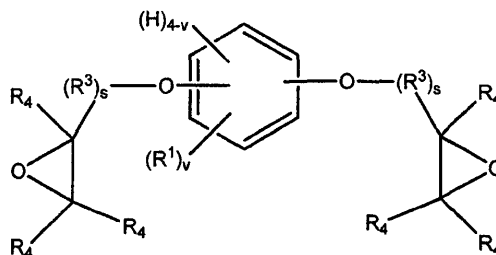
14. El artículo del punto 13, en el que cada uno del diepóxido y el monofenol dihídrico incluyen un segmento de Fórmula (II).

15. El artículo de cualquier punto anterior, en el que el poli(polímero de éter) es un producto de reacción de reaccionantes que incluyen un primer monofenol dihídrico y un diepóxido de un segundo monofenol dihídrico, y en el que el primer y segundo monofenoles dihídricos son iguales o diferentes.

16. El artículo del punto 15, en el que el diepóxido es un éter diglicídico del segundo monofenol dihídrico.

17. El artículo de cualquiera de los puntos 1 o 13 a 16, en el que el diepóxido es no genotóxico.

18. El artículo de cualquiera de los puntos 1 o 13 a 17, en el que el diepóxido es un compuesto de la Fórmula (IV) siguiente:



en la que:

H y  $R^1$  son como se describe en la Fórmula (II);

v es de 1 a 4;

s es de 0 a 1;

$R^3$ , si está presente, es un grupo divalente; y

cada  $R^4$  es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, o un grupo orgánico que puede incluir uno o más heteroátomos.

19. El artículo de cualquiera de los puntos 15 a 18, en el que el primer monofenol dihídrico está seleccionado entre uno o más de catecol, resorcinol o hidroquinona.

20. El artículo de cualquier punto anterior, en el que el segmento de Fórmula (II) procede de un diepóxido de 2,5-di-t-butilhidroquinona.

21. El artículo de cualquier punto anterior, en el que el poli(polímero de éter) exhibe una temperatura de transición vítrea se al menos 60 °C.

22. El artículo de cualquier punto anterior, en el que los grupos fenileno constituyen al menos un 25 por ciento en peso del poli(polímero de éter).

23. El artículo de cualquier punto anterior, en el que los grupos fenileno constituyen al menos un 45 por ciento en peso del poli(polímero de éter).

24. El artículo de cualquier punto anterior, en el que el poli(polímero de éter) tiene un índice de polidispersidad de 2 a 3,5 antes de cualquier curado de la composición de revestimiento.

25. El artículo de cualquier punto anterior, en el que el poli(polímero de éter) no incluye ningún halógeno.

26. El artículo de cualquier punto anterior, en el que el poli(polímero de éter) tiene un peso molecular promedio expresado en número de al menos 2.000 y una temperatura de transición vítrea de al menos 30 °C, y en el que la composición de revestimiento incluye al menos un 10 % en peso del poli(polímero de éter), basado en los sólidos totales de resina de la composición de revestimiento.

27. El artículo de cualquier punto anterior, en el que la cadena principal del poli(polímero de éter) está libre de enlaces de éster.

28. El artículo de cualquier punto anterior, en el que la composición de revestimiento está sustancialmente libre de bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S móvil o ligado o diepóxidos de los mismos.

29. El artículo de cualquier punto anterior, en el que la composición de revestimiento está sustancialmente libre de cualesquiera monómeros de bisfenol móvil o ligado y diepóxidos de los mismos.

30. El artículo de cualquier punto anterior, en el que el artículo es un artículo de envasado para bebida o alimento que incluye un producto de bebida o alimento envasado en el interior del mismo.

31. La composición de revestimiento de cualquier punto anterior.

32. Un método que comprende.

proporcionar una composición de revestimiento de cualquier punto anterior, y aplicar la composición de revestimiento a al menos una parte de un sustrato metálico antes o después de formar el sustrato metálico para dar lugar a un recipiente de alimento o bebida o una parte del mismo.

33. El método del punto 32, en el que la composición de revestimiento se aplica a al menos una parte de una superficie interior de un recipiente preconformado para bebida o alimento, o una parte del mismo.

34. Una composición de revestimiento en forma de polvo que comprende un polvo de base que incluye un poli(polímero de éter) de cualquier punto anterior.

35. La composición de revestimiento en forma de polvo del punto 34, en el que la composición de revestimiento en forma de polvo está sustancialmente libre de cualesquiera monómeros de bisfenol móvil o ligado y diepóxidos del mismo.

36. Un método que comprende:

proporcionar un sustrato metálico;  
 aplicar la composición de revestimiento en forma de polvo del punto 34 o 35 al sustrato metálico;  
 calentar el sustrato metálico antes de, durante, o después de la aplicación de la composición de revestimiento en forma de polvo para formar un revestimiento curado a partir de la composición de revestimiento en forma de polvo.

37. El método del punto 36, en el que el sustrato metálico se incluye en un artículo para almacenar o transportar líquido.

38. El método del punto 37, en el que el revestimiento curado se ubica sobre la superficie destinada al contacto con agua potable.

39. El artículo resultante de cualquiera de los puntos 36 a 38.

40. El artículo del punto 39, en el que el artículo es una válvula o empalme de agua.

#### EJEMPLOS

Se ofrecen los siguientes ejemplos para contribuir a la comprensión de la presente invención y no se pretende que limiten el alcance de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes están en peso.

#### Ejemplo 1: Síntesis de éter diglicídico de 2,5-di-t-butil hidroquinona y un poli(polímero de éter) a partir de la misma

Se disolvió 2,5-di-terc-butilhidroquinona (30 g, 0,135 moles) en 2-propanol (500 ml) y epiclorhidrina (100 g, 1,08 moles) a temperatura ambiente. Se añadió hidróxido de sodio (16,2 g, 0,405 moles) en agua (63 ml) por partes durante 5-10 minutos. Tras agitar durante 30 minutos, se calentó la disolución púrpura hasta 70 °C. Se agitó la mezcla durante la noche a 70 °C. Trascorridas 20 horas, se enfrió la disolución a temperatura ambiente y se filtró. Se

retiró 2-propanol en un evaporador rotatorio a 30 °C. Se diluyó la mezcla resultante con agua (400 ml) y se extrajo con acetato de etilo (1 l). Se secó el extracto orgánico sobre sulfato de sodio. Tras filtración y concentración a presión reducida, se secó el aceite restante bajo alto vacío a temperatura ambiente hasta obtener un peso constante. El producto bruto (48,4 g, sólido naranja) se agitó con metanol caliente (200 ml) durante 30 minutos. Se permitió que el metanol se enfriara a temperatura ambiente, al tiempo que se agitaba. Se filtró el producto sólido y se suspendió de nuevo en metanol caliente (150 ml). Tras enfriar y filtrar, se cristalizó el producto semi-purificado (30,1 g, 90-95 % pureza por medio de RMN) a partir de acetato de etilo caliente (50 ml). Se enfrió el acetato de etilo hasta temperatura ambiente y posteriormente se refrigeró durante 4 horas a -10 °C. Se filtró y secó el producto cristalizado bajo alto vacío a temperatura ambiente hasta obtener un peso constante. El experimento generó éter diglicídico de 2,5-di-terc-butilhidroquinona (19,4 g, 43 % de rendimiento) en forma de sólido blanco. El valor de epoxi fue de 0,577 equivalentes por cada 100 gramos de material.

Se añadieron 15,34 partes de éter diglicídico de 2,5-di-terc-butil hidroquinona, 4,54 partes de hidroquinona, 0,018 partes de CATALIZADOR 1201 y 1,05 partes de etil carbitol a un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, una entrada de nitrógeno para mantener una atmósfera de nitrógeno, un condensador enfriado con agua, un termopar conectado al dispositivo de control de calentamiento y manta de calentamiento. Se calentó la mezcla con agitación hasta 125 °C, se permitió la exoterma hasta 169 °C, posteriormente se calentó hasta 160 °C durante 3 horas hasta que el valor de epoxi fue de 0,034 equivalentes por cada 100 gramos. En este momento, se añadieron 18,8 partes de ciclohexanona a la mezcla, al tiempo que se enfrió la mezcla a 70 °C. Se descargó el lote permitiendo un polímero basado en disolvente con un contenido no volátil ("NVC") de un 50 % y un valor de epoxi de 0,034 equivalentes por cada 100 gramos de polímero. El polímero tuvo un Mn de 6.520, un PDI de 2,47 y exhibió un Tg de 74 °C.

Ejemplo 2: Composiciones de revestimiento

Se puede formular una composición de revestimiento para envasado, y más específicamente una composición de revestimiento para envasado apropiada para el uso sobre el exterior o interior de una lata para bebida o alimento, de acuerdo con los métodos y materiales incluidos en la presente memoria usando el poli(polímero de éter). La Tabla 1 siguiente muestra las propiedades de película de la resina, cuando se formula con un resol fenólico termoestable basado en cresol que no es BPA, con y sin catalizador. Las composiciones de revestimiento de cada uno de los Ensayos 1-3 se aplicaron a un sustrato 0,25 75# ETP y se curaron durante 10 minutos en un horno de caja a 400 °F (≈ 204 °C) para dar lugar a un revestimiento curado que tenía el peso indicado de película seca.

Tabla 1

Ingredientes	Ensayo 1 % en peso	Ensayo 2 % en peso	Ensayo 3 % en peso
Resina del Ejemplo 1 (35,0 % en sólidos)	100,00	73,02	70,80
Resol fenólico (80,0 % de sólidos)	--	11,32	10,97
Ciclohexanona	--	15,06	14,60
BYK-310*	--	0,60	0,58
Catalizador de ácido fosfórico (10 % en butil celosolve)	--	--	3,05
Total:	100,00	100,00	100,00
NVC	35,0 %	34,6 %	33,9 %
Resina: Agente de reticulación (sólidos en sólidos)	100:0	74:26	74:26
Peso de película seca (micrómetros)	4,9	4,3	4,5
Adhesión	10	10	10
Resistencia al disolvente (frotados dobles)	< 3	35	90-100
Cuarteo Imp. Rev. (36 libras-pulgada (6300 N/m))	Grave	Moderado ("7")	Ninguno ("10")
Resistencia de proceso (90 minutos a 250 °F (121,1 °C))			
Frotado (W/WV)	--	8/10	10/10
Adhesión (W/WV)	--	10/10	10/10

\*BYK-310 es un modificador de flujo.

Se puede apreciar a partir de la Tabla 1 que, cuando se formula la resina con el agente de reticulación y el catalizador, se obtienen un curado y propiedades de película excelentes.

La siguiente descripción detallada y los ejemplos se han proporcionado por cuestiones únicamente de claridad de comprensión. A partir de las mismas, no se comprenden limitaciones innecesarias. La invención no está limitada a los detalles exactos mostrados y descritos, pero variaciones obvias para el experto en la técnica se incluyen dentro de la invención definida por las reivindicaciones. Se puede poner en práctica la invención divulgada ilustrativamente

en la presente memoria de forma apropiada, en algunas realizaciones, en ausencia de cualquier elemento que no se divulgue específicamente en la presente memoria.

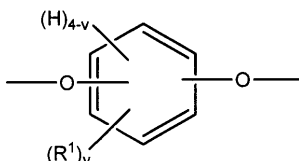


## REIVINDICACIONES

1.- Un artículo que comprende:

5 un recipiente de envasado para bebida o alimento, o una parte del mismo, que tiene un sustrato metálico y una composición de revestimiento dispuesta sobre al menos una parte del sustrato, en el que la composición de revestimiento incluye un poli(polímero de éter) que está sustancialmente libre de bisfenol A ligado, bisfenol F, bisfenol S y epóxidos de los mismos, y es un producto de reacción de ingredientes que incluyen:

10 (i) un diepóxido que incluye un segmento de Fórmula (II) siguiente



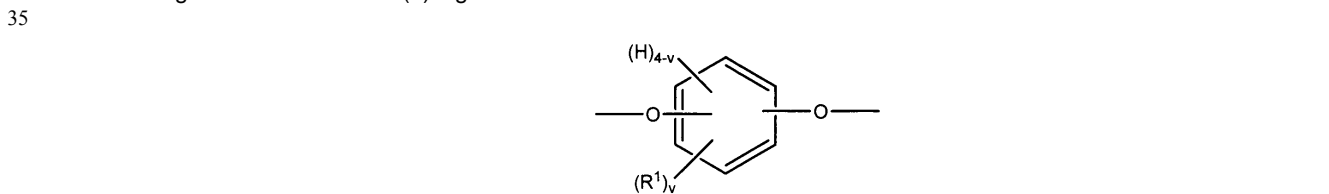
en la que:

15 H indica un átomo de hidrógeno, si está presente,  
 cada  $R^1$ , si está presente, es independientemente un átomo o grupo que tiene un peso atómico de al menos 15 Dalton,  
 v es de 1 a 4, y  
 20 en el que dos o más grupos  $R^1$  se pueden unir para formar uno o más grupos cíclicos; y  
 cada átomo de oxígeno mostrado en la Fórmula (II) tiene al menos un  $R^1$  ubicado en posición orto con respecto al mismo sobre el anillo de fenileno; y

25 (ii) un monofenol polihídrico.

2. Un artículo que comprende,  
 un recipiente de envasado para bebida o alimento, o una parte del mismo, que tiene:

un sustrato metálico;  
 30 una composición de revestimiento dispuesta sobre al menos una parte del sustrato, comprendiendo la composición de revestimiento:  
 un poli(polímero de éter) que incluye al menos un 25 % en peso de grupos arilo o heteroarilo y que está sustancialmente libre de un monómero de bisfenol ligado, o un diepóxido del mismo, e incluye uno o más segmentos de Fórmula (II) siguiente:



en la que:

40 H indica un átomo de hidrógeno, si está presente,  
 cada  $R^1$ , si está presente, es independientemente un átomo o grupo que tiene un peso atómico de al menos 15 Dalton,  
 v es de 1 a 4, y  
 45 en el que dos o más grupos  $R^1$  se pueden unir para formar uno o más grupos cíclicos; y  
 cada átomo de oxígeno mostrado en la Fórmula (II) tiene al menos un  $R^1$  ubicado en posición orto con respecto al mismo sobre el anillo de fenileno.

3. El artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que el recipiente de envasado, o una parte del mismo, es un recipiente para bebida o alimento, o una parte del mismo, que tiene la composición de revestimiento dispuesta sobre al menos una parte de una superficie interior.

4. El artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que cada uno de los átomos de oxígeno mostrados en la Fórmula (II) está presente en un enlace de éter y en el que el polímero incluye uno o más de segmentos  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$  o  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ .

55

5. El artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que  $v$  es de 2 a 4.
6. El artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que cada  $R^1$  está independientemente seleccionado entre un grupo orgánico, un grupo que contiene azufre, o un grupo que contiene nitrógeno.
7. El artículo de la reivindicación 6, en el que el grupo orgánico de cada  $R^1$  es un resto de hidrocarburo que incluye de uno o cuatro átomos de carbono.
8. El artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que poli(polímero de éter) es un producto de reacción de reaccionantes que incluyen un diepóxido y un monofenol dihidrico.
9. El artículo de la reivindicación 8, en el que cada uno del diepóxido y el monofenol dihidrico incluye un segmento de Fórmula (II), con la condición de que para el monofenol dihidrico  $v$  es de 0 a 4.
10. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 8 o 9, en el que el diepóxido es no genotóxico.
11. El artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que el segmento de Fórmula (II) procede de un diepóxido de 2,5-di-*t*-butilhidroquinona.
12. El artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que poli(polímero de éter) exhibe una temperatura de transición vítrea de al menos 60 °C, tal y como viene determinado por medio de DSC de acuerdo con la descripción y en el que los grupos fenileno constituyen al menos un 25 % en peso del poli(polímero de éter).
13. El artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que el poli(polímero de éter) tiene un peso molecular promedio expresado en número de al menos 2.000 y una temperatura de transición vítrea de al menos 30 °C, tal y como viene determinado por medio de DSC de acuerdo con la descripción, y en el que la composición de revestimiento incluye al menos un 10 por ciento en peso del poli(polímero de éter), basado en los sólidos totales de resina de la composición de revestimiento.
14. El artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que la cadena principal del poli(polímero de éter) está libre de enlaces de éster.
15. El artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que la composición de revestimiento está sustancialmente libre de cualesquiera monómeros de bisfenol móviles o ligados y diepóxidos de los mismos, y en el que el poli(polímero de éter) no incluye ningún halógeno.
16. El artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que el artículo es un artículo de envasado para bebida o alimento que incluye un producto de bebida o alimento envasado en el interior del mismo.
17. La composición de revestimiento de cualquier reivindicación anterior.
18. Un método que comprende, proporcionar una composición de revestimiento de cualquier reivindicación anterior, y aplicar la composición de revestimiento a al menos una parte de un sustrato metálico antes o después de formar el sustrato metálico para dar lugar a un recipiente para bebida o alimento o una parte del mismo.