

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 852 198**

51 Int. Cl.:

C09D 5/03 (2006.01)

C09D 129/10 (2006.01)

B05D 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2012 E 18166398 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2021 EP 3425011**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento para recipientes y otros artículos, y métodos de recubrimiento**

30 Prioridad:

07.02.2011 US 201161440085 P

22.12.2011 US 201161579072 P

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

13.09.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 852 198 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de recubrimiento para recipientes y otros artículos, y métodos de recubrimiento

5 **Campo técnico**

La presente invención proporciona una composición de recubrimiento en polvo, que comprende un polvo base que comprende un copolímero de poliéter que incluye uno o más segmentos de la siguiente Fórmula (I), en donde el copolímero de poliéter se forma usando reactivos que incluyen al menos un compuesto poliepoxídico que tiene un segmento de Fórmula (I) y un diluyente; un artículo recubierto que comprende un sustrato y la composición de recubrimiento en polvo finamente dividida aplicada al sustrato; y un método para fabricar el artículo recubierto.

Antecedentes

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

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

Se han usado muchos recubrimientos como recubrimientos internos protectores en latas, incluyendo recubrimientos a base de cloruro de polivinilo y recubrimientos a base de epoxi que llevan incorporado bisfenol A ("BPA"). Cada uno de estos tipos de recubrimientos, sin embargo, tiene posibles deficiencias. Por ejemplo, el reciclado de materiales que contienen cloruro de polivinilo o polímeros vinílicos que contienen haluros relacionados puede ser problemático. También existe el deseo de reducir o eliminar ciertos compuestos a base de BPA de uso habitual para formular recubrimientos epoxídicos de contacto con alimentos.

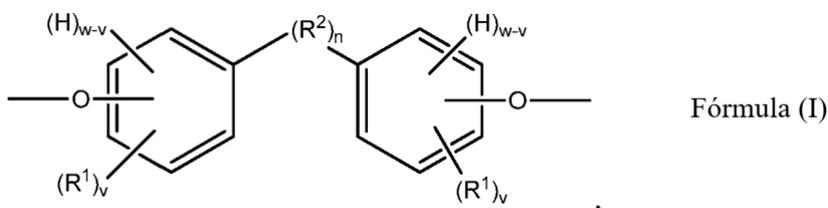
Lo que se necesita en el mercado es un sistema aglutinante mejorado para su uso en recubrimientos tales como, por ejemplo, recubrimientos de envasado.

Sumario

La presente divulgación proporciona un polímero útil en varias aplicaciones tales como, por ejemplo, como polímero aglutinante de una composición de recubrimiento.

La invención reivindicada proporciona una composición de recubrimiento en polvo, que comprende un polvo base que comprende un copolímero de poliéter que incluye uno o más segmentos de la siguiente Fórmula (I), en donde el copolímero de poliéter se forma usando reactivos que incluyen al menos un compuesto poliepoxídico que tiene un segmento de Fórmula (I) y un diluyente; y en donde la composición de recubrimiento en polvo está sustancialmente libre de bisfenol A y diglicidiléter de bisfenol A, y es adecuada para su uso en la formación de un recubrimiento adherente.

El copolímero de poliéter incluye uno o más segmentos, e incluso más preferentemente una pluralidad de segmentos, de la siguiente Fórmula (I):



en donde:

- 5 • cada uno de los átomos de oxígeno representados en la Fórmula (I) está presente en un enlace éter;
- "H" denota un átomo de hidrógeno, si está presente;
- cada R¹ es independientemente un átomo o grupo que tiene un peso atómico de al menos 15 dáltones (Da), en donde cada uno de los grupos fenileno representados en la Fórmula (I) incluye al menos un R¹ unido al anillo en una posición *orto* o *meta* con respecto al átomo de oxígeno representado;
- v es independientemente de 1 a 4;
- 10 • w es 4;
- R², si está presente, es un grupo divalente;
- n es 0 o 1, con la condición de que si n es 0, los grupos fenileno representados en la Fórmula (I) pueden unirse opcionalmente para formar un sistema de anillo condensado entre sí (por ejemplo, un grupo naftaleno sustituido), en cuyo caso w es 3 (en oposición a 4); y
- 15 • en donde dos o más grupos R¹ y/o R² pueden unirse para formar uno o más grupos cíclicos.

El segmento de Fórmula (I) incluye preferentemente al menos un R¹ que es capaz de proporcionar un impedimento estérico a un grupo hidroxilo fenólico. Más preferentemente, cada grupo fenileno representado en la Fórmula (I) incluye al menos uno de tales grupos R¹. Los grupos R¹ preferidos son suficientemente "voluminosos" para que, cuando se ubican en una posición *orto* o *meta* (más normalmente, una posición *orto*) en relación con un grupo hidroxilo fenólico, el grupo R¹ proporciona suficiente impedimento estérico para reducir la accesibilidad y/o reactividad de tal grupo hidroxilo fenólico.

En realizaciones preferidas, uno o ambos de los siguientes son verdaderos: (i) al menos un R¹ está unido a cada anillo de fenileno representado en la Fórmula (I) en una posición *orto* con respecto al átomo de oxígeno representado y (ii) al menos un R¹ unido al anillo en una posición *orto* o *meta* con respecto al átomo de oxígeno representado incluye uno o más átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de grupos R¹ incluyen grupos que tienen al menos un átomo de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene azufre, o cualquier otro grupo adecuado que tenga preferentemente un peso atómico de al menos 15 Da que sea preferentemente sustancialmente no reactivo con un grupo epoxi. Actualmente se prefieren los grupos orgánicos, siendo particularmente preferidos los grupos orgánicos que están libres de átomos de halógeno.

Si bien el polímero descrito en el presente documento puede tener cualquier química de cadena principal adecuada, en la invención reivindicada, el polímero es un polímero de poliéter.

El polímero preferentemente no incluye ninguna unidad estructural derivada de bisfenol A ("BPA") ni del diglicidiléter de BPA ("BADGE").

En realizaciones preferidas, el polímero también incluye grupos hidroxilo colgantes (por ejemplo, grupos hidroxilo secundarios) y, más preferentemente, uno o más segmentos de -CH₂-CH(OH)-CH₂-, que derivan preferentemente de un oxirano y se ubican en una cadena principal del polímero.

En el presente documento, también se describe una composición de recubrimiento que incluye el polímero descrito en el presente documento, más preferentemente, un polímero de poliéter descrito en el presente documento. La composición de recubrimiento incluye preferentemente al menos una cantidad filmógena del polímero y puede incluir opcionalmente uno o más polímeros adicionales. La composición de recubrimiento es útil para recubrir varios sustratos, incluso como recubrimiento interior o exterior en recipientes de envasado metálicos o partes de los mismos. En realizaciones preferidas, la composición de recubrimiento es útil como recubrimiento en contacto con alimentos en un recipiente para alimentos o bebidas. En realizaciones preferidas, la composición de recubrimiento está al menos sustancialmente libre de BPA o BADGE móvil y, más preferentemente, está completamente libre de BPA o BADGE. La composición de recubrimiento también puede tener utilidad en varios otros usos finales de recubrimiento, incluyendo, por ejemplo, recubrimientos para válvulas y conectores, especialmente, válvulas y conectores para usar con agua potable; tuberías para el transporte de líquidos, especialmente, tuberías de agua potable; y tanques de almacenamiento de líquidos, especialmente, tanques de agua potable tales como, por ejemplo, tanques de agua de acero atornillados.

La composición de recubrimiento de la presente invención es una composición de recubrimiento en polvo que incluye un polvo base formado, al menos en parte, a partir del copolímero de poliéter según lo definido en las reivindicaciones. La composición de recubrimiento puede incluir uno o más ingredientes opcionales en las partículas del polvo base y/o en partículas separadas. Tales ingredientes opcionales pueden incluir, por ejemplo, agente reticulante, acelerador del curado, pigmento de color, carga, aditivos de flujo, etc.

La invención reivindicada también proporciona un artículo recubierto según lo definido en las reivindicaciones. También se describen en el presente documento artículos de envasado que tienen una composición de recubrimiento descrita en el presente documento aplicada a una superficie del artículo de envasado. En una realización, el artículo de envasado es un recipiente tal como un recipiente de alimentos o bebidas, o una parte del mismo (por ejemplo, una

tapa con cierre giratorio, un extremo de latas para bebidas, un extremo de latas para alimentos, etc.), en donde al menos una parte de la superficie interior del recipiente está recubierta con una composición de recubrimiento descrita en el presente documento que es adecuada para el contacto prolongado con un producto alimentario o una bebida u otro producto envasado.

5 La invención reivindicada también proporciona un método para fabricar un artículo recubierto, tal como se define en las reivindicaciones. en el presente documento también se describe un método de preparación de un recipiente que incluye un recubrimiento en contacto con alimentos, interior, descrito en el presente documento. El método incluye:
10 proporcionar una composición de recubrimiento descrita en el presente documento que incluye un polímero aglutinante y, opcionalmente, un vehículo líquido; y aplicar la composición de recubrimiento en al menos una parte de una superficie de un sustrato antes o después de formar el sustrato en un recipiente o una parte del mismo que tenga la composición de recubrimiento dispuesta sobre una superficie interior. Normalmente, el sustrato es un sustrato metálico, aunque la composición de recubrimiento puede usarse para recubrir otros materiales de sustrato si se desea.

15 En el presente documento, también se describe un método de formación de latas para alimentos o bebidas, o una parte de las mismas, eso incluye: aplicar una composición de recubrimiento descrita en el presente documento en un sustrato metálico (por ejemplo, aplicar la composición de recubrimiento en el sustrato metálico en forma de una bobina o lámina plana), endurecer la composición de recubrimiento y dar forma al sustrato de una lata para alimentos o
20 bebidas, o una parte de la misma.

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

También se describe en el presente documento un recipiente de envasado que tiene: (a) una composición de recubrimiento descrita en el presente documento dispuesta 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, una bebida, un cosmético o un
30 producto medicinal.

El sumario anterior de la presente invención no pretende describir cada realización desvelada ni cada implementación de la presente invención. La siguiente descripción ilustra de manera más concreta realizaciones ilustrativas. En varios lugares a lo largo de la solicitud, se proporciona orientación a través de listas de ejemplos, ejemplos que pueden
35 usarse en diversas combinaciones. En cada caso, la lista citada solo sirve como grupo representativo, y no debe interpretarse como una lista excluyente. A menos que se indique lo contrario, las representaciones estructurales incluidas en el presente documento no pretenden indicar ninguna estereoquímica particular y pretenden abarcar todos los estereoisómeros.

40 Definiciones

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "grupo orgánico" significa un grupo hidrocarburo (con elementos opcionales distintos de carbono e hidrógeno, tales como oxígeno, nitrógeno, azufre y silicio) que se clasifica como un grupo alifático, un grupo cíclico o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos (por ejemplo, grupos alcarilo
45 y aralquilo). La expresión "grupo cíclico" significa un grupo hidrocarburo de anillo cerrado que está clasificado como un grupo alicíclico o un grupo aromático, los cuales pueden incluir heteroátomos. La expresión "grupo alicíclico" significa un grupo hidrocarburo cíclico que tiene propiedades que se asemejan a las de los grupos alifáticos.

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

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

60 Se anticipa la sustitución de los grupos orgánicos de los compuestos descritos en el presente documento. Como medio para simplificar la discusión y mención de cierta terminología utilizada a lo largo de la presente solicitud, los términos "grupo" y "resto" se usan para diferenciar entre especies químicas que permiten la sustitución o que pueden ser sustituidas y aquellas que no permiten o pueden no ser sustituidas de este modo. Por tanto, cuando se utiliza el término "grupo" para describir un sustituyente químico, el material químico descrito incluye el grupo no sustituido y dicho grupo
65 con átomos de O, N, Si o S, por ejemplo, en la cadena (como en un grupo alcoxi), así como grupos carbonilo u otra

5 sustitución convencional. Cuando se utiliza el término "fracción" para describir un sustituyente o compuesto químico, solo se pretende incluir un material químico no sustituido. Por ejemplo, se pretende que la expresión "grupo alquilo" incluya no solo sustituyentes alquilo de hidrocarburo saturado de cadena abierta, tales como metilo, etilo, propilo, *t*-butilo y similares, sino también sustituyentes alquilo portadores de otros sustituyentes conocidos en la técnica, tales como hidroxilo, alcoxi, alquilsulfonilo, átomos de halógeno, ciano, nitro, amino, carboxilo, etc. Por tanto, "grupo alquilo" incluye grupos éter, haloalquilos, nitroalquilos, carboxialquilos, hidroxialquilos, sulfoalquilos, etc. Por otro lado, la expresión "fracción alquilo" se limita a la inclusión de solo sustituyentes alquilo de hidrocarburos saturados de cadena abierta puros, tales como metilo, etilo, propilo, *t*-butilo y similares. Tal como se usa en el presente documento, con el término "grupo" se pretende que sea una mención tanto del resto particular, así como también una mención de la clase más amplia de estructuras sustituidas y no sustituidas que incluye el resto.

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

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

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

35 El término "móvil" significa que el compuesto se puede extraer del recubrimiento curado cuando un recubrimiento (normalmente ~ 1 mg/cm²) se expone a un medio de prueba para un conjunto definido de condiciones, dependiendo del uso final. Un ejemplo de estas condiciones de prueba es la exposición del recubrimiento curado a acetonitrilo de grado HPLC (*High-Performance Liquid Chromatography*, cromatografía líquida de alta resolución) durante 24 horas a 25 °C. Si las expresiones mencionadas anteriormente se usan sin el término "móvil" (por ejemplo, "sustancialmente libre de BPA"), entonces el polímero y/o la composición que se menciona contiene una cantidad inferior a la cantidad mencionada anteriormente del compuesto, independientemente de que el compuesto esté móvil en el recubrimiento o esté unido a un componente del recubrimiento.

40 La expresión "actividad estrogénica" se refiere a la capacidad de un compuesto para imitar la actividad de tipo hormonal mediante la interacción con un receptor de estrógeno endógeno, normalmente un receptor de estrógeno humano endógeno.

45 La expresión "superficie de contacto con alimentos" se refiere a la superficie del sustrato de un recipiente (normalmente, una superficie interior de un recipiente de alimentos o bebidas) que está en contacto con, o destinada a entrar en contacto con, un producto alimentario o de bebida. A modo de ejemplo, una superficie interior de un sustrato metálico de un recipiente de comida o bebida, o una parte del mismo, es una superficie de contacto con el alimento, incluso aunque la superficie metálica interior esté recubierta con una composición de recubrimiento polimérico.

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

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

60 A menos que se indique lo contrario, el término "polímero" incluye tanto homopolímeros como copolímeros (por ejemplo, polímeros de dos o más monómeros diferentes). De manera similar, a menos que se indique lo contrario, el uso de un término que designa una clase de polímero tal como, por ejemplo, "poliéter" pretende incluir tanto homopolímeros como copolímeros (por ejemplo, copolímeros de poliéter-éster).

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

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

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

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

15 Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

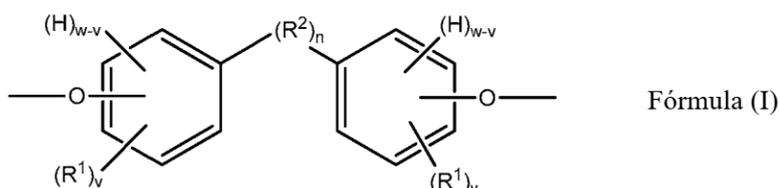
La invención reivindicada proporciona una composición de recubrimiento en polvo que comprende un polvo base que comprende un copolímero de poliéter que incluye uno o más segmentos de la Fórmula (I) citada; un artículo recubierto que comprende dicha composición de recubrimiento en polvo finamente dividida aplicada a un sustrato; y un método para fabricar tal artículo recubierto, según lo definido en las reivindicaciones, respectivamente.

20 En un aspecto, la presente divulgación proporciona una composición de recubrimiento que incluye un polímero, más preferentemente, un polímero aglutinante e, incluso más preferentemente, un polímero aglutinante de poliéter. Aunque la discusión subsiguiente se centra principalmente en los usos finales del recubrimiento, se contempla que el polímero descrito en el presente documento, así como sus productos intermedios, puede tener utilidad en varios otros usos finales tales como, por ejemplo, en adhesivos o materiales compuestos.

25 Las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento incluyen preferentemente al menos una cantidad filmógena del polímero descrito en el presente documento. Además del polímero, la composición de recubrimiento también puede incluir uno o más ingredientes adicionales tales como, por ejemplo, un agente reticulante, un vehículo líquido y cualquier otro aditivo opcional adecuado. Aunque se puede usar cualquier mecanismo de curado adecuado, se prefieren las composiciones de recubrimiento termoendurecibles. Además, aunque actualmente se prefieren las composiciones de recubrimiento que incluyen un vehículo líquido, se contempla que el polímero descrito en el presente documento puede tener utilidad en técnicas de aplicación de recubrimientos sólidos tales como, por ejemplo, recubrimiento en polvo.

30 Las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento pueden tener utilidad en varios usos finales de recubrimiento y, especialmente, en usos finales de recubrimiento de envasado. Las composiciones de recubrimiento preferidas de la presente invención presentan una combinación superior de atributos de recubrimiento tales como buena flexibilidad, buena adherencia al sustrato, buena resistencia química y protección contra la corrosión, buenas propiedades de fabricación, y un aspecto del recubrimiento suave y regular, libre de ampollas y otros defectos relacionados con la aplicación. En realizaciones preferidas, la composición de recubrimiento es adecuada para su uso como recubrimiento de envasado adherente y, más preferentemente, como un recubrimiento adherente en una superficie interior y/o exterior de un recipiente para alimentos o bebidas. Por tanto, en realizaciones preferidas, la composición de recubrimiento es adecuada para los presentes inventores como recubrimiento en contacto con alimentos. También se contempla que la composición de recubrimiento puede tener utilidad en usos finales de recubrimiento de envasado cosmético o de envasado médico y, en particular, como recubrimiento en contacto con fármacos (por ejemplo, como recubrimiento interior de un inhalador de dosis medida, comúnmente denominado recipiente "DMI" [*Metered Dose Inhaler*]). También se contempla que la composición de recubrimiento puede tener utilidad en aplicaciones de recubrimiento en las que el sustrato recubierto entrará en contacto con fluidos corporales tales como, por ejemplo, en forma de un recubrimiento interior de un vial para sangre.

35 En realizaciones preferidas, el polímero de la presente divulgación, que es preferentemente un polímero de poliéter, incluye uno o más segmentos de la siguiente Fórmula (I). El polvo base de la invención reivindicada comprende un copolímero de poliéter que incluye uno o más segmentos de la siguiente Fórmula (I) como se define, sin embargo, en las reivindicaciones.



en donde:

- 5 • cada uno del par de átomos de oxígeno representados en la Fórmula (I) está preferentemente presente en un enlace éter o éster, más preferentemente, un enlace éter;
- "H" denota un átomo de hidrógeno, si está presente;
- cada R¹ es preferentemente independientemente un átomo o grupo que preferentemente tiene un peso atómico de al menos 15 Da, que preferentemente es sustancialmente no reactivo con un grupo epoxi;
- v es independientemente de 1 a 4;
- 10 • w es 4;
- cada uno de los grupos fenileno representados en la Fórmula (I) incluye al menos un R¹ unido al anillo preferentemente en una posición *orto* o *meta* con respecto al átomo de oxígeno;
- R², si está presente, es preferentemente un grupo divalente;
- 15 • n es 0 o 1, con la condición de que si n es 0, los grupos fenileno representados en la Fórmula (I) pueden unirse opcionalmente para formar un sistema de anillo condensado (por ejemplo, un grupo naftaleno sustituido) en cuyo caso w es 3 (en oposición a 4); y
- dos o más grupos R¹ y/o R² pueden unirse opcionalmente para formar uno o más grupos cíclicos.

20 En realizaciones preferidas, cada R¹ y R², si están presente, preferentemente no son reactivos con un grupo oxirano a una temperatura inferior a aproximadamente 200 °C.

25 Como se muestra en la Fórmula (I) anterior, el segmento incluye un par de grupos fenileno (y puede incluir opcionalmente uno o más grupos fenileno adicionales, u otros grupos arilo o heteroarilo). Aunque actualmente se prefieren los grupos arilo que tienen un anillo aromático de seis átomos de carbono, se contempla la posibilidad de usar cualquier otro grupo arilo o heteroarilo adecuado en lugar de los grupos fenileno representados en la Fórmula (I). Como se muestra en la Fórmula (I) anterior, los grupos sustituyentes (es decir, -O-, H, R¹ y R²) de cada grupo fenileno se pueden ubicar en cualquier posición en el anillo entre sí, aunque, en realizaciones preferidas, al menos un R¹ está situado en el anillo inmediatamente adyacente al átomo de oxígeno. En otras realizaciones en las que se usan otros grupos arilo o heteroarileno en lugar de los grupos fenileno representados en la Fórmula (I), se contempla que lo mismo sería válido para los grupos sustituyentes de tales otros grupos arilo o heteroarileno.

30 En realizaciones preferidas, R¹ está unido al anillo de fenileno en un átomo de carbono inmediatamente adyacente al átomo de carbono al que está unido el átomo de oxígeno representado. En otras palabras, R¹ está ubicado preferentemente en una posición *orto* en el anillo con respecto al átomo de oxígeno. En algunas realizaciones, un R¹ está ubicado inmediatamente adyacente al oxígeno a cada lado. Es decir, en algunas realizaciones, un R¹ está ubicado en cada posición *orto* del anillo con respecto al átomo de oxígeno. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que el posicionamiento de uno o más grupos R¹ en una posición *orto* con respecto al átomo de oxígeno representado en la Fórmula (I) puede ser beneficioso, por ejemplo, en caso de que el monómero utilizado para preparar el segmento de Fórmula (I) no reaccione completamente en el polímero. Tal monómero sin reaccionar podría migrar potencialmente fuera de una composición de recubrimiento curada que incluya el polímero. Los beneficios de R¹ con respecto a la ausencia de actividad estrogénica apreciable en determinados de tales posibles migrantes se analizan con mayor detalle a continuación.

45 Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que es menos probable que un compuesto de fenol polihídrico presente una actividad estrogénica apreciable si uno o más grupos hidroxilo presentes en cada anillo arilo (normalmente grupos hidroxilo fenólicos) están impedidos estéricamente por uno o más de otros sustituyentes del anillo arilo, en comparación con un compuesto fenólico polihídrico similar que tiene átomos de hidrógeno presentes en cada posición *orto*. Se cree que puede ser preferible tener grupos sustituyentes situados en cada posición *orto* con respecto a los grupos hidroxilo mencionados anteriormente para proporcionar un efecto estérico óptimo para reducir la accesibilidad y/o reactividad del grupo hidroxilo. Si bien se prefiere situar los grupos sustituyentes en una o ambas posiciones *orto*, un grupo o grupos sustituyentes suficientemente "voluminosos" ubicados en una o ambas posiciones *meta* también pueden proporcionar el efecto deseado.

50 Los grupos R¹ preferidos son suficientemente "voluminosos" para proporcionar un nivel adecuado de impedimento estérico para que los grupos hidroxilo mencionados anteriormente logren el efecto deseado. Para evitar cualquier ambigüedad, el término "grupo", cuando se usa en el contexto de los grupos R¹, se refiere tanto a átomos individuales (por ejemplo, un átomo de halógeno) como a moléculas (es decir, dos o más átomos). Los constituyentes químicos, el tamaño y/o la configuración (por ejemplo, lineal, ramificada, etc.) óptimos de uno o más grupos R¹ puede depender de varios factores, incluyendo, por ejemplo, la ubicación del grupo R¹ en el grupo arilo.

60 Los segmentos preferidos de Fórmula (I) incluyen uno o más grupos R¹ que tienen un peso atómico de al menos 15 Da. En algunas realizaciones, los segmentos de Fórmula (I) incluyen uno o más grupos R¹ que tienen un peso atómico de al menos 25, al menos 40 o al menos 50. Si bien el tamaño máximo adecuado de R¹ no está particularmente limitado, normalmente, será inferior a 500 Da, más normalmente, inferior a 100 Da, e incluso más normalmente inferior a 60 Da. Los ejemplos no limitantes de grupos R¹ incluyen grupos que tienen al menos un átomo de carbono (por ejemplo, grupos orgánicos), átomos de halógeno, grupos que contienen azufre, o cualquier otro grupo adecuado que

preferentemente sea sustancialmente no reactivo con un grupo epoxi.

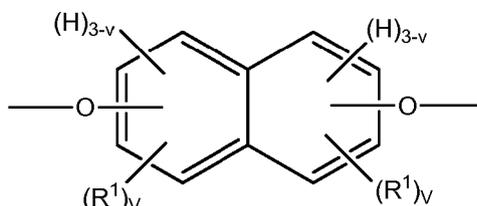
En realizaciones actualmente preferidas, uno o más grupos R^1 de cada grupo fenileno incluye al menos un átomo de carbono, más preferentemente, de 1 a 10 átomos de carbono e, incluso más preferentemente, de 1 a 4 átomos de carbono. R^1 normalmente será un grupo hidrocarburo saturado o insaturado, más normalmente saturado, que puede incluir opcionalmente uno o más heteroátomos distintos de los átomos de carbono o hidrógeno (por ejemplo, N, O, S, Si, un átomo de halógeno, etc.). Los ejemplos de grupos hidrocarbonados adecuados pueden incluir sustituidos o no sustituidos: grupos alquilo (por ejemplo, grupos metilo, etilo, propilo, butilo, etc., incluidos sus isómeros), grupos alquenilo, grupos alquinilo, grupos alicíclicos, grupos arilo o combinaciones de los mismos.

En determinadas realizaciones preferidas, cada grupo fenileno representado en la Fórmula (I) incluye al menos un grupo R^1 alquilo. Como se ha analizado anteriormente, se puede utilizar cualquier isómero adecuado. Por tanto, por ejemplo, se puede utilizar 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) es un grupo R^1 preferido.

Como se ha mencionado anteriormente, 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 y/o R^2 .

En algunas realizaciones, uno o ambos grupos fenileno representados en la Fórmula (I) incluyen un R^1 ubicado en posición *orto* con respecto al oxígeno que es un átomo de halógeno, más preferentemente, un halógeno de mayor peso molecular, tal como bromo o yodo. Sin embargo, en realizaciones preferidas, el segmento de Fórmula (I) no incluye átomos de halógeno. Además, en realizaciones actualmente preferidas, el polímero que incluye uno o más segmentos de Fórmula (I) está preferentemente libre de átomos de halógeno.

R^2 está presente o ausente en el segmento de Fórmula (I) dependiendo de si n es 0 o 1. Cuando R^2 está ausente, bien (i) un átomo de carbono de un anillo de fenileno está unido covalentemente a un átomo de carbono del otro anillo de fenileno (lo que ocurre cuando w es 4) o (ii) los grupos fenileno representados en la Fórmula (I) se unen para formar un sistema de anillo condensado (lo que ocurre cuando w es 3 y los dos grupos fenileno están así condensados). En algunas realizaciones, R^2 (o el enlace covalente anillo-anillo si R^2 está ausente) se une preferentemente a al menos uno, y más preferentemente a ambos, anillos de fenileno en una posición *para* (es decir, posición 1,4) con respecto al átomo de oxígeno representado en la Fórmula (I). Una realización del segmento de Fórmula (I), en la que n es 0 y $w = 3$ de manera que los dos grupos fenileno se han unido para formar un grupo naftaleno, se muestra a continuación:



R^2 puede ser cualquier grupo divalente adecuados, por ejemplo, grupos que contienen carbono (que opcionalmente pueden incluir heteroátomos tales como, por ejemplo, N, O, S, Si, un átomo de halógeno, etc.), grupos que contienen azufre (incluidos, por ejemplo, un átomo de azufre), grupos que contienen oxígeno (incluidos, por ejemplo, un átomo de oxígeno, un grupo cetona, etc.), grupos que contienen nitrógeno, o una combinación de los mismos. En realizaciones preferidas, R^2 está presente y normalmente es un grupo orgánico que contiene menos de 15 átomos de carbono, más normalmente, de 1 a 10 átomos de carbono. R^2 normalmente será un grupo hidrocarburo saturado o insaturado, más normalmente, un grupo alquilo saturado. En algunas realizaciones, R^2 puede incluir uno o más grupos cíclicos, que pueden ser aromáticos o alicíclicos y, opcionalmente, pueden incluir heteroátomos. El uno o más grupos cíclicos opcionales de R^2 pueden estar presentes, por ejemplo, (i) en una cadena que conecta los dos grupos fenileno representados en la Fórmula (I) y/o (ii) en un grupo colgante unido a una cadena que conecta los dos grupos fenileno.

El peso atómico del grupo R^2 de Fórmula (I), si está presente, puede ser cualquier peso atómico adecuado, aunque en realizaciones preferidas, R^2 tiene un peso atómico inferior a aproximadamente 500 Da, más preferentemente, inferior a aproximadamente 200 Da, incluso más preferentemente, inferior a 150 Da y óptimamente inferior a 100 Da.

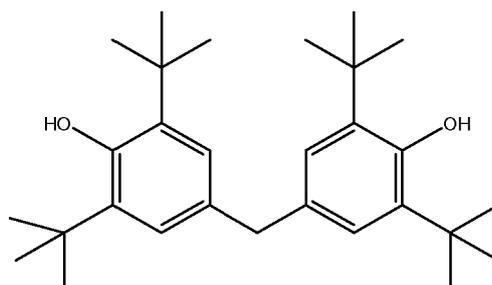
En algunas realizaciones, R^2 incluye un átomo de carbono que está unido a un átomo de carbono de cada uno de los grupos fenileno representados en la Fórmula (I). Por ejemplo, R^2 puede tener una estructura de la Fórmula $-C(R^7R^8)-$, en donde R^7 y R^8 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo orgánico, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene nitrógeno o cualquier otro grupo adecuado que, preferentemente, sea sustancialmente no reactivo con un grupo epoxi, y en donde R^7 y R^8 pueden unirse opcionalmente para formar un grupo cíclico. En una realización, R^2 es un grupo metileno divalente (es decir, $-CH_2-$).

El átomo de oxígeno de un anillo de fenileno representado en la Fórmula (I) se puede situar en el anillo en cualquier

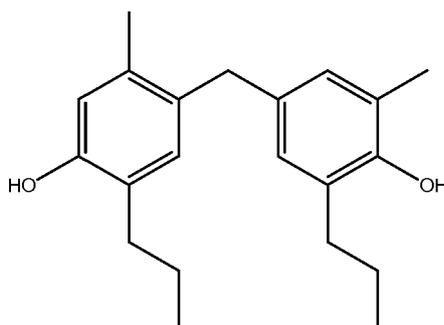
posición con respecto a R^2 (o con respecto al otro anillo de fenileno si R^2 está ausente). En algunas realizaciones, el átomo de oxígeno (que es preferentemente un oxígeno del éter) y R^2 están ubicados en posiciones *para* entre sí.

5 Los segmentos de Fórmula (I) pueden ser de cualquier tamaño adecuado. Normalmente, los segmentos de Fórmula (I) tendrán un peso atómico inferior a 1000, preferentemente, inferior a 600, más preferentemente, inferior a 400 Da. Más normalmente, los segmentos de Fórmula (I) tendrán un peso atómico de aproximadamente 250 a aproximadamente 400 Da.

10 En realizaciones preferidas, los grupos fenileno sustituidos de Fórmula (I) son simétricos entre sí. Indicado de otra manera, los grupos fenileno sustituidos se forman preferentemente a partir del mismo compuesto fenólico, dando lugar a los mismos grupos sustituyentes en cada anillo ubicados en las mismas posiciones del anillo. A continuación, se proporciona un ejemplo de un compuesto que tiene grupos fenileno simétricos.



15 A continuación, se proporciona un ejemplo de un compuesto que tiene grupos fenileno que no son simétricos, en el que un grupo metilo está en una posición *meta* en un anillo y en una posición *orto* en el otro.



20 En realizaciones preferidas, el polímero de la presente divulgación incluye una pluralidad de segmentos de Fórmula (I), que están preferentemente dispersos a lo largo de una cadena principal del polímero, más preferentemente, una cadena principal de poliéter. En realizaciones preferidas, los segmentos de Fórmula (I) constituyen una parte sustancial de la masa total del polímero. Normalmente, los segmentos de Fórmula (I) constituyen al menos el 10 por ciento en peso ("% en peso"), preferentemente, al menos el 30 % en peso, más preferentemente, al menos el 40 % en peso, incluso más preferentemente, al menos el 50 % en peso y, óptimamente, al menos el 55 % en peso del polímero.

30 El porcentaje en peso de segmentos de Fórmula (I) en el polímero de la presente divulgación puede estar por debajo de las cantidades mencionadas anteriormente en determinadas situaciones, e incluso puede ser sustancialmente inferior. A modo de ejemplo, la concentración de segmentos de Fórmula (I) puede estar fuera de los intervalos enumerados anteriormente si el polímero de la presente divulgación, que es preferentemente un polímero de poliéter, incluye componentes adicionales de gran peso molecular, tales como los que pueden ocurrir, por ejemplo, cuando el polímero es un copolímero tal como un copolímero que contiene acrílico (por ejemplo, un copolímero de acrílico-poliéter formado injertando acrílico sobre un polímero poliéter de la presente divulgación). En dichas realizaciones, el porcentaje en peso de segmentos de Fórmula (I) presentes en el polímero es preferentemente como se ha descrito anteriormente (es decir, ≥ 10 % en peso, ≥ 30 % en peso, ≥ 40 % en peso, ≥ 50 % en peso, ≥ 55 % en peso), basado en el porcentaje en peso de los segmentos de Fórmula (I) con respecto a la fracción total de poliéter del polímero (sin considerar el peso total de las partes no poliéter tales como, por ejemplo, partes acrílicas). En general, la fracción de poliéter total del polímero se puede calcular basándose en el peso total de poliepóxido y reactivos fenólicos polihídricos (por ejemplo, monofenoles y/o difenoles polihídricos) incorporados en el polímero.

Dependiendo de la realización particular, el polímero de la presente divulgación puede ser amorfo o semicristalino.

45 El polímero puede incluir ramificaciones, si se desea. En realizaciones preferidas, sin embargo, el polímero de la divulgación es un polímero lineal o sustancialmente lineal.

Si se desea, la cadena principal del polímero puede incluir enlaces de crecimiento escalonado (por ejemplo, enlaces de condensación) distintos de los enlaces de éter (es decir, además de, o en lugar de, los enlaces éter) tales como, por ejemplo, enlaces amida, enlaces carbonato, enlaces éster, enlaces urea, enlaces uretano, etc. Por tanto, por ejemplo, en algunas realizaciones, la cadena principal puede incluir enlaces éster y éter.

5 El polímero de la presente divulgación incluye preferentemente grupos hidroxilo. En realizaciones preferidas, el polímero incluye una pluralidad de grupos hidroxilo unidos a la cadena principal. En realizaciones preferidas, las partes de poliéter de la cadena principal del polímero incluyen grupos hidroxilo secundarios distribuidos por todas partes. Los grupos hidroxilo secundarios preferidos están presentes en los segmentos $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$, que derivan, preferentemente, de un grupo oxirano. Tales segmentos pueden formarse, por ejemplo, mediante la reacción de un grupo oxirano y un grupo hidroxilo (preferentemente, un grupo hidroxilo de un fenol polihídrico). En algunas realizaciones, los segmentos $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ están unidos a cada uno de los átomos de oxígeno del éter de los segmentos preferidos de Fórmula (I).

15 La cadena principal del polímero de la presente divulgación puede incluir cualquier grupo terminal adecuado, incluyendo, por ejemplo, grupos epoxi y/o hidroxilo (por ejemplo, un grupo hidroxilo unido a un anillo de arilo o heteroarilo terminal).

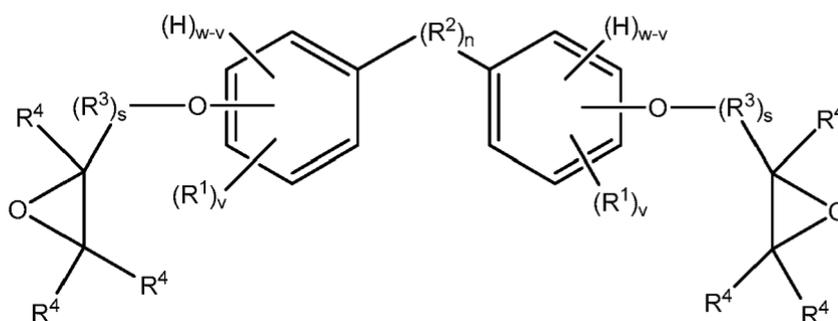
20 En realizaciones preferidas, el polímero de la presente divulgación se forma usando reactivos que incluyen al menos un compuesto poliepoxídico, más normalmente, al menos un compuesto diepoxídico. Aunque se puede usar cualquier ingrediente adecuado para formar el polímero, en realizaciones actualmente preferidas, el polímero se forma mediante la reacción de ingredientes que incluyen: (a) uno o más poliepóxidos, más preferentemente, uno o más diepóxidos y (b) uno o más polioles, más preferentemente, uno o más fenoles polihídricos e, incluso más preferentemente, uno o más fenoles dihídricos. El polímero deriva preferentemente de ingredientes que incluyen un diepóxido que tiene uno o más grupos arilo o heteroarilo "impedidos" y, más preferentemente, uno o más grupos fenileno "impedidos" descritos en el presente documento (por ejemplo, como se representa en la Fórmula (I)).

30 Aunque se contempla que los segmentos de Fórmula (I) se pueden incorporar al polímero usando ingredientes distintos a un compuesto poliepoxídico, en realizaciones preferidas, algunos, o la totalidad, de los segmentos de Fórmula (I) se incorporan al polímero usando un compuesto poliepoxídico y, más preferentemente, un compuesto diepoxídico. El compuesto poliepoxídico se puede mejorar para formar un polímero aglutinante, más preferentemente, un polímero aglutinante de poliéter, de un peso molecular adecuado, usando cualquier diluyente o combinación de diluyentes adecuados.

35 En la invención reivindicada, el copolímero de poliéter se forma usando reactivos que incluyen al menos un compuesto poliepoxídico que tiene un segmento de Fórmula (I) según lo definido en las reivindicaciones y un diluyente. Como se ha analizado anteriormente, los fenoles polihídricos, y los fenoles dihídricos en particular, son diluyentes preferidos. Los ejemplos de otros diluyentes adecuados pueden incluir poliácidos (y diácidos en particular) o compuestos fenólicos que tienen tanto un grupo hidroxilo fenólico como un grupo carboxílico (por ejemplo, ácido parahidroxibenzoico y/o ácido parahidroxifenilacético). Las condiciones para tales reacciones generalmente se llevan a cabo utilizando técnicas convencionales que son conocidas por un experto en la materia o que se ilustran en el apartado de ejemplos.

45 Los grupos epoxi (también denominados comúnmente grupos "oxirano") del compuesto poliepoxídico pueden unirse al compuesto mediante cualquier enlace adecuado, incluyendo, por ejemplo, enlaces que contienen éter o que contienen éster. Los glicidiléteres de fenoles polihídricos y los ésteres glicidílicos de fenoles polihídricos son compuestos poliepoxídicos preferidos, siendo particularmente preferidos los diglicidiléteres.

Un compuesto poliepoxídico preferido para usar en la incorporación de segmentos de Fórmula (I) al polímero de la presente divulgación se representa en la siguiente Fórmula (II):



Fórmula (II)

50 en donde:

- R^1 , R^2 , n , v y w son como se han descrito anteriormente para la Fórmula (I);

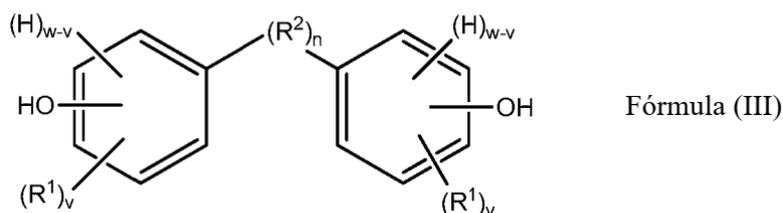
- cada uno de los grupos fenileno representados en la Fórmula (II) incluye al menos un R¹ que está preferentemente unido al anillo en una posición inmediatamente adyacente al átomo de oxígeno (es decir, *orto*);
- s es de 0 a 1, más preferentemente, 1;
- R³, si está presente, es un grupo divalente, más preferentemente, un grupo orgánico divalente; y
- preferentemente, cada R⁴ es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo hidrocarburo que puede incluir uno o más heteroátomos; más preferentemente, cada R⁴ es un átomo de hidrógeno.

R³ normalmente es un grupo hidrocarbilo, que puede incluir opcionalmente uno o más heteroátomos. Los grupos hidrocarbilo preferidos incluyen grupos que tienen de uno a cuatro átomos de carbono, siendo particularmente preferidos los grupos metileno. En algunas realizaciones, R³ incluye un grupo carbonilo. En una de dichas realizaciones, R³ incluye un grupo carbonilo que está unido al átomo de oxígeno representado en la Fórmula (II) (por ejemplo, en forma de un enlace éster).

En realizaciones actualmente preferidas, R⁴ es un átomo de hidrógeno.

Los compuestos poliepoxídicos preferidos de Fórmula (II) son no mutagénicos. Una prueba útil para evaluar la mutagenicidad es el ensayo *in vivo* en mamíferos conocido como ensayo *in vivo* de electroforesis alcalina en gel de una sola célula (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, UD, 1995, pág. 315-339. Un resultado de prueba negativo en el ensayo cometa indica que un compuesto es no mutagénico.

En algunas realizaciones, el compuesto poliepoxídico de Fórmula (II) se forma mediante la epoxidación de un compuesto difenólico (por ejemplo, mediante una reacción de condensación usando epíclorhidrina o cualquier otro material adecuado). Tal compuesto difenólico se representa en la siguiente Fórmula (III), en donde R¹, R², n, v y w son como en la Fórmula (I):



Los compuestos preferidos de Fórmula (III) no presentan una actividad estrogénica apreciable. Los compuestos apreciablemente no estrogénicos presentan un grado de actividad agonista de estrógenos, en un ensayo de receptor de estrógeno humano *in vitro* competente, que es inferior al presentado por la genisteína en el ensayo y, más preferentemente, inferior al presentado por 4,4'-(propano-2,2-diil)difenol en el ensayo. Se ha encontrado que compuestos tales como 4,4'-metileno-bis(2,6-di-*t*-butilfenol), 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-*t*-butilfenol), 4,4'-metileno-bis(2,6-dimetilfenol), 4,4'-butilideno-bis(2-*t*-butil-5-metilfenol) y 4,4'-(etano-1,2-diil)bis(2,6-dimetilfenol) no presentan una actividad estrogénica apreciable en un ensayo *in vitro* adecuado, cuyos resultados se sabe que se correlacionan directamente con los resultados del ensayo de proliferación de células MCF-7 ("ensayo MCF-7") a través del análisis de compuestos de referencia comunes. El ensayo MCF-7 es una prueba útil para evaluar si un compuesto de fenol polihídrico es apreciablemente no estrogénico. El ensayo MCF-7 usa células MCF-7 WS8 para medir si una sustancia induce la proliferación celular a través de vías mediadas por el receptor de estrógeno ER, *Estrogen Receptor*) y en qué medida. El método se describe de manera general en "NICEATM Pre-Screen Evaluation of the In Vitro Endocrine Disruptor Assay", Centro interinstitucional del programa nacional de toxicología para la evaluación de métodos toxicológicos alternativos (NICEATM, *National Toxicology Program Interagency Center for the Evaluation of Alternative Toxicological Methods*). Los ejemplos de fenoles polihídricos apreciablemente no estrogénicos incluyen fenoles polihídricos que, cuando se prueban usando el ensayo MCF-7, presentan un Efecto Proliferativo Relativo ("EPR") que tiene un valor logarítmico (con base 10) inferior a aproximadamente -2,0, más preferentemente, inferior a aproximadamente -3,0 e, incluso más preferentemente, inferior a aproximadamente -4,0. El EPR, que se define específicamente en la referencia de MCF-7 anteriormente mencionada, es la relación entre el rendimiento celular más alto obtenido con el compuesto de prueba en el ensayo MCF-7 y el obtenido con 17-beta estradiol en el ensayo MCF-7 multiplicado por 100. A continuación, se proporciona una tabla que incluye varios compuestos polihídricos de Fórmula (III) y sus valores de EPR logarítmicos anticipados en el ensayo MCF-7.

Compuesto polihídrico de Fórmula (III)	Compuesto de referencia	EPR logarítmico
	17β-estradiol	2,00
	Genisteína	-1,85
4,4'-(propano-2,2-diil)bis(2,6-dimetilfenol)		-2,2
4,4'-metileno-bis(2,6-dimetilfenol)		aproximadamente -4

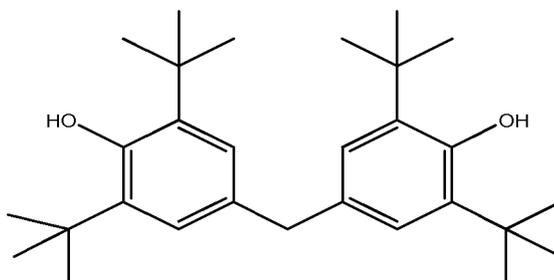
(continuación)

Compuesto polihídrico de Fórmula (III)	Compuesto de referencia	EPR logarítmico
4,4'-(etan-1,2-diil)bis(2,6-dimetilfenol)		en el intervalo de -2 a -3
4,4'-butiliden-bis(2- <i>t</i> -butil-5-metilfenol)		en el intervalo de -3 a -5
4,4'-metilen-bis(2,6-di- <i>t</i> -butilfenol)		en el intervalo de -3,5 a -5
2,2'-metilen-bis(4-metil-6- <i>t</i> -butilfenol)		en el intervalo de -4 a -5
4,4'-(etan-1,2-diil)bis(2,6-dimetilfenol)		en el intervalo de -4 a -5
Tetrabromobisfenol A*		menor de -5
*Hay un bromo ubicado en cada posición <i>orto</i> .		

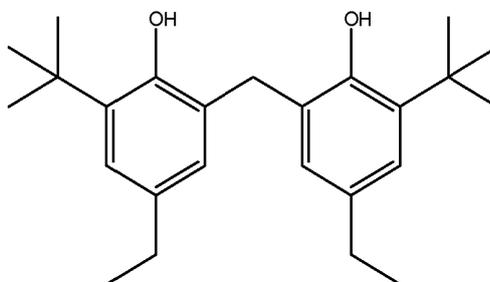
Un difenol que no tenga actividad estrogénica apreciable puede ser beneficioso en el caso de que cualquier difenol residual, sin reaccionar, pueda estar presente en una composición de recubrimiento curada. Si bien el balance de los datos científicos no indica que la presencia en recubrimientos curados de cantidades muy pequeñas de difenoles residuales con actividad estrogénica en un ensayo de células recombinantes *in vitro* plantee un problema de salud humana, el uso de difenoles que no tengan una actividad estrogénica apreciable en tal ensayo puede ser deseable desde el punto de vista de la percepción pública. Por tanto, en realizaciones preferidas, el polímero de la presente divulgación se forma preferentemente usando compuestos fenólicos polihídricos que no presenten una actividad estrogénica apreciable en la prueba MCF-7.

Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, como se ha analizado anteriormente, se cree que la presencia de grupos sustituyentes (es decir, un grupo distinto de un átomo de hidrógeno) en una o más de las posiciones *orto* y/o *meta* de cada anillo de fenileno del compuesto de Fórmula (III), en relación con el grupo hidroxilo fenólico de cada anillo, puede reducir o eliminar eficazmente cualquier actividad estrogénica. Se cree que la inhibición/eliminación de la actividad estrogénica puede atribuirse a uno o ambos de los siguientes: (a) impedimento estérico del grupo hidroxilo fenólico y/o (b) del compuesto que tiene un peso molecular más alto debido a la presencia de uno o más grupos sustituyentes. Actualmente, se prefiere la sustitución en una o ambas posiciones *orto* de cada anillo de fenileno, ya que se cree que la sustitución *orto* puede proporcionar el mayor impedimento estérico para el grupo hidroxilo.

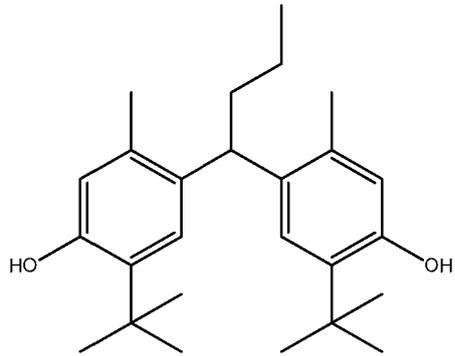
Los compuestos preferidos de Fórmula (III) incluyen los compuestos difenólicos enumerados a continuación (con el nombre químico indicado debajo de cada estructura).



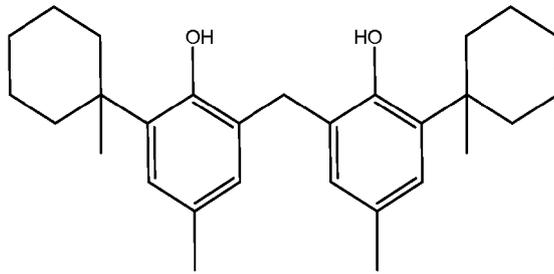
25 4,4'-Metilen-bis(2,6-di-*t*-butilfenol);



30 2,2'-Metilen-bis(4-etil-6-*t*-butilfenol)

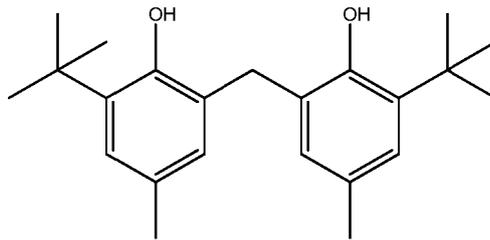


4,4'-Butiliden-bis(2-*t*-butil-5-metilfenol)



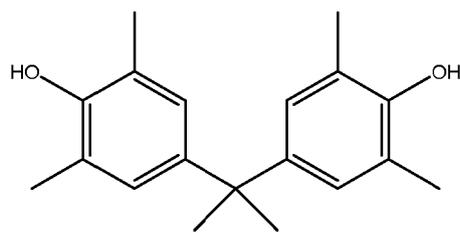
5

2,2'-Meten-bis(6-(1-metilciclohexil)-4-metilfenol)



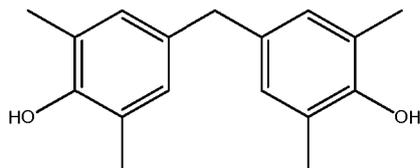
10

2,2'-Meten-bis(6-*t*-butil-4-metilfenol)



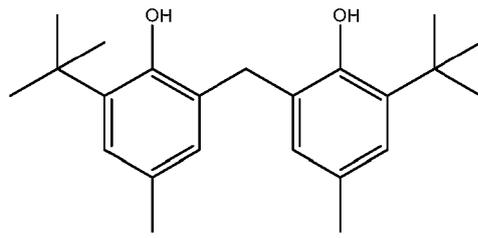
15

4,4'-Isopropiliden-bis(2,6-dimetilfenol)



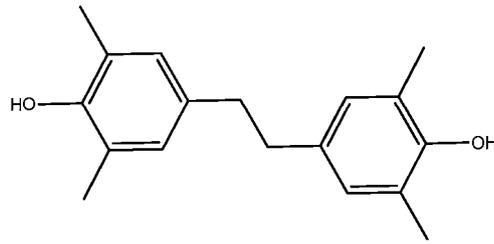
20

4,4'-Meten-bis(2,6-dimetilfenol)



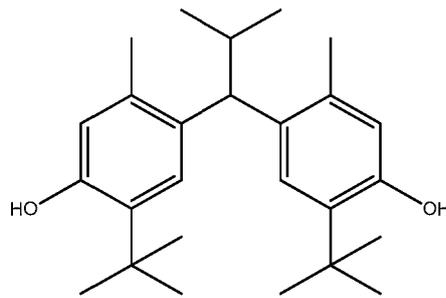
2,2'-Metilen-bis(4-metil-6-*t*-butilfenol)

5 También se pueden utilizar los siguientes compuestos de Fórmula (III) en determinadas realizaciones si se desea.



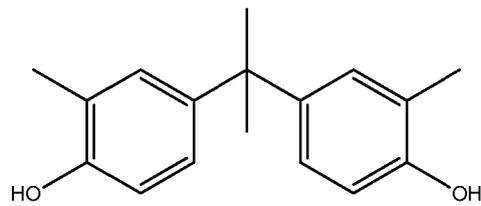
4,4'-(etan-1,2-dil)bis(2,6-dimetilfenol)

10



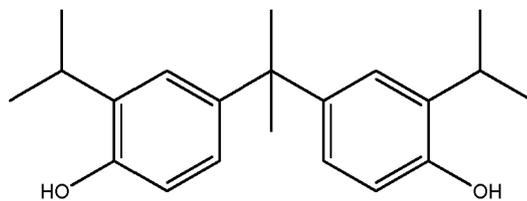
4,4'-isobutiliden-bis(2-*t*-butil-5-metilfenol)

15

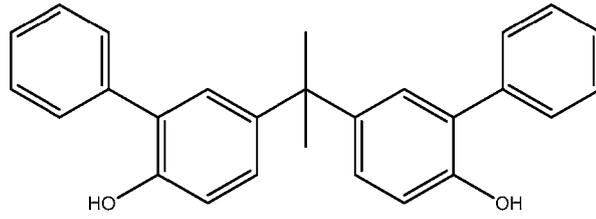


4,4'-isopropiliden-bis(2-metilfenol)

20

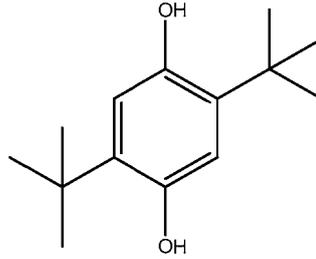


4,4'-isopropiliden-bis(2-isopropilfenol)



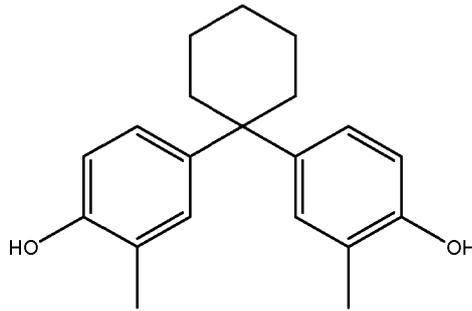
4,4'-isopropiliden-bis(2-fenilfenol)

5



2,5-di-*t*-butilhidroquinona

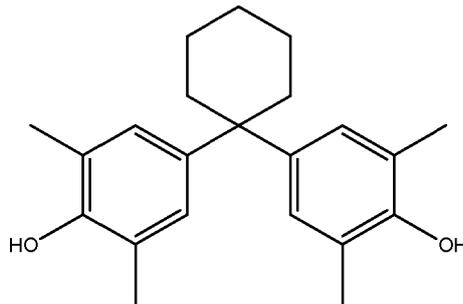
10



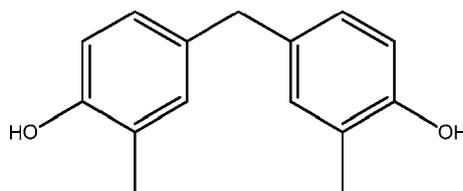
4,4'-ciclohexiliden-bis(2-metilfenol)

15

4,4'-ciclohexiliden-bis(2,6-dimetilfenol)



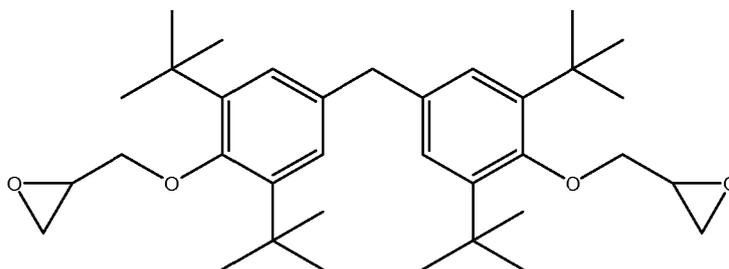
En determinadas realizaciones, si se desea, se puede utilizar bis(4-hidroxi-3-metilfenil)metano, que se muestra a continuación.



20

25

Los compuestos difenólicos de Fórmula (III) se pueden convertir en un diepóxido usando cualquier proceso y materiales adecuados. Actualmente, se prefiere el uso de epiclorhidrina en el proceso de epoxidación. A modo de ejemplo, a continuación, se muestra un diepóxido formado mediante una epoxidación con epiclorhidrina de 4,4'-metileno-bis(2,6-di-*t*-butilfenol).

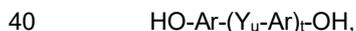


Se han generado satisfactoriamente numerosos diepóxidos usando varios compuestos difenólicos de Fórmula (III), y se han producido satisfactoriamente polímeros de poliéter a partir de los mismos. En general, es mucho más difícil formar satisfactoriamente un polímero de poliéter (usando tiempos y condiciones de proceso razonables) utilizando, como componente difenólico, un compuesto de Fórmula (III) sustituido en las posiciones *orto* del anillo. Por ejemplo, los inventores han encontrado difícil usar procesos industriales convencionales para hacer reaccionar eficazmente 4,4'-metileno-bis(2,6-di-*t*-butilfenol) con monómero de diepóxido para formar un polímero de poliéter. (Sorprendentemente, sin embargo, los compuestos difenólicos tales como 4,4'-metileno-bis(2,6-di-*t*-butilfenol) pueden experimentar una reacción de condensación con epiclorhidrina para formar un diepóxido que sea reactivo con fenoles dihidrónicos convencionales que no estén sustituidos en las posiciones *orto* o *meta*). Aunque sin desear quedar ligados a teoría alguna, se cree que los grupos hidroxilo de tales compuestos difenólicos generalmente no son suficientemente accesibles para reaccionar eficazmente con un grupo oxirano de un monómero de diepóxido y formar un enlace éter. Sin embargo, se contempla que un compuesto difenólico "impedido" de Fórmula (III) puede seleccionarse de manera que los grupos hidroxilo estén lo suficientemente impedidos estéricamente para que el compuesto no muestre una actividad estrogénica apreciable, mientras que los grupos hidroxilo todavía son suficientemente accesibles para que el compuesto pueda reaccionar con un diepóxido y acumular peso molecular en tiempos y condiciones de proceso razonables (por ejemplo, menos de 24 horas de tiempo de reacción a una temperatura de reacción inferior a aproximadamente 240 °C).

En determinadas realizaciones preferidas, el compuesto difenólico de Fórmula (III) está sustituido en una o ambas posiciones *orto* del anillo de cada grupo fenileno representado con un grupo R¹ que incluye de 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente, de 1 a 3 átomos de carbono e, incluso más preferentemente, de 1 a 2 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos metilo sustituidos o no sustituidos son grupos R¹ *orto* preferidos, prefiriéndose en particular el resto metilo (es decir, -CH₃). Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se ha observado que la presencia de grandes grupos sustituyentes *orto* a veces puede afectar a la eficiencia por la cual ciertos compuestos difenólicos de Fórmula (III) se convierten en diepóxidos usando epiclorhidrina y, además, la eficacia mediante la cual el diepóxido resultante se puede mejorar a un polímero de poliéter que tenga segmentos de Fórmula (I).

Puede usarse cualquier fenol polihídrico adecuado para mejorar el peso molecular de los poliepóxidos de Fórmula (II) para formar polímeros de poliéter. Sin embargo, no se prefiere el uso de bisfenol A. Los fenoles polihídricos preferidos son los fenoles dihidrónicos que están libres de bisfenol A y que preferentemente no presentan una actividad estrogénica apreciable. En determinadas realizaciones preferidas, se usa un fenol polihídrico que tiene un peso molecular superior al del bisfenol A (es decir, superior a aproximadamente 228 gramos/mol).

Los ejemplos de fenoles dihidrónicos adecuados para su uso en la formación del polímero de poliéter incluyen compuestos de la siguiente Fórmula (IV):



en donde:

- cada Ar es independientemente un grupo arilo o un grupo heteroarilo, más preferentemente, un grupo fenileno (y, normalmente, un grupo fenileno no sustituido, es decir, -C₆H₄-);
- Y, si está presente, es un grupo divalente;
- u es independientemente 0 o 1; y
- t es independientemente 0 o 1.

En algunas realizaciones, Y incluye uno o más grupos cíclicos (por ejemplo, grupos alicíclicos y/o aromáticos), que pueden ser grupos monocíclicos o policíclicos (por ejemplo, un grupo divalente: norbornano, norborneno, triciclo[4.4.0]decano, biciclo[4.4.0]decano o grupo isosorbida, o una combinación de los mismos).

En algunas realizaciones, Y incluye uno o más enlaces éster. Por ejemplo, en algunas realizaciones, Y es un segmento de -R⁶_w-Z-R⁵-Z-R⁶_w-, donde: R⁵ es un grupo orgánico divalente; cada R⁶, si está presente, es, independientemente, un grupo orgánico divalente; cada Z es independientemente un enlace éster que puede ser de cualquier direccionalidad (es decir, -C(O)-O- o -O-C(O)-; y cada w es independientemente 0 o 1. En una de dichas realizaciones, R⁵ incluye por

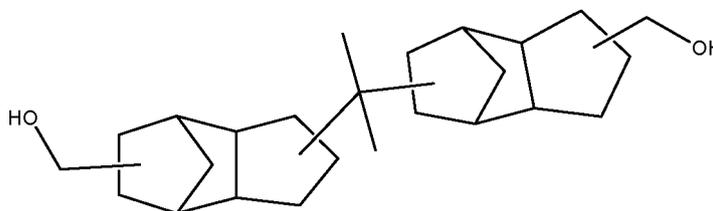
lo menos un grupo cíclico divalente tal como, por ejemplo, un grupo policíclico divalente, un grupo arilo o heteroarileno divalente (por ejemplo, un grupo fenileno sustituido o no sustituido) o un grupo alicíclico divalente (por ejemplo, un grupo ciclohexano o ciclohexeno sustituido o no sustituido) tal como, por ejemplo, cualquiera de los descritos en el presente documento. En una realización, Y es -R^{6W}-C(O)-O-R⁵-O-C(O)-R^{6W}-. Se proporciona una discusión adicional de segmentos adecuados que contienen enlaces éster y materiales para incorporar tales segmentos al polímero de la divulgación en la solicitud publicada de EE.UU. n.º 2007/0087146 de Evans *et al.*, y la solicitud internacional publicada n.º WO 2011/130671 de Niederst *et al.*

Si está presente, Y normalmente tiene un peso molecular inferior a aproximadamente 500 y, más normalmente, inferior a aproximadamente 300.

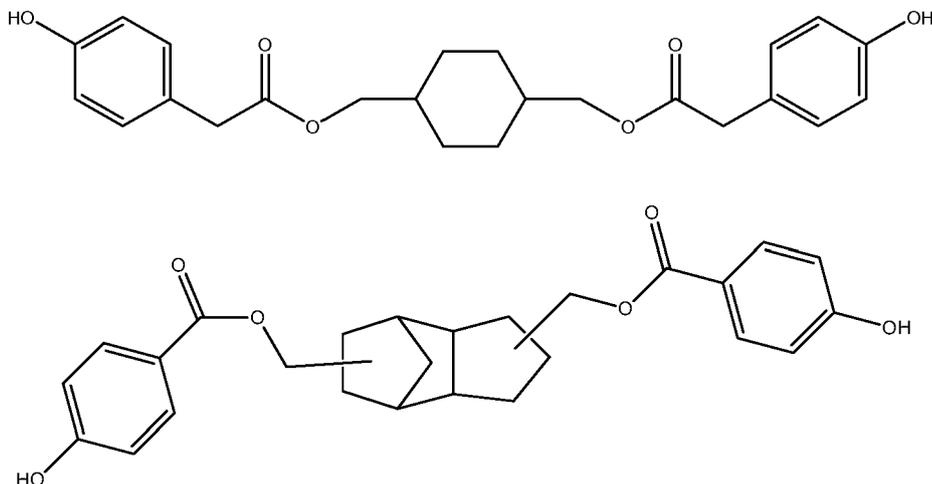
Los ejemplos de fenoles dihídricos adecuados incluyen hidroquinona, catecol, *p*-*terc*-butil-catecol, resorcinol, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, 1,1-di(4-hidroxifenil)-ciclohexano, dihidroxinaftaleno, bifenol o una mezcla de los mismos.

A modo de ejemplo, se puede formar un compuesto que contiene un grupo cíclico de Fórmula (IV) haciendo reaccionar (a) una cantidad adecuada (por ejemplo, aproximadamente 2 moles) de un Compuesto A que tiene un grupo hidroxilo fenólico y un ácido carboxílico u otro grupo de hidrógeno activo con (b) una cantidad adecuada (por ejemplo, aproximadamente 1 mol) de un Compuesto B difuncional o superior que tiene uno o más grupos cíclicos (monocíclicos y/o policíclicos) y dos o más grupos de hidrógeno activo capaces de reaccionar con el grupo de hidrógeno activo del Compuesto A. Los ejemplos de Compuestos A preferidos incluyen ácido 4-hidroxifenil-acético, ácido 3-hidroxibenzoico, ácido 4-hidroxibenzoico, y derivados o mezclas de los mismos. Los ejemplos de Compuestos B preferidos incluyen dioles que contienen grupos cíclicos tales como ciclohexano-dimetanol (CHDM); triciclododecano-dimetanol (TCDM); ácido y/o anhídrido náutico; un anhidroazúcar policíclico tal como la isosorbida, somannuro o isoyoduro; y derivados o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el grupo cíclico puede formarse después de la reacción de los Compuestos A y B. Por ejemplo, se puede utilizar una reacción de Diels-Alder (utilizando, por ejemplo, ciclopentadieno como reactivo) para incorporar un grupo bicíclico insaturado, tal como un grupo norborneno al Compuesto B, en cuyo caso el Compuesto B en su forma sin reaccionar necesitaría incluir al menos un doble enlace carbono-carbono no aromático para participar en la reacción de Diels-Alder. Para una discusión adicional de los materiales y las técnicas adecuados relacionados con tales reacciones de Diels-Alder, véase, por ejemplo, las solicitudes internacionales publicadas n.º WO 2010/118356, de Skillman *et al.*, y WO 2010/118349, de Hayes *et al.*

A continuación, se proporciona un ejemplo adicional de un Compuesto B adecuado:



A continuación, se proporcionan algunos ejemplos de compuestos fenólicos dihídricos que contienen grupos cíclicos. Estos compuestos se describen con más detalle en la solicitud internacional publicada citada anteriormente n.º WO 2011/130671 de Niederst *et al.*



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

Los polímeros preferidos de la presente divulgación se pueden preparar en varios pesos moleculares. Los polímeros de poliéter preferidos de la presente divulgación tienen un peso molecular promedio en número (PMn) de al menos 2.000, más preferentemente, de al menos 3.000 e, incluso más preferentemente, de al menos 4.000. El peso molecular del polímero de poliéter puede ser tan alto como sea necesario para la aplicación deseada. Normalmente, sin embargo, el PMn del polímero de poliéter, cuando se adapta para su uso en una composición de recubrimiento líquida, no será superior a aproximadamente 10.000. En realizaciones donde el polímero de la presente divulgación es un copolímero, tal como, por ejemplo, un copolímero de poliéter-acrílico, mientras que el peso molecular del polímero de poliéter está normalmente dentro de los intervalos enumerados anteriormente, el peso molecular del polímero total puede ser superior al mencionado anteriormente. Normalmente, sin embargo, tales copolímeros tendrán un PMn inferior a aproximadamente 20.000.

El avance del peso molecular del polímero se puede potenciar mediante el uso de un catalizador en la reacción de un diepóxido con uno o más comonómeros mejorados tales como, por ejemplo, un fenol polihídrico de Fórmula (IV). Los catalizadores típicos utilizables en el avance del peso molecular del material epoxídico de la presente divulgación incluyen aminas, hidróxidos (por ejemplo, hidróxido de potasio), sales de fosfonio y similares. Un catalizador preferido actualmente es un catalizador de fosfonio. El catalizador de fosfonio útil en la presente divulgación está preferentemente presente en una cantidad suficiente para facilitar la reacción de condensación deseada.

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

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

Como se ha analizado anteriormente, en determinadas realizaciones preferidas, la composición de recubrimiento de la presente invención es adecuada para su uso en la formación de un recubrimiento de envasado en contacto con alimentos. Con el fin de presentar un equilibrio adecuado de las propiedades de recubrimiento para su uso como recubrimiento de envasado en contacto con alimentos, incluyendo una resistencia a la corrosión adecuada cuando está en contacto prolongado con productos alimentarios o bebidas envasados, que pueden ser de naturaleza corrosiva, el polímero de la presente divulgación tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea ("Tv") de al menos 60 °C, más preferentemente, al menos 70 °C, e incluso más preferentemente al menos 80 °C. En realizaciones preferidas, la Tv es inferior a 150 °C, más preferentemente, inferior a 130 °C, e incluso más preferentemente, inferior a 110 °C. La Tv se puede medir mediante calorimetría diferencial de barrido ("DSC, *Differential Scanning Calorimetry*") utilizando la metodología descrita en el apartado "Métodos de prueba". En realizaciones preferidas, el polímero es un polímero de poliéter que presenta una Tv de acuerdo con los valores de Tv anteriormente mencionados.

Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que es importante que el polímero presente una Tv como la descrita anteriormente en aplicaciones donde la composición de recubrimiento estará en contacto con productos alimentarios o bebidas durante el procesamiento en autoclave a alta temperatura (por ejemplo, a temperaturas de o superiores a 100 °C y, a veces, acompañadas de presiones superiores a la atmosférica), y particularmente cuando se procesan en autoclave productos alimentarios o bebidas que son de naturaleza más agresiva químicamente. Se contempla que, en algunas realizaciones, tales como, por ejemplo, cuando la composición de recubrimiento está destinada para su uso como un barniz exterior en un recipiente para alimentos o bebidas, la Tv del polímero puede ser inferior a la descrita anteriormente (por ejemplo, tan baja como de aproximadamente 30 °C) y la composición de recubrimiento puede seguir presentando un equilibrio adecuado de propiedades en el uso final.

Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la inclusión de un número suficiente de grupos arilo y/o heteroarilo (normalmente grupos fenileno) en el polímero aglutinante de la presente divulgación es un factor importante para lograr un rendimiento de recubrimiento adecuado para recubrimientos de envasado en contacto con alimentos, especialmente, cuando el producto que se va a envasar es un producto alimentario o bebida denominado "difícil de contener". El chucrut es un ejemplo de un producto difícil de contener. En realizaciones preferidas, los grupos arilo y/o heteroarilo constituyen al menos el 20 % en peso, más preferentemente, al menos el 30 % en peso e, incluso más preferentemente, al menos el 45 % en peso del polímero de poliéter, basado en el peso total de los grupos arilo y heteroarilo en el polímero con relación al peso del polímero de poliéter. La concentración superior de grupos arilo/heteroarilo no está particularmente limitada, pero preferentemente la cantidad de tales grupos se configura de manera que la Tv del polímero de poliéter no supere los intervalos de Tv analizados anteriormente. La cantidad total de grupos arilo y/o heteroarilo en el polímero de poliéter normalmente constituirá menos de aproximadamente el 80 %

en peso, más preferentemente, menos de aproximadamente el 70 % en peso e, incluso más preferentemente, menos del 60 % en peso del polímero de poliéter. La cantidad total de grupos arilo y/o heteroarilo en el polímero de poliéter se puede determinar basándose en el peso del monómero que contiene arilo o heteroarilo incorporado en el polímero de poliéter y la fracción en peso de dicho monómero que constituye grupos arilo o heteroarilo. En realizaciones donde el polímero es un copolímero de poliéter (por ejemplo, un copolímero de poliéter-acrílico), la fracción en peso de grupos arilo o heteroarilo en la parte o partes de polímero de poliéter del copolímero será generalmente como se ha descrito anteriormente, aunque la fracción en peso con respecto al peso total del copolímero puede ser menor.

Los grupos arilo o heteroarilo 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. Los grupos arilo o heteroarilo tienen preferentemente al menos 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 arilo o heteroarilo preferidos. Por tanto, en realizaciones preferidas, la fracción de poliéter del polímero incluye una cantidad de grupos fenileno de acuerdo con las cantidades citadas anteriormente.

Los polímeros de la presente divulgación se pueden aplicar a un sustrato como parte de una composición de recubrimiento que incluye un vehículo líquido. El vehículo líquido puede ser agua, disolvente orgánico o mezclas de varios de tales vehículos líquidos. Por consiguiente, las composiciones de recubrimiento líquidas de la presente divulgación pueden ser sistemas a base de agua o a base de disolvente. Entre los ejemplos de disolventes orgánicos adecuados, se incluyen glicoléteres, alcoholes, hidrocarburos aromáticos o alifáticos, ésteres dibásicos, cetonas, ésteres y similares, y combinaciones de los mismos. Preferentemente, tales vehículos se seleccionan para proporcionar una dispersión o solución del polímero para una formulación adicional.

Se prevé que un polímero de poliéter de la presente divulgación se puede sustituir por cualquier polímero epoxídico convencional presente en una composición de recubrimiento de envasado conocida en la técnica. Por tanto, por ejemplo, el polímero de poliéter de la presente divulgación puede sustituir, por ejemplo, a un polímero que contenga BPA/BADGE de un sistema de recubrimiento de látex epoxídico/acrílico, a un polímero que contenga BPA/BADGE de un sistema de recubrimiento epoxídico a base de disolvente, etc.

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

En una realización, la composición de recubrimiento es una composición a base de disolvente orgánico que tiene preferentemente al menos el 20 % en peso de componentes no volátiles (es decir, "sólidos") y, más preferentemente, al menos el 30 % en peso de componentes no volátiles. En una realización, la composición de recubrimiento es una composición a base de disolvente orgánico que preferentemente no tiene más del 40 % en peso de componentes no volátiles (es decir, "sólidos") y, más preferentemente, no más del 30 % en peso de componentes no volátiles. Para esta realización, los componentes filmógenos no volátiles incluyen preferentemente al menos el 50 % en peso del polímero de la divulgación, más preferentemente, al menos el 55 % en peso del polímero e, incluso más preferentemente, al menos el 60 % en peso del polímero. Para esta realización, los componentes filmógenos no volátiles incluyen preferentemente no más del 95 % en peso del polímero de la divulgación y, más preferentemente, no más del 85 % en peso del polímero.

En una realización, la composición de recubrimiento de la presente divulgación es un sistema a base de disolvente que no incluye más de una cantidad mínima de agua (por ejemplo, menos del 2 % en peso de agua), si la hubiera.

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

Si se desea un sistema a base de agua, se pueden usar técnicas tales como las descritas en las patentes de Estados

Unidos N.º 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; y la solicitud de patente publicada de EE.UU. n.º 2004/0259989. Los sistemas de recubrimiento a base de agua de la presente divulgación pueden incluir, opcionalmente, uno o más disolventes orgánicos, que se seleccionarán normalmente de modo que sean miscibles en agua. El sistema de vehículo líquido de las composiciones de recubrimiento a base de agua incluirá normalmente al menos el 50 % en peso de agua, más normalmente, al menos el 75 % en peso de agua y, en algunas realizaciones, más del 90 % en peso o 95 % en peso de agua. Se puede utilizar cualquier medio adecuado para hacer que el polímero de la divulgación sea miscible en agua. Por ejemplo, el polímero puede incluir una cantidad adecuada de grupos salinos, tales como grupos de sales iónicas o catiónicas para hacer que el polímero sea miscible en agua (o grupos capaces de formar tales grupos salinos). Los grupos de ácido o base neutralizados son los grupos salinos preferidos.

En una realización, se puede formar un polímero dispersable en agua a partir de polímeros preformados (por ejemplo, (a) un polímero con funcionalidad oxirano, tal como, por ejemplo, un polímero de poliéter, preferentemente, que tiene al menos un segmento de Fórmula (I) y (b) un polímero con funcionalidad ácida tal como, por ejemplo, un polímero acrílico con funcionalidad ácida) en presencia de una amina terciaria.

En otra realización, se puede formar un polímero dispersable en agua a partir de un polímero con funcionalidad oxirano (más preferentemente, un polímero de poliéter) que tenga preferentemente al menos un segmento de Fórmula (I) que se haga reaccionar con monómeros etilénicamente insaturados para formar un polímero con funcionalidad ácida, que, después, puede neutralizarse, por ejemplo, con una amina terciaria. Por tanto, por ejemplo, en una realización, se puede formar un polímero dispersable en agua que preferentemente tenga al menos un segmento de Fórmula (I) de acuerdo con las enseñanzas de polimerización acrílica de las patentes de EE.UU. n.º 4.285.847 y/o 4.212.781, que describen técnicas para inyectar grupos acrílicos con funcionalidad ácida (por ejemplo, mediante el uso de peróxido de benzoílo) en polímeros epoxídicos. En otra realización, la polimerización acrílica puede conseguirse mediante la reacción de monómeros etilénicamente insaturados con insaturación presente en el polímero que contenga preferentemente al menos un segmento de Fórmula (I). Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n.º 4.517.322 y/o la solicitud de patente publicada de EE.UU. n.º 2005/0196629 para ejemplos de tales técnicas.

En otra realización, se puede formar un polímero dispersable en agua que tenga la estructura E-L-A, en donde E es una parte epoxi del polímero formado a partir de un polímero de poliéter descrito en el presente documento, A es una parte acrílica polimerizada del polímero, y L es una parte de unión que une covalentemente E a A. Dicho polímero puede prepararse, por ejemplo, a partir de (a) un polímero de poliéter descrito en el presente documento que tiene preferentemente aproximadamente dos grupos epoxi, (b) un compuesto de unión insaturado que preferentemente tiene (i) dobles enlaces carbono-carbono 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 unión preferidos incluyen 12 o menos átomos de carbono, siendo el ácido sórbico un ejemplo de tal compuesto de unión preferido. La parte acrílica incluye preferentemente uno o más grupos de sal o grupos formadores de sal (por ejemplo, grupos ácidos tales como los presentes en monómeros de ácido carboxílico α,β -etilénicamente saturados). Tales polímeros se pueden formar, por ejemplo, utilizando un polímero de poliéter libre de BPA y BADGE de la presente divulgación en combinación con los materiales y las técnicas que se describen en la patente de EE.UU. n.º 5.830.952.

En algunas realizaciones, la composición de recubrimiento de la presente divulgación está sustancialmente libre de acrílico (por ejemplo, incluye menos de aproximadamente el 1 % en peso de monómeros acrílicos polimerizados).

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

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

Una composición de recubrimiento de la presente divulgación también puede incluir otros ingredientes opcionales que no afectan negativamente a la composición de recubrimiento o a una composición de recubrimiento curada resultante de la misma. Tales ingredientes opcionales se incluyen normalmente en una composición de recubrimiento para mejorar la estética de la composición; para facilitar la fabricación, el procesamiento, la manipulación y la aplicación de la composición; y para mejorar adicionalmente una propiedad funcional particular de una composición de recubrimiento o de una composición de recubrimiento curada resultante de la misma. Por ejemplo, la composición que incluye un polímero de la presente divulgación puede incluir opcionalmente agentes reticulantes, cargas, catalizadores, lubricantes, pigmentos, tensioactivos, tintes, colorantes, tóneres, coalescentes, diluyentes, agentes anticorrosión, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, agentes dispersantes, antioxidantes, materiales secuestrantes de oxígeno, promotores de la adhesión, estabilizantes de la luz y mezclas de los mismos, según se requiera para proporcionar las propiedades de película deseadas. Cada ingrediente opcional se incluye, preferentemente, en una cantidad suficiente para servir al propósito pretendido, pero no en una cantidad tal que afecte negativamente a una

composición de recubrimiento o a una composición de recubrimiento curada resultante de la misma.

Las composiciones preferidas están sustancialmente libres de BPA y BADGE móviles y, más preferentemente, están esencialmente libres de estos compuestos y, lo más preferentemente, están completamente libres de estos compuestos. La composición de recubrimiento también está preferentemente sustancialmente libre de BPA y BADGE unidos, más preferentemente, esencialmente libre de estos compuestos y, óptimamente, completamente libre de estos compuestos. La composición de recubrimiento en polvo de la invención reivindicada está sustancialmente libre de BPA y BADGE. Además, las composiciones preferidas también son sustancialmente libres, más preferentemente, esencialmente libres y, lo más preferentemente, completamente libres de: bisfenol S, bisfenol F y el diglicidiléter de bisfenol F o bisfenol S.

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

Los agentes de curado preferidos están sustancialmente libres de BPA y BADGE móviles y, más preferentemente, completamente libres de BPA y BADGE unidos. Los ejemplos adecuados de tales agentes de curado son resinas de curado reactivas con hidroxilo tales como fenoplastos, aminoplasto, isocianatos bloqueados o no bloqueados, o mezclas de los mismos.

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

Las resinas aminoplásticas adecuadas son los productos de condensación de aldehídos tales como el 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 aminoplásticas adecuadas incluyen, sin limitación, resinas de benzoguanamina-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído eterificadas y resinas de urea-formaldehído.

Los ejemplos de otros agentes de curado generalmente adecuados son el alifático bloqueado o no bloqueado, isocianatos divalentes, trivalentes o polivalentes cicloalifáticos o aromáticos, tales como diisocianato de hexametileno, ciclohexil-1,4-diisocianato, y similares. Otros ejemplos no limitantes de isocianatos bloqueados generalmente adecuados incluyen isómeros de diisocianato de isofozona, diisocianato de dicitclohexilmetano, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de fenileno, diisocianato de tetrametilxileno, diisocianato de xileno y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se utilizan isocianatos bloqueados que tienen un PMn de al menos aproximadamente 300, más preferentemente, de al menos aproximadamente 650, e incluso más preferentemente, de al menos aproximadamente 1.000.

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

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

Una composición de recubrimiento de la presente divulgación también puede incluir otros polímeros opcionales que no afectan negativamente a la composición de recubrimiento o a una composición de recubrimiento curada resultante

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

Tales materiales poliméricos adicionales pueden ser no reactivos y, por lo tanto, simplemente funcionan como cargas. Tales polímeros de carga no reactivos opcionales incluyen, por ejemplo, poliésteres, acrílicos, poliamidas, poliéteres y novalacs. Como alternativa, tales materiales poliméricos o monómeros adicionales pueden ser reactivos con otros componentes de la composición (por ejemplo, un polímero insaturado o con funcionalidad ácida). Si se desea, se pueden incorporar polímeros reactivos a las composiciones de la presente divulgación, para proporcionar funcionalidad adicional para diversos fines, incluyendo reticular o dispersar el polímero de la presente divulgación en agua. Los ejemplos de tales polímeros reactivos incluyen, por ejemplo, poliésteres funcionalizados, acrílicos, poliamidas y poliéteres. Los polímeros opcionales preferidos están sustancialmente libres o esencialmente libres de BPA y BADGE móviles, y más preferentemente completamente libres de tales compuestos móviles y unidos.

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

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

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

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

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

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

5 sustrato en un recipiente de envasado o una parte del mismo (por ejemplo, una lata para alimentos o bebida, o una parte de la misma). Por ejemplo, los extremos de lata para bebida remachada que tienen un recubrimiento curado de la presente divulgación sobre una superficie de la misma pueden formarse en tal proceso. En otra realización, la composición de recubrimiento se aplica a una lata para alimentos o bebida metálica preformada, o una parte de la misma. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición de recubrimiento se aplica por pulverización en una superficie interior de una lata para alimentos o bebidas preformada (por ejemplo, como ocurre normalmente con las latas de bebida "de dos piezas").

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

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

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

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

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

35 Un recubrimiento en bobina se describe como el recubrimiento de una bobina continua compuesta por un metal (por ejemplo, acero o aluminio). Una vez recubierto, el serpentín de recubrimiento se somete a un ciclo corto de curado térmico, ultravioleta y/o electromagnético, para el endurecimiento (por ejemplo, secado y curado) del recubrimiento. Los recubrimientos de bobinas proporcionan sustratos metálicos recubiertos (por ejemplo, acero y/o aluminio) que se pueden fabricar en artículos moldeados, tales como latas estiradas para alimentos de dos piezas, latas para alimentos de tres piezas, extremos de latas para alimentos, latas estiradas y planchadas, extremos de latas para bebidas y similares.

40 Un recubrimiento de lavado se describe comercialmente como el recubrimiento del exterior de las latas estiradas y planchadas de dos piezas ("D&I") con una capa delgada de recubrimiento protector. El exterior de estas latas D&I se "recubren por lavado" pasando las latas D&I de dos piezas preformadas bajo una cortina de una composición de recubrimiento. Las latas están invertidas, es decir, el extremo abierto de la lata está "boca abajo" cuando pasa a través de la cortina. Esta cortina de la composición de recubrimiento adquiere un aspecto de "cascada". Una vez que estas latas pasan bajo esta cortina de la composición de recubrimiento, el material de recubrimiento líquido recubre eficazmente el exterior de cada lata. El exceso de recubrimiento se elimina mediante el uso de un "cuchillo flotante". Una vez que se aplica la cantidad deseada del recubrimiento al exterior de cada lata, cada lata se pasa a través de un horno de curado térmico, ultravioleta y/o electromagnético para endurecer (por ejemplo, secar y curar) el recubrimiento.

El tiempo de residencia de la lata recubierta dentro de los límites del horno de curado es normalmente de 1 minuto a 5 minutos. La temperatura de curado dentro de este horno oscilará normalmente de 150 °C a 220 °C.

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

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

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

30 En determinadas realizaciones preferidas, la composición de recubrimiento de la presente divulgación es capaz de presentar una o más (y en algunas realizaciones todas) de las siguientes propiedades de recubrimiento: resistencia al velado, resistencia a la corrosión, resistencia a las manchas y/o adherencia al sustrato metálico de al menos 8, más preferentemente, al menos 9 y, óptimamente, 10 (siendo 10 perfecto), cuando se somete al ensayo descrito más adelante en el Ejercicio 5 usando ácido acético al 3 % en peso en agua desionizada en lugar del "Producto alimentario agresivo".

35 El polímero de la presente divulgación se puede utilizar en aplicaciones de recubrimiento en polvo para su uso en la formación de un recubrimiento polimérico adherente. Por tanto, en algunas realizaciones, la composición de recubrimiento de la presente divulgación es una composición de recubrimiento en polvo que preferentemente no incluye un vehículo líquido (aunque puede incluir trazas de agua residual o disolvente orgánico). La composición de recubrimiento en polvo está preferentemente en forma de un polvo suelto finamente dividido. En realizaciones preferidas, la composición en polvo es una composición en polvo termoendurecible que forma un recubrimiento termoendurecible cuando se cura adecuadamente. La siguiente discusión se refiere a realizaciones de recubrimiento en polvo. La invención reivindicada proporciona una composición de recubrimiento en polvo que comprende un polvo base que comprende un copolímero de poliéter, tal como se define en las reivindicaciones.

45 La composición de recubrimiento en polvo de la presente invención puede ser particularmente útil en usos finales en los que un sustrato recubierto está destinado a entrar en contacto con sustancias para el consumo por parte de seres humanos o en contacto íntimo con seres humanos. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento en polvo se pueden utilizar para recubrir: superficies de envases para alimentos o bebidas, envases para cosméticos o envases para medicamentos; superficies de válvulas y conectores, incluidas las superficies destinadas a entrar en contacto con agua potable u otros líquidos consumibles; superficies de tuberías, incluidas las superficies internas de las tuberías de agua u otras tuberías de transporte de líquidos; y superficies de tanques, incluidas las superficies internas de los tanques de agua, tales como los tanques de acero atornillados. Para recubrimientos en polvo que entrarán en contacto con agua potable, la composición de recubrimiento en polvo curada debe cumplir preferentemente con la norma 61 de ANSI/NSF. Algunos ejemplos de conectores incluyen artículos para su uso en sistemas de transporte de líquidos (por ejemplo, para su uso en el transporte de agua potable) tales como conectores (por ejemplo, conectores roscados o con bridas), codos, divisores de flujo (por ejemplo, conectores en T, etc.), preventores de reflujo, tapas de los extremos de las tuberías y similares.

60 La composición de recubrimiento en polvo incluye preferentemente al menos una cantidad filmógena del polímero de la presente divulgación, que, en realizaciones preferidas, es un polímero de poliéter que tiene segmentos de Fórmula (I). Para facilitar la estabilidad de la composición de recubrimiento en polvo durante el almacenamiento antes de su uso, se selecciona preferentemente un polímero de la presente divulgación que tenga una T_v de al menos aproximadamente 40 °C, más preferentemente, al menos aproximadamente 50 °C e, incluso más preferentemente, al menos aproximadamente 60 °C. La composición de recubrimiento en polvo incluye preferentemente al menos aproximadamente el 50 % en peso, más preferentemente, al menos el 70 % en peso e, incluso más preferentemente, al menos el 90 % en peso del polímero de la presente divulgación, basado en los sólidos de resina total.

65

Las composiciones de recubrimiento en polvo normalmente utilizan polímeros aglutinantes que tienen un peso molecular diferente (normalmente, un peso molecular más bajo) que los de las composiciones de recubrimiento de envasado para líquidos para usar en latas metálicas para alimentos o bebidas. Cuando se usa en composiciones de recubrimiento en polvo, el polímero de la presente divulgación tiene preferentemente un peso molecular promedio en número (PMn) de al menos aproximadamente 1.000, más preferentemente, al menos aproximadamente 1.200 e, incluso más preferentemente, de al menos aproximadamente 1.500. En tales aplicaciones, el polímero de la presente divulgación tiene preferentemente un PMn inferior a aproximadamente 6.000, más preferentemente, inferior a aproximadamente 5.000 e, incluso más preferentemente, inferior a aproximadamente 4.000.

La composición de recubrimiento en polvo incluye preferentemente al menos un polvo base que incluye el polímero de la presente divulgación. El polvo base puede incluir además uno o más ingredientes opcionales, que pueden incluir cualquier ingrediente adecuado descrito en el presente documento. El polvo base incluye preferentemente el polímero de la presente divulgación como un componente principal basado en el peso y, más preferentemente, incluye al menos el 50 % en peso del polímero. En algunas realizaciones, el polímero de la presente divulgación comprende todo o sustancialmente todo el polvo base.

Las partículas del polvo base pueden ser de cualquier tamaño adecuado. Preferentemente, las partículas del polvo base presentan un diámetro de tamaño de partícula de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 200 micrómetros, más preferentemente, de aproximadamente 10 a aproximadamente 150 micrómetros.

El polvo base puede presentar cualquier distribución adecuada de tamaños de partícula. La mediana del tamaño de partícula del polvo base es preferentemente de al menos aproximadamente 20 micrómetros, más preferentemente, al menos aproximadamente 30 micrómetros e, incluso más preferentemente, al menos aproximadamente 40 micrómetros. En realizaciones preferidas, la mediana del tamaño de partícula es inferior a 150 micrómetros, más preferentemente, inferior a aproximadamente 100 micrómetros e, incluso más preferentemente, inferior a aproximadamente 60 micrómetros. Las medianas de los tamaños de partícula a las que se hace referencia en este párrafo son medianas de tamaños de partícula de diámetro expresadas en volumen, que se pueden determinar, por ejemplo, mediante difracción láser.

Las composiciones en polvo de la presente invención también pueden contener uno o más de otros ingredientes opcionales. Los ingredientes opcionales preferentemente no afectan negativamente a las composiciones en polvo ni a los artículos formados a partir de las mismas. Tales ingredientes opcionales pueden incluirse, por ejemplo, para mejorar la estética; para facilitar la fabricación, el procesamiento y/o la manipulación de composiciones en polvo o artículos formados a partir de las mismas; y/o para mejorar más una propiedad particular de las composiciones en polvo o los artículos formados a partir de las mismas. Cada ingrediente opcional se incluye, preferentemente, en una cantidad suficiente para servir al propósito pretendido, pero no en una cantidad que afecte adversamente a una composición en polvo o un recubrimiento curado resultante de la misma. El uno o más ingredientes opcionales pueden estar presentes en una partícula igual o diferente al 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 base junto con el polímero de la presente divulgación. Si están presentes en partículas distintas a las del polvo base, las partículas del/de los ingrediente/s opcionales tienen preferentemente un tamaño de partícula en el intervalo general de tamaños de partícula del polvo base.

La composición en polvo incluye preferentemente uno o más agentes de curado opcionales (es decir, agentes reticulantes). Los agentes de curado adecuados pueden incluir agentes reticulantes fenólicos, preferentemente, agentes reticulantes fenólicos libres de BPA; diciandiamida, que puede estar opcionalmente sustituida; compuestos con funcionalidad carboxilo tales como, por ejemplo, resinas de poliéster con funcionalidad carboxilo o resinas acrílicas con funcionalidad carboxilo; y combinaciones de los mismos. La composición en polvo puede incluir cualquier cantidad adecuada de uno o más agentes reticulantes. En algunas realizaciones, el agente reticulante está presente en la composición en polvo en una cantidad de hasta aproximadamente el 15 % en peso, preferentemente, hasta aproximadamente el 10 % en peso y, más preferentemente, hasta aproximadamente el 5 % en peso, basado en el peso total de la composición de recubrimiento en polvo. Si se utiliza, el agente reticulante está presente preferentemente en una cantidad de al menos aproximadamente el 0,1 % en peso, más preferentemente, al menos aproximadamente el 0,5 % en peso e, incluso más preferentemente, al menos aproximadamente el 1 % en peso, basado en el peso total de la composición de recubrimiento en polvo.

Puede estar presente un acelerador de curado opcional en la composición de recubrimiento en polvo para facilitar el curado. Cuando se utilizó, la composición de recubrimiento en polvo normalmente incluye de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 3 % en peso de uno o más aceleradores de curado. El 2-metilimidazol es un ejemplo de un acelerador de curado preferido. Otros aceleradores de curado adecuados pueden incluir imidazoles, sales de fosfonio, aminas terciarias, sales de amonio cuaternario, anhídridos, poliamidas, aminas alifáticas, aductos de resina epoxídica-amina y combinaciones de los mismos.

La composición de recubrimiento en polvo puede incluir opcionalmente uno o más agentes de control del flujo para mejorar las propiedades de flujo, humectación y/o nivelación de la película curada. Si se utilizan, los agentes de control de flujo normalmente están presentes en una cantidad de aproximadamente el 0,01 % en peso a aproximadamente el

5 % en peso, más normalmente, de aproximadamente el 0,2 % en peso a aproximadamente el 2 % en peso, basado en el peso total de la composición de recubrimiento en polvo. Los ejemplos de agentes de control del flujo adecuados incluyen poli(acrilatos tales como poli(acrilato de 2-etilhexilo) y diferentes copolímeros de acrilato de 2-etilhexilo.

- 5 La composición de recubrimiento en polvo puede incluir opcionalmente uno o más agentes fluidizantes para facilitar la preparación de una composición en polvo suelto. Si se utiliza, el agente fluidificante normalmente está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso, más normalmente, de aproximadamente el 0,05 % en peso a aproximadamente el 0,5 % en peso, basado en el peso total de la composición de recubrimiento en polvo. Los agentes fluidificantes adecuados incluyen, por ejemplo, sílices de pirólisis de un tamaño de partícula adecuado. Dichos agentes fluidificantes se pueden añadir preferentemente después del proceso de mezcla en estado fundido, tales como las escamas extruidas antes o después de la molienda.

- 15 En las composiciones de recubrimiento en polvo, se pueden incluir opcionalmente cargas inorgánicas y/o pigmentos coloreados. Los ejemplos de tales materiales adecuados pueden incluir silicatos de calcio tales como, por ejemplo, wollastonita; sulfato de bario; carbonato de calcio; mica; talco; sílice; óxido de hierro; dióxido de titanio; negro de carbón; ftalocianinas; óxido de cromo; y combinaciones de los mismos.

- 20 Las composiciones de recubrimiento en polvo se pueden preparar mediante cualquier método adecuado. En una realización, algunos o todos los ingredientes se mezclan por fusión, que se puede realizar, por ejemplo, utilizando extrusoras convencionales de un solo tornillo o de doble tornillo. La temperatura de la etapa de mezcla por fusión se controla preferentemente para evitar cualquier reticulación apreciable. Normalmente, se selecciona una temperatura de mezcla por fusión de modo que la temperatura de la mezcla fundida no sea superior a de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 150 °C. Opcionalmente, los ingredientes pueden mezclarse previamente antes de la mezcla por fusión. Tras mezclar por fusión y enfriar, la mezcla resultante, que normalmente es un extruido, se puede procesar en polvo utilizando técnicas de molienda convencionales. El polvo molido resultante se puede tamizar opcionalmente para retirar las partículas que caen fuera del intervalo de tamaños de partícula deseado. El polvo se puede mezclar opcionalmente con uno o más polvos adicionales para formar la composición de recubrimiento en polvo acabada. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polvo molido se combina con el agente fluidificante en polvo antes o después del tamizado opcional.

- 30 Las composiciones de recubrimiento en polvo se pueden aplicar al sustrato usando cualquier método adecuado. Normalmente, el sustrato es un sustrato metálico (por ejemplo, hierro fundido, acero, etc.), que puede ser de metal desnudo o puede estar opcionalmente pretratado y/o imprimado. Tal método adecuado es la aplicación por pulverización electrostática de polvo cargado al sustrato. Como alternativa, el sustrato se puede aplicar, por ejemplo, sumergiendo el sustrato en un lecho de polvo fluidizado. En una realización preferida, el polvo se aplica a un sustrato calentado que se ha calentado entre 190 °C y 240 °C. Al entrar en contacto con el sustrato metálico calentado, el polvo se funde, reacciona y forma un recubrimiento continuo que es preferentemente suave y uniforme. En otra realización, el polvo se aplica a un sustrato cercano a la temperatura ambiente y el sustrato recubierto de polvo se calienta luego hasta una temperatura suficiente para hacer que el polvo se funda, reaccione y forme un recubrimiento continuo que sea preferentemente suave y uniforme.

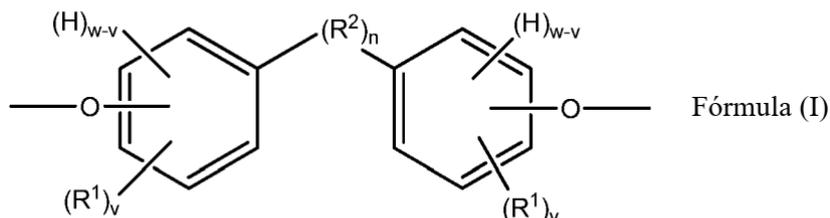
- 45 La fusión y el curado (es decir, la reticulación) de la composición en polvo se pueden realizar en etapas de calentamiento combinadas o diferenciadas. En realizaciones actualmente preferidas, se utiliza una etapa de calentamiento combinada en la que la composición de recubrimiento en polvo se calienta hasta una temperatura suficiente para fundir el polvo y curar el recubrimiento continuo resultante. La temperatura de horneado y la duración del horneado variarán dependiendo de varios factores, incluyendo, por ejemplo, el uso final. Para curar el recubrimiento, la temperatura de horneado es normalmente de al menos aproximadamente 150 °C y, más normalmente, de al menos aproximadamente 200 °C. En general, se puede utilizar una temperatura de curado inferior si se emplea un tiempo de curado más largo. La temperatura de curado normalmente no será superior a aproximadamente 240 °C. El tiempo de curado puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 30 minutos, dependiendo de la temperatura de curado y del uso final.

- 50 El espesor del recubrimiento en polvo curado variará dependiendo del uso final particular. Sin embargo, normalmente, el recubrimiento en polvo curado tendrá un espesor medio de recubrimiento en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 1.500 micrómetros y, más normalmente, de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 micrómetros. En algunas realizaciones, se utiliza un espesor medio de recubrimiento en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 300 micrómetros.

60 REALIZACIONES

A continuación, se proporcionan algunas realizaciones adicionales no limitantes para ilustrar adicionalmente la presente divulgación.

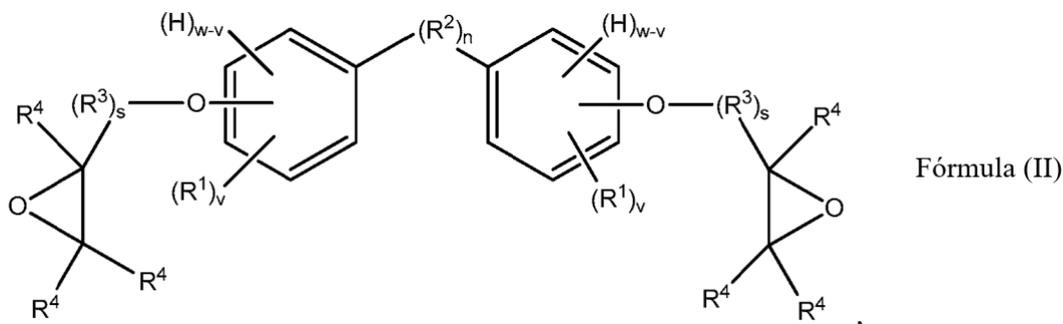
- 65 Realización 1: Un polímero, más preferentemente, un polímero de poliéter que tiene uno o más segmentos de la siguiente Fórmula (I):



en donde:

- 5 • cada uno del par de átomos de oxígeno representados en la Fórmula (I) está preferentemente presente en un enlace éter o éster, más preferentemente, un enlace éter;
- "H" denota un átomo de hidrógeno, si está presente;
- cada R¹ es independientemente un átomo o grupo que preferentemente tiene un peso atómico de al menos 15 Da, en donde cada uno de los grupos fenileno representados en la Fórmula (I) incluye preferentemente al
- 10 menos un R¹ unido al anillo en una posición *orto* o *meta* con respecto al átomo de oxígeno;
- v es independientemente de 1 a 4;
- w es 4;
- R², si está presente, es preferentemente un grupo divalente;
- n es 0 o 1, con la condición de que si n es 0, los grupos fenileno representados en la Fórmula (I) pueden unirse
- 15 opcionalmente para formar un sistema de anillo condensado entre sí (por ejemplo, un grupo naftaleno sustituido), en cuyo caso w es 3;
- en donde dos o más grupos R¹ y/o R² pueden unirse para formar uno o más grupos cíclicos; y
- el polímero está preferentemente libre de BPA o BADGE.

20 Realización 2: Un polímero de poliéter que es el producto de reacción de ingredientes que incluyen:



en donde:

- 25 • R¹, R², n, v y w son como se han descrito anteriormente para la Fórmula (I);
- cada uno de los grupos fenileno representados en la Fórmula (I) incluye al menos un R¹ que está preferentemente unido al anillo en una posición *orto* o *meta* con respecto al átomo de oxígeno representado, más preferentemente, una posición *orto*;
- 30 • s es de 0 a 1;
- R³, si está presente, es un grupo divalente, más preferentemente, un grupo orgánico divalente; y
- preferentemente, cada R⁴ es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo hidrocarburo que puede incluir uno o más heteroátomos.

35 Realización 3: Una composición de recubrimiento que comprende el polímero de las Realizaciones 1 o 2 (preferentemente, en al menos una cantidad filmógena) y uno o más ingredientes opcionales seleccionados entre un agente reticulante y un vehículo líquido.

40 Realización 4: Un artículo (preferentemente, un artículo de envasado, más preferentemente, un recipiente para comida o bebida, o una parte del mismo) que tiene un sustrato (preferentemente, un sustrato metálico), en donde la composición de recubrimiento de la Realización 3 se aplica sobre al menos una parte del sustrato.

Realización 5: Un método que comprende: proporcionar un sustrato (preferentemente, un sustrato metálico) y aplicar la composición de recubrimiento de la Realización 3 sobre al menos una parte del sustrato.

Realización 6: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde el polímero y/o la composición de recubrimiento está al menos sustancialmente libre de BPA o

BADGE.

Realización 7: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde cada uno de los grupos fenileno representados en la Fórmula (I) o Fórmula (II) tiene al menos un R¹ *orto* o *meta* R (con respecto al oxígeno representado) que es un grupo orgánico, más preferentemente, un grupo orgánico que incluye de 1 a 4 átomos de carbono, incluso más preferentemente, de 1 a 2 átomos de carbono.

Realización 8: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde cada uno de los grupos fenileno representados en la Fórmula (I) o Fórmula (II) tiene al menos un R¹ *orto* o *meta* (con respecto al oxígeno representado) que es independientemente un grupo seleccionado de grupos metilo sustituidos o no sustituidos, grupos etilo, grupos propilo, grupos butilo o uno de sus isómeros.

Realización 9: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde cada grupo fenileno representado en la Fórmula (I) o Fórmula (II) incluye R¹ unidos al anillo en ambas posiciones *orto* con respecto al átomo de oxígeno representado.

Realización 10: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde el segmento de Fórmula (I) deriva de 4,4'-metilen-bis(2,6-di-*t*-butilfenol); 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-*t*-butilfenol); 4,4'-metilen-bis(2,6-dimetilfenol); 4,4'-butiliden-bis(2-*t*-butil-5-metilfenol), un derivado de los mismos, o un diepóxido de los mismos (más preferentemente, un diglicidiléter de los mismos).

Realización 11: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde cada grupo fenileno representado en la Fórmula (I) o Fórmula (II) incluye al menos un R¹ unido al anillo en una posición *orto* con respecto al átomo de oxígeno representado.

Realización 12: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde n es 1.

Realización 13: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde n es 1 y R² tiene una masa atómica inferior a 500, más preferentemente, inferior a 200, incluso más preferentemente, inferior a 100.

Realización 14: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde R² es un grupo orgánico que contiene menos de 15 átomos de carbono, más preferentemente, de 1 a 10 átomos de carbono y, en determinadas realizaciones, de 1 a 2 átomos de carbono.

Realización 14.5: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde n es 1 y R² es un grupo orgánico de Fórmula -C(R⁷R⁸)-, en donde R⁷ y R⁸ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo orgánico, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene nitrógeno o cualquier otro grupo adecuado que, preferentemente, sea sustancialmente no reactivo con un grupo epoxi, y en donde R⁷ y R⁸ pueden unirse opcionalmente para formar un grupo cíclico.

Realización 15: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde el polímero (preferentemente, un polímero de poliéter) incluye uno o más grupos hidroxilo colgantes unidos a los átomos de carbono del esqueleto.

Realización 16: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde una cadena principal del polímero incluye segmentos de -CH₂-CH(OH)-CH₂-.

Realización 17: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde los segmentos -CH₂-CH(OH)-CH₂- están unidos a cada uno de los átomos de oxígeno del éter representados en la Fórmula (I).

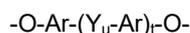
Realización 18: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde el polímero (preferentemente, un polímero de poliéter) tiene una T_v de al menos 60 °C, más preferentemente, de al menos 70 °C, incluso más preferentemente, de al menos 80 °C.

Realización 19: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde los grupos arilo o heteroarilo (más normalmente, los grupos fenileno) constituyen al menos el 20 % en peso del polímero de poliéter, basado en el peso total de los grupos arilo y heteroarilo presentes en el polímero con relación al peso del polímero.

Realización 20: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde el polímero incluye una pluralidad de segmentos de Fórmula (I) y, en algunas realizaciones, incluye al menos: 1 % en peso, 5 % en peso, 10 % en peso, 20 % en peso, 30 % en peso o 50 % en peso de los segmentos de Fórmula (I).

Realización 21: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde el polímero es un polímero de poliéter y el polímero de poliéter (o la fracción de polímero de poliéter de un copolímero tal como un copolímero de poliéter-acrílico) incluye al menos el 20 % en peso, al menos el 30 % en peso o al menos el 50 % en peso de segmentos de Fórmula (I). Realización 22: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde el polímero y/o la composición de recubrimiento está al menos sustancialmente libre de acrílico (es decir, incluye menos del 1 % en peso de monómeros acrílicos polimerizados, si los hubiera).

Realización 23: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde el polímero incluye una pluralidad de segmentos de la siguiente Fórmula (IV):



en donde:

- cada Ar es preferentemente un grupo fenileno, más preferentemente, un grupo fenileno no sustituido;
- u es independientemente 0 o 1;
- t es independientemente 0 o 1;
- Y, si está presente, es un grupo divalente; y
- los dos átomos de oxígeno son cada uno preferentemente oxígeno del éter.

Realización 24: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de la Realización 23, en donde Y es un grupo orgánico divalente que tiene un peso molecular inferior a 500.

Realización 25: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de las Realizaciones 24 o 25, en donde el segmento de Fórmula (IV) tiene un peso molecular superior al del bisfenol A.

Realización 26: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquiera de las Realizaciones 23-25, en donde t y u son cada uno 1 e Y_u incluye uno o más enlaces éster.

Realización 27: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquiera de las Realizaciones 23-26, en donde Y incluye uno o más grupos monocíclicos o policíclicos.

Realización 28: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde el polímero comprende un polímero de poliéter que es un producto de reacción de ingredientes que incluyen (i) un poliepóxido que tiene un segmento de Fórmula (I) o un compuesto poliepoxicídico de Fórmula (II) y (ii) un fenol polihídrico.

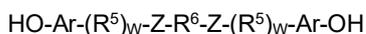
Realización 28.5: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de la Realización 28, en donde uno o más (y más preferentemente, la totalidad) de los siguientes son verdaderos:

(a) el poliepóxido de (i) se forma a partir de un fenol polihídrico que no muestra una actividad estrogénica apreciable (por ejemplo, cuando se prueba usando el ensayo MCF-7, preferentemente, presente un EPR que tiene un valor logarítmico inferior a aproximadamente -2,0);

(b) el poliepóxido de (i) no presenta mutagenicidad ni ninguna otra genotoxicidad inadecuada (es decir, el poliepóxido no es genotóxico en, por ejemplo, el ensayo cometa); y

(c) el fenol polihídrico de (ii) no presenta una actividad estrogénica apreciable.

Realización 29: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de la Realización 28, en donde el fenol polihídrico es de Fórmula:



en donde:

- cada Ar es independientemente un grupo arilo o un grupo heteroarilo divalente (más normalmente, un grupo fenileno sustituido o no sustituido);
- cada R⁵, si está presente, es, independientemente, un grupo orgánico divalente;
- R⁶ es un grupo orgánico divalente;
- cada Z es independientemente un enlace éster de cualquier direccionalidad (es decir, -C(O)-O- o -O-C(O)-) y
- cada w es 0 o 1.

Realización 30: Un polímero, una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde el polímero tiene un PMn de 2.000 a 20.000.

Realización 31: Una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde la composición de recubrimiento, en peso de sólidos totales de resina, incluye al menos el 5 % en peso o el 10 % en peso del polímero de poliéter.

Realización 32: Una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde la composición de recubrimiento es un recubrimiento para contacto con alimentos.

Realización 33: Una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde la composición de recubrimiento es una de: una composición de recubrimiento a base de disolvente o una composición de recubrimiento a base de agua.

Realización 34: Una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquier realización anterior, en donde la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento a base de agua que está al menos sustancialmente libre de acrílico.

Realización 35: Un método de cualquier realización anterior, en donde el sustrato se forma en un recipiente de envasado o una parte del mismo (por ejemplo, un recipiente para comida o bebida, o una parte del mismo) tras la aplicación de la composición de recubrimiento.

Realización 36: Un método o artículo de cualquier realización anterior, en donde el artículo recubierto comprende un recipiente metálico para alimentos o bebidas, un envase para cosméticos, un recipiente farmacéutico o una parte del mismo (por ejemplo, un extremo de lata) que tiene la composición de recubrimiento aplicada a una o más de: una superficie exterior o una superficie interior (es decir, en contacto con el producto).

Realización 37: Una composición de recubrimiento, un artículo o un método de cualquiera de las Realizaciones 1-32, 35 y 36, en donde la composición de recubrimiento comprende una composición de recubrimiento en polvo.

Realización 38: El artículo o la Realización 37, en donde el artículo es un artículo para transportar o almacenar agua potable (por ejemplo, una válvula de agua, conector de agua, tubería de agua, un tanque de agua de acero

atornillado o un panel para su uso en el mismo, etc.).

Actualmente, se prefieren los segmentos de Fórmula (I) y los compuestos de Fórmula (II) o (III) en donde cada uno de los grupos fenileno representados incluye uno o dos grupos X *orto* (con respecto al átomo de oxígeno representado).

5 Para ilustrar mejor tales estructuras, a continuación, se muestra una tabla que ilustra algunas combinaciones no limitantes de uno o más X y R² *orto* para un grupo fenileno dado. La tabla no es limitante con respecto a la posición del anillo de R² (por ejemplo, *orto*, *meta*, *para*), aunque, normalmente, R² se ubicará en una posición *para* con respecto al átomo de oxígeno. Las columnas marcadas como "Posición *orto* A" y "Posición *orto* B" indican el grupo presente en cada posición *orto* del grupo fenileno (suponiendo que R² no está ubicado en una posición *orto*). Las posiciones "A" o

10 "B" pueden ser una posición *orto* con respecto al átomo de oxígeno representado. Si R² está ubicado en una posición *orto* del grupo fenileno, entonces, el grupo que aparece en la columna "Posición *orto* B" no está presente. Normalmente, los grupos fenileno de un segmento dado de Fórmula (I) o compuesto de Fórmula (II) o (III) serán "simétricos" con respecto al segundo grupo fenileno, de manera que el mismo grupo *orto* (como se delimitó en la columna de la posición *orto* "A" o "B") está ubicado en cada anillo en la misma posición *orto*.

15 La siguiente tabla también pretende ser una lista de ejemplos independientes de X o R², así como ejemplos de combinaciones de X y R² (independientemente de si X es *orto* o *meta* en relación con el átomo de oxígeno, si otros X están presentes en un grupo fenileno particular, o si uno o más X son iguales para ambos grupos fenileno). Este propósito adicional es el motivo del calificativo adicional "o X" en la leyenda de la primera columna.

20

<u>Posición <i>orto</i> "A" (o X)</u>	<u>Posición <i>orto</i> "B"</u>	<u>R²</u>
Butilo	Hidrógeno	2-Butilideno
Butilo	Metilo	2-Butilideno
Butilo	Etilo	2-Butilideno
Butilo	Propilo	2-Butilideno
Butilo	Isopropilo	2-Butilideno
Butilo	Butilo	2-Butilideno
Etilo	Hidrógeno	2-Butilideno
Etilo	Metilo	2-Butilideno
Etilo	Etilo	2-Butilideno
Isopropilo	Hidrógeno	2-Butilideno
Isopropilo	Metilo	2-Butilideno
Isopropilo	Etilo	2-Butilideno
Isopropilo	Propilo	2-Butilideno
Isopropilo	Isopropilo	2-Butilideno
Metilo	Hidrógeno	2-Butilideno
Metilo	Metilo	2-Butilideno
Propilo	Hidrógeno	2-Butilideno
Propilo	Metilo	2-Butilideno
Propilo	Etilo	2-Butilideno
Propilo	Propilo	2-Butilideno
sec-Butilo	Hidrógeno	2-Butilideno
sec-Butilo	Metilo	2-Butilideno
sec-Butilo	Etilo	2-Butilideno
sec-Butilo	Propilo	2-Butilideno
sec-Butilo	Isopropilo	2-Butilideno
sec-Butilo	Butilo	2-Butilideno
sec-Butilo	sec-Butilo	2-Butilideno
terc-Butilo	Hidrógeno	2-Butilideno
terc-Butilo	Metilo	2-Butilideno
terc-Butilo	Etilo	2-Butilideno
terc-Butilo	Propilo	2-Butilideno
terc-Butilo	Isopropilo	2-Butilideno
terc-Butilo	Butilo	2-Butilideno
terc-Butilo	sec-Butilo	2-Butilideno
terc-Butilo	terc-Butilo	2-Butilideno
Butilo	Hidrógeno	Butileno
Butilo	Metilo	Butileno
Butilo	Etilo	Butileno
Butilo	Propilo	Butileno
Butilo	Isopropilo	Butileno
Butilo	Butilo	Butileno
Etilo	Hidrógeno	Butileno
Etilo	Metilo	Butileno
Etilo	Etilo	Butileno
Isopropilo	Hidrógeno	Butileno

(continuación)		
<u>Posición orto "A" (o X)</u>	<u>Posición orto "B"</u>	<u>R²</u>
Isopropilo	Metilo	Butileno
Isopropilo	Etilo	Butileno
Isopropilo	Propilo	Butileno
Isopropilo	Isopropilo	Butileno
Metilo	Hidrógeno	Butileno
Metilo	Metilo	Butileno
Propilo	Hidrógeno	Butileno
Propilo	Metilo	Butileno
Propilo	Etilo	Butileno
Propilo	Propilo	Butileno
sec-Butilo	Hidrógeno	Butileno
sec-Butilo	Metilo	Butileno
sec-Butilo	Etilo	Butileno
sec-Butilo	Propilo	Butileno
sec-Butilo	Isopropilo	Butileno
sec-Butilo	Butilo	Butileno
sec-Butilo	sec-Butilo	Butileno
terc-Butilo	Hidrógeno	Butileno
terc-Butilo	Metilo	Butileno
terc-Butilo	Etilo	Butileno
terc-Butilo	Propilo	Butileno
terc-Butilo	Isopropilo	Butileno
terc-Butilo	Butilo	Butileno
terc-Butilo	sec-Butilo	Butileno
terc-Butilo	terc-Butilo	Butileno
Butilo	Hidrógeno	Ciclohexilideno
Butilo	Metilo	Ciclohexilideno
Butilo	Etilo	Ciclohexilideno
Butilo	Propilo	Ciclohexilideno
Butilo	Isopropilo	Ciclohexilideno
Butilo	Butilo	Ciclohexilideno
Etilo	Hidrógeno	Ciclohexilideno
Etilo	Metilo	Ciclohexilideno
Etilo	Etilo	Ciclohexilideno
Isopropilo	Hidrógeno	Ciclohexilideno
Isopropilo	Metilo	Ciclohexilideno
Isopropilo	Etilo	Ciclohexilideno
Isopropilo	Propilo	Ciclohexilideno
Isopropilo	Isopropilo	Ciclohexilideno
Metilo	Hidrógeno	Ciclohexilideno
Metilo	Metilo	Ciclohexilideno
Propilo	Hidrógeno	Ciclohexilideno
Propilo	Metilo	Ciclohexilideno
Propilo	Etilo	Ciclohexilideno
Propilo	Propilo	Ciclohexilideno
sec-Butilo	Hidrógeno	Ciclohexilideno
sec-Butilo	Metilo	Ciclohexilideno
sec-Butilo	Etilo	Ciclohexilideno
sec-Butilo	Propilo	Ciclohexilideno
sec-Butilo	Isopropilo	Ciclohexilideno
sec-Butilo	Butilo	Ciclohexilideno
sec-Butilo	sec-Butilo	Ciclohexilideno
terc-Butilo	Hidrógeno	Ciclohexilideno
terc-Butilo	Metilo	Ciclohexilideno
terc-Butilo	Etilo	Ciclohexilideno
terc-Butilo	Propilo	Ciclohexilideno
terc-Butilo	Isopropilo	Ciclohexilideno
terc-Butilo	Butilo	Ciclohexilideno
terc-Butilo	sec-Butilo	Ciclohexilideno
terc-Butilo	terc-Butilo	Ciclohexilideno
Butilo	Hidrógeno	Ciclopentilideno
Butilo	Metilo	Ciclopentilideno
Butilo	Etilo	Ciclopentilideno

(continuación)		
<u>Posición orto "A" (o X)</u>	<u>Posición orto "B"</u>	<u>R²</u>
Butilo	Propilo	Ciclopentilideno
Butilo	Isopropilo	Ciclopentilideno
Butilo	Butilo	Ciclopentilideno
Etilo	Hidrógeno	Ciclopentilideno
Etilo	Metilo	Ciclopentilideno
Etilo	Etilo	Ciclopentilideno
Isopropilo	Hidrógeno	Ciclopentilideno
Isopropilo	Metilo	Ciclopentilideno
Isopropilo	Etilo	Ciclopentilideno
Isopropilo	Propilo	Ciclopentilideno
Isopropilo	Isopropilo	Ciclopentilideno
Metilo	Hidrógeno	Ciclopentilideno
Metilo	Metilo	Ciclopentilideno
Propilo	Hidrógeno	Ciclopentilideno
Propilo	Metilo	Ciclopentilideno
Propilo	Etilo	Ciclopentilideno
Propilo	Propilo	Ciclopentilideno
sec-Butilo	Hidrógeno	Ciclopentilideno
sec-Butilo	Metilo	Ciclopentilideno
sec-Butilo	Etilo	Ciclopentilideno
sec-Butilo	Propilo	Ciclopentilideno
sec-Butilo	Isopropilo	Ciclopentilideno
sec-Butilo	Butilo	Ciclopentilideno
sec-Butilo	sec-Butilo	Ciclopentilideno
terc-Butilo	Hidrógeno	Ciclopentilideno
terc-Butilo	Metilo	Ciclopentilideno
terc-Butilo	Propilo	Ciclopentilideno
terc-Butilo	Isopropilo	Ciclopentilideno
terc-Butilo	Butilo	Ciclopentilideno
terc-Butilo	sec-Butilo	Ciclopentilideno
terc-Butilo	terc-Butilo	Ciclopentilideno
Butilo	Hidrógeno	Etilideno
Butilo	Metilo	Etilideno
Butilo	Etilo	Etilideno
Butilo	Propilo	Etilideno
Butilo	Isopropilo	Etilideno
Butilo	Butilo	Etilideno
Etilo	Hidrógeno	Etilideno
Etilo	Metilo	Etilideno
Etilo	Etilo	Etilideno
Isopropilo	Hidrógeno	Etilideno
Isopropilo	Metilo	Etilideno
Isopropilo	Etilo	Etilideno
Isopropilo	Propilo	Etilideno
Isopropilo	Isopropilo	Etilideno
Metilo	Hidrógeno	Etilideno
Metilo	Metilo	Etilideno
Propilo	Hidrógeno	Etilideno
Propilo	Metilo	Etilideno
Propilo	Etilo	Etilideno
Propilo	Propilo	Etilideno
sec-Butilo	Hidrógeno	Etilideno
sec-Butilo	Metilo	Etilideno
sec-Butilo	Etilo	Etilideno
sec-Butilo	Propilo	Etilideno
sec-Butilo	Isopropilo	Etilideno
sec-Butilo	Butilo	Etilideno
sec-Butilo	sec-Butilo	Etilideno
terc-Butilo	Hidrógeno	Etilideno
terc-Butilo	Metilo	Etilideno
terc-Butilo	Etilo	Etilideno
terc-Butilo	Propilo	Etilideno
terc-Butilo	Isopropilo	Etilideno
terc-Butilo	Butilo	Etilideno

(continuación)		
<u>Posición orto "A" (o X)</u>	<u>Posición orto "B"</u>	<u>R²</u>
<i>terc</i> -Butilo	<i>sec</i> -Butilo	Etilideno
<i>terc</i> -Butilo	<i>terc</i> -Butilo	Etilideno
Butilo	Hidrógeno	Iso-Propilideno
Butilo	Metilo	Iso-Propilideno
Butilo	Etilo	Iso-Propilideno
Butilo	Propilo	Iso-Propilideno
Butilo	Isopropilo	Iso-Propilideno
Butilo	Butilo	Iso-Propilideno
Etilo	Hidrógeno	Iso-Propilideno
Etilo	Metilo	Iso-Propilideno
Etilo	Etilo	Iso-Propilideno
Isopropilo	Hidrógeno	Iso-Propilideno
Isopropilo	Metilo	Iso-Propilideno
Isopropilo	Etilo	Iso-Propilideno
Isopropilo	Propilo	Iso-Propilideno
Isopropilo	Isopropilo	Iso-Propilideno
Metilo	Hidrógeno	Iso-Propilideno
Metilo	Metilo	Iso-Propilideno
Propilo	Hidrógeno	Iso-Propilideno
Propilo	Metilo	Iso-Propilideno
Propilo	Etilo	Iso-Propilideno
Propilo	Propilo	Iso-Propilideno
<i>sec</i> -Butilo	Hidrógeno	Iso-Propilideno
<i>sec</i> -Butilo	Metilo	Iso-Propilideno
<i>sec</i> -Butilo	Etilo	Iso-Propilideno
<i>sec</i> -Butilo	Propilo	Iso-Propilideno
<i>sec</i> -Butilo	Isopropilo	Iso-Propilideno
<i>sec</i> -Butilo	Butilo	Iso-Propilideno
<i>sec</i> -Butilo	<i>sec</i> -Butilo	Iso-Propilideno
<i>terc</i> -Butilo	Hidrógeno	Iso-Propilideno
<i>terc</i> -Butilo	Metilo	Iso-Propilideno
<i>terc</i> -Butilo	Etilo	Iso-Propilideno
<i>terc</i> -Butilo	Propilo	Iso-Propilideno
<i>terc</i> -Butilo	Isopropilo	Iso-Propilideno
<i>terc</i> -Butilo	Butilo	Iso-Propilideno
<i>terc</i> -Butilo	<i>sec</i> -Butilo	Iso-Propilideno
<i>terc</i> -Butilo	<i>terc</i> -Butilo	Iso-Propilideno
Butilo	Hidrógeno	Metilideno
Butilo	Metilo	Metilideno
Butilo	Etilo	Metilideno
Butilo	Propilo	Metilideno
Butilo	Isopropilo	Metilideno
Butilo	Butilo	Metilideno
Etilo	Hidrógeno	Metilideno
Etilo	Metilo	Metilideno
Etilo	Etilo	Metilideno
Isopropilo	Hidrógeno	Metilideno
Isopropilo	Metilo	Metilideno
Isopropilo	Etilo	Metilideno
Isopropilo	Propilo	Metilideno
Isopropilo	Isopropilo	Metilideno
Metilo	Hidrógeno	Metilideno
Metilo	Metilo	Metilideno
Propilo	Hidrógeno	Metilideno
Propilo	Metilo	Metilideno
Propilo	Etilo	Metilideno
Propilo	Propilo	Metilideno
<i>sec</i> -Butilo	Hidrógeno	Metilideno
<i>sec</i> -Butilo	Metilo	Metilideno
<i>sec</i> -Butilo	Etilo	Metilideno
<i>sec</i> -Butilo	Propilo	Metilideno
<i>sec</i> -Butilo	Isopropilo	Metilideno
<i>sec</i> -Butilo	Butilo	Metilideno
<i>sec</i> -Butilo	<i>sec</i> -Butilo	Metilideno

(continuación)		
<u>Posición orto "A" (o X)</u>	<u>Posición orto "B"</u>	<u>R²</u>
<i>terc</i> -Butilo	Hidrógeno	Metilideno
<i>terc</i> -Butilo	Metilo	Metilideno
<i>terc</i> -Butilo	Etilo	Metilideno
<i>terc</i> -Butilo	Propilo	Metilideno
<i>terc</i> -Butilo	Isopropilo	Metilideno
<i>terc</i> -Butilo	Butilo	Metilideno
<i>terc</i> -Butilo	<i>sec</i> -Butilo	Metilideno
<i>terc</i> -Butilo	<i>terc</i> -Butilo	Metilideno
Butilo	Hidrógeno	Propilideno
Butilo	Metilo	Propilideno
Butilo	Etilo	Propilideno
Butilo	Propilo	Propilideno
Butilo	Isopropilo	Propilideno
Butilo	Butilo	Propilideno
Etilo	Hidrógeno	Propilideno
Etilo	Metilo	Propilideno
Etilo	Etilo	Propilideno
Isopropilo	Hidrógeno	Propilideno
Isopropilo	Metilo	Propilideno
Isopropilo	Etilo	Propilideno
Isopropilo	Propilo	Propilideno
Isopropilo	Isopropilo	Propilideno
Metilo	Hidrógeno	Propilideno
Metilo	Metilo	Propilideno
Propilo	Hidrógeno	Propilideno
Propilo	Metilo	Propilideno
Propilo	Etilo	Propilideno
Propilo	Propilo	Propilideno
<i>sec</i> -Butilo	Hidrógeno	Propilideno
<i>sec</i> -Butilo	Metilo	Propilideno
<i>sec</i> -Butilo	Etilo	Propilideno
<i>sec</i> -Butilo	Propilo	Propilideno
<i>sec</i> -Butilo	Isopropilo	Propilideno
<i>sec</i> -Butilo	Butilo	Propilideno
<i>sec</i> -Butilo	<i>sec</i> -Butilo	Propilideno
<i>terc</i> -Butilo	Hidrógeno	Propilideno
<i>terc</i> -Butilo	Metilo	Propilideno
<i>terc</i> -Butilo	Etilo	Propilideno
<i>terc</i> -Butilo	Propilo	Propilideno
<i>terc</i> -Butilo	Isopropilo	Propilideno
<i>terc</i> -Butilo	Butilo	Propilideno
<i>terc</i> -Butilo	<i>sec</i> -Butilo	Propilideno
<i>terc</i> -Butilo	<i>terc</i> -Butilo	Propilideno
Butilo	Hidrógeno	Trimetil-ciclohexilideno
Butilo	Metilo	Trimetil-ciclohexilideno
Butilo	Etilo	Trimetil-ciclohexilideno
Butilo	Propilo	Trimetil-ciclohexilideno
Butilo	Isopropilo	Trimetil-ciclohexilideno
Butilo	Butilo	Trimetil-ciclohexilideno
Etilo	Hidrógeno	Trimetil-ciclohexilideno
Etilo	Metilo	Trimetil-ciclohexilideno
Etilo	Etilo	Trimetil-ciclohexilideno
Isopropilo	Hidrógeno	Trimetil-ciclohexilideno
Isopropilo	Metilo	Trimetil-ciclohexilideno
Isopropilo	Etilo	Trimetil-ciclohexilideno
Isopropilo	Propilo	Trimetil-ciclohexilideno
Isopropilo	Isopropilo	Trimetil-ciclohexilideno
Metilo	Hidrógeno	Trimetil-ciclohexilideno
Metilo	Metilo	Trimetil-ciclohexilideno
Propilo	Hidrógeno	Trimetil-ciclohexilideno
Propilo	Metilo	Trimetil-ciclohexilideno
Propilo	Etilo	Trimetil-ciclohexilideno
Propilo	Propilo	Trimetil-ciclohexilideno
<i>sec</i> -Butilo	Hidrógeno	Trimetil-ciclohexilideno

(continuación)		
<u>Posición orto "A" (o X)</u>	<u>Posición orto "B"</u>	<u>R²</u>
sec-Butilo	Metilo	Trimetil-ciclohexilideno
sec-Butilo	Etilo	Trimetil-ciclohexilideno
sec-Butilo	Propilo	Trimetil-ciclohexilideno
sec-Butilo	Isopropilo	Trimetil-ciclohexilideno
sec-Butilo	Butilo	Trimetil-ciclohexilideno
sec-Butilo	sec-Butilo	Trimetil-ciclohexilideno
terc-Butilo	Hidrógeno	Trimetil-ciclohexilideno
terc-Butilo	Metilo	Trimetil-ciclohexilideno
terc-Butilo	Etilo	Trimetil-ciclohexilideno
terc-Butilo	Propilo	Trimetil-ciclohexilideno
terc-Butilo	Isopropilo	Trimetil-ciclohexilideno
terc-Butilo	Butilo	Trimetil-ciclohexilideno
terc-Butilo	sec-Butilo	Trimetil-ciclohexilideno
terc-Butilo	terc-Butilo	Trimetil-ciclohexilideno
Butilo	Hidrógeno	Acetofenona
Butilo	Metilo	Acetofenona
Butilo	Etilo	Acetofenona
Butilo	Propilo	Acetofenona
Butilo	Isopropilo	Acetofenona
Butilo	Butilo	Acetofenona
Etilo	Hidrógeno	Acetofenona
Etilo	Metilo	Acetofenona
Etilo	Etilo	Acetofenona
Isopropilo	Hidrógeno	Acetofenona
Isopropilo	Metilo	Acetofenona
Isopropilo	Etilo	Acetofenona
Isopropilo	Propilo	Acetofenona
Isopropilo	Isopropilo	Acetofenona
Metilo	Hidrógeno	Acetofenona
Metilo	Metilo	Acetofenona
Propilo	Hidrógeno	Acetofenona
Propilo	Metilo	Acetofenona
Propilo	Etilo	Acetofenona
Propilo	Propilo	Acetofenona
sec-Butilo	Hidrógeno	Acetofenona
sec-Butilo	Metilo	Acetofenona
sec-Butilo	Etilo	Acetofenona
sec-Butilo	Propilo	Acetofenona
sec-Butilo	Isopropilo	Acetofenona
sec-Butilo	Butilo	Acetofenona
sec-Butilo	sec-Butilo	Acetofenona
terc-Butilo	Hidrógeno	Acetofenona
terc-Butilo	Metilo	Acetofenona
terc-Butilo	Etilo	Acetofenona
terc-Butilo	Propilo	Acetofenona
terc-Butilo	Isopropilo	Acetofenona
terc-Butilo	Butilo	Acetofenona
terc-Butilo	sec-Butilo	Acetofenona
terc-Butilo	terc-Butilo	Acetofenona
Butilo	Hidrógeno	Benzofenona
Butilo	Metilo	Benzofenona
Butilo	Etilo	Benzofenona
Butilo	Propilo	Benzofenona
Butilo	Isopropilo	Benzofenona
Butilo	Butilo	Benzofenona
Etilo	Hidrógeno	Benzofenona
Etilo	Metilo	Benzofenona
Etilo	Etilo	Benzofenona
Isopropilo	Hidrógeno	Benzofenona
Isopropilo	Metilo	Benzofenona
Isopropilo	Etilo	Benzofenona
Isopropilo	Propilo	Benzofenona
Isopropilo	Isopropilo	Benzofenona
Metilo	Hidrógeno	Benzofenona

(continuación)		
<u>Posición orto "A" (o X)</u>	<u>Posición orto "B"</u>	<u>R²</u>
Metilo	Metilo	Benzofenona
Propilo	Hidrógeno	Benzofenona
Propilo	Metilo	Benzofenona
Propilo	Etilo	Benzofenona
Propilo	Propilo	Benzofenona
sec-Butilo	Hidrógeno	Benzofenona
sec-Butilo	Metilo	Benzofenona
sec-Butilo	Etilo	Benzofenona
sec-Butilo	Propilo	Benzofenona
sec-Butilo	Isopropilo	Benzofenona
sec-Butilo	Butilo	Benzofenona
sec-Butilo	sec-Butilo	Benzofenona
terc-Butilo	Hidrógeno	Benzofenona
terc-Butilo	Metilo	Benzofenona
terc-Butilo	Etilo	Benzofenona
terc-Butilo	Propilo	Benzofenona
terc-Butilo	Isopropilo	Benzofenona
terc-Butilo	Butilo	Benzofenona
terc-Butilo	sec-Butilo	Benzofenona
terc-Butilo	terc-Butilo	Benzofenona

MÉTODOS DE ENSAYO

A menos que se indique lo contrario, en los siguientes ejemplos, se usaron los siguientes métodos de ensayo.

5

Calorimetría de exploración diferencial

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

15

Adhesión

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

25

Resistencia al velado

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

35

Corrosión

La corrosión es una medida de la capacidad de un recubrimiento para resistir un ambiente corrosivo/ácido. Generalmente se mide en una escala de 0-10. Un "0" indica que el recubrimiento está completamente corroído, observado por la formación de burbujas o la formación de ampollas de la película en todas las áreas. Un "10" indica que el recubrimiento no ha cambiado desde antes de ser sometido al medio corrosivo.

40

Tinción

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

Dureza del lápiz

Esta prueba mide la dureza de un recubrimiento curado. La dureza del lápiz se evaluó utilizando la norma ASTM D3363, con la ejecución de la prueba contra grano metálico. Los datos se presentan en forma del último lápiz apto antes de la rotura de la película. Por tanto, por ejemplo, si un recubrimiento no se rompe cuando se prueba con un lápiz 2H, pero se rompe cuando se prueba con un lápiz 3H, se informa que el recubrimiento tiene una dureza de lápiz 2H.

Exposición a metales

Esta prueba mide la capacidad de un sustrato recubierto para conservar su integridad a medida que se somete al proceso de formación necesario para producir un artículo fabricado, tal como un extremo de lata para bebida. Es una medida de la presencia o ausencia de grietas o fracturas en el extremo formado. Generalmente, el extremo se coloca en una taza llena de una solución de electrolitos. Se invierte la taza para exponer la superficie del extremo a la solución de electrolito. Luego se mide la cantidad de corriente eléctrica que pasa por el extremo. Si el recubrimiento permanece intacto (sin grietas ni fracturas) tras la fabricación, la corriente mínima pasará por el extremo.

Para la presente evaluación, se expusieron extremos para bebidas de apertura convencional 202 remachados completamente convertidos durante un período de aproximadamente 4 segundos a una solución de electrolito a temperatura ambiente compuesta de NaCl al 1 % en peso en agua desionizada. El recubrimiento evaluado estaba presente en la superficie interior del extremo para bebida. Se midió la exposición al metal utilizando un WACO Enamel Rater II (disponible en Wilkens-Anderson Company, Chicago, IL) con una tensión de salida de 6,3 voltios. Se presenta la corriente eléctrica medida en miliamperios. Se probaron inicialmente las continuidades de los extremos y luego, tras someter los extremos a una solución de detergente Dowfax en ebullición (el producto Dowfax está disponible en Dow Chemical) durante 60 minutos. Después de enfriar y secar, se midieron de nuevo los miliamperios de corriente que pasaban por el extremo.

Los recubrimientos preferidos de la presente invención inicialmente dejan pasar menos de 10 miliamperios (mA) cuando se prueban como se ha descrito anteriormente, más preferentemente, menos de 5 mA, lo más preferentemente, menos de 2 mA y, óptimamente, menos de 1 mA. Tras el Dowfax, los recubrimientos preferidos dan continuidades inferiores a 20 mA, más preferentemente, inferiores a 10 mA e, incluso más preferentemente, inferiores a 5 mA.

Resistencia a disolventes

El grado de "curado" o reticulación de un recubrimiento se mide como una resistencia a disolventes, tales como metilcelcetona (MEK) (disponible en Exxon, Newark, NJ). Esta prueba se realiza como se describe en la norma ASTM D 5402-93. Se informa el número de frotamientos dobles (es decir, un movimiento hacia adelante y hacia atrás). Esta prueba a menudo se conoce como "Resistencia a MEK".

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ayudar a entender la presente invención y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso. Las construcciones citadas se evaluaron mediante las siguientes pruebas. Los siguientes Ejemplos 11 a 14 son ejemplos de la invención reivindicada.

Ejemplo 1: Diepóxidos de difenoles sustituidos en orto

Serie I: Diglicidiléter de 4,4'-metilen-bis (2,6-di-*terc*-butilfenol)

Se enfrió una solución de 4,4'-metilen-bis(2,6-di-*t*-butilfenol) (500 gramos, 1,076 moles, obtenida de Albemarle Corporation) en dimetilformamida anhidra (1,5 litros) hasta -10 °C, y se añadió gota a gota una solución *terc*-pentóxido de sodio (374 gramos, 3,23 moles) en dimetilformamida anhidra (1,5 litros) a una temperatura de -10 a -5 °C. La mezcla se agitó durante 30 minutos a -10 °C. Se añadió epiclorhidrina (1,9 litros, 24,2 moles) mediante un embudo de goteo a una temperatura de -10 a -5 °C. La solución se dejó calentar hasta la temperatura ambiente y luego se calentó durante 16 horas a una temperatura de 75 a 82 °C. Tras enfriar hasta la temperatura ambiente, la mezcla se añadió a agua corriente fría (12 litros). Se añadió acetato de etilo (5 litros) a la mezcla, que se agitó durante 10 minutos y se separó. La capa acuosa se extrajo de nuevo con más acetato de etilo (3 litros). Se lavaron dos veces los extractos de acetato de etilo combinados con salmuera (2 x 6 litros), se secaron sobre sulfato de sodio anhidro (600 gramos) y se

filtraron. Se retiró el disolvente a presión reducida, dando 887 gramos de producto en bruto en forma de aceite violeta. Se disolvió el producto en bruto en tolueno (600 gramos) y se pasó sobre un lecho corto de gel de sílice (1,4 kilogramos), y se eluyó con una mezcla de tolueno y heptano (8 partes de tolueno por 2 partes de heptano). Se combinaron las fracciones que contenían el producto y se evaporaron a presión reducida. El producto era principalmente el diepóxido deseado (756 gramos, aceite amarillo que cristaliza con el tiempo), con algo de monoepóxido presente. Se disolvió el material purificado (756 gramos) a 70 °C en 2-propanol (2,3 litros) y luego se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente durante la noche. Se mantuvo el matraz en un baño de agua helada durante 3 horas, se filtró y los sólidos se lavaron tres veces con 2-propanol frío (3 x 400 gramos). Se secó el sólido obtenido a alto vacío a temperatura ambiente, dando el producto final en forma de un sólido blanco (371 gramos con una pureza según la HPLC del 95,2 % y un rendimiento del 60 %). El índice de epoxi del producto final fue de 0,367 equivalentes por 100 gramos. El diglicidiléter resultante de 4,4'-metilen-bis(2,6-di-*t*-butilfenol) se probó usando ensayos de genotoxicidad adecuados (por ejemplo, ensayo Ames II) y se encontró que no era genotóxico.

Serie II: Diglicidiléter de 4,4'-butiliden-bis(2-*t*-butil-5-metilfenol))

Se preparó un lote de 20 gramos del diglicidiléter de 4,4'-butiliden-bis(2-*t*-butil-5-metilfenol) haciendo reaccionar epiclorhidrina con 4,4'-butiliden-bis(2-*t*-butil-5-metilfenol). Se requirieron múltiples etapas de purificación para obtener un lote adecuadamente puro. El lote purificado presentó un índice de epoxi de 0,402 equivalentes por 100 gramos. El diglicidiléter resultante de 4,4'-butiliden-bis(2-*t*-butil-5-metilfenol) se probó usando ensayos de genotoxicidad adecuados (por ejemplo, ensayo Ames II) y se encontró que no era genotóxico.

Serie III: Diglicidiléter de 4,4'-metilen-bis(2,6-dimetilfenol)

Se calentaron 4,4'-metilen-bis(2,6-dimetilfenol) (32 gramos, 0,125 moles), epiclorhidrina (140 gramos, 1,79 moles) y 2-propanol (150 gramos) a 80 °C en un baño de aceite. Se añadió hidróxido de sodio (12,5 gramos, 0,313 moles) en agua (20 gramos) en porciones durante 5 minutos. Se calentó la solución violeta durante 2 horas a 80 °C. La mezcla se enfrió hasta la temperatura ambiente, se filtró y se concentró en un evaporador rotatorio a una temperatura de aproximadamente 30-40 °C. El aceite restante se mezcló con diclorometano (50 gramos) y heptano (100 gramos) y se dejó agitar durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se retiraron las sales por filtración y el filtrado se concentró en un evaporador rotatorio a 30-40 °C. El aceite restante se secó a alto vacío a temperatura ambiente hasta que se obtuvo un peso constante. Se cristalizó el producto en bruto dos veces en metanol (250 gramos) y se secó a alto vacío a temperatura ambiente hasta que se obtuvo un peso constante. El experimento generó diglicidiléter de 4,4'-metilen-bis(2,6-dimetilfenol) (28 gramos, 60 % de rendimiento) en forma de un sólido blanco. El índice de epoxi fue de 0,543 equivalentes por 100 gramos.

Se analizaron los difenoles utilizados para fabricar los diglicidiléteres de cada una de las pruebas I-III para determinar la actividad estrogénica en un laboratorio de toxicología externo utilizando un ensayo adecuado cuyos resultados se sabe que se pueden corregir directamente con el análisis MCF-7 basado en compuestos de referencia comunes.

Ejemplo 2: Aductos de fenol dihidrico

Serie I: Aducto de fenol dihidrico de 1 mol de 4,8-bis(hidroximetil)triciclo[5.2.1.0]decano con 2 moles de ácido 3-hidroxibenzoico

A un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, un condensador refrigerado con agua encima de una trampa de Dean-Stark y un termopar conectado a un dispositivo de control de calentamiento y una camisa calefactora, se añadieron 249,24 partes de dimetanol de triciclodecano o "TCDM" (de OXEA), 350,76 partes de ácido 3-hidroxibenzoico (de Aldrich) y 0,6 partes de un catalizador de polimerización. Se inició la agitación y el calentamiento durante 4 horas hasta que el lote alcanzó los 230 °C. El lote se calentó a 230 °C durante 4 horas más, en cuyo momento se recogieron aproximadamente 43 partes de agua y el índice de acidez fue de 2,0 mg de KOH/gramo. En ese momento, el calentamiento se interrumpió hasta que el lote alcanzó 120 °C, momento en el que se descargó el lote. El material era un sólido a temperatura ambiente, y podía romperse.

Serie II: Aducto de fenol dihidrico de 1 mol de 4,8-bis(hidroximetil)triciclo[5.2.1.0]decano con 2 moles de ácido 4-hidroxi-fenilacético

A un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, un condensador refrigerado con agua encima de una trampa de Dean-Stark y un termopar conectado un dispositivo de control de calentamiento y una camisa calefactora, se añadieron 235,3 partes de TCDM (de OXEA), 364,7 partes de ácido 4-hidroxifenílico (de Aceto) y 0,65 partes de catalizador de polimerización. Se inició la agitación y el calentamiento durante 7 horas hasta que el lote alcanzó los 230 °C. El lote se calentó a 230 °C durante 8 horas más, en cuyo momento se recogió un total de 40 partes de agua y el índice de acidez fue de 1,8 miligramos de KOH/gramo. En ese momento, el calentamiento se interrumpió hasta que el lote alcanzó 120 °C, momento en el que se descargó el lote. El material era un semisólido pegajoso a temperatura ambiente.

Serie III: Aducto de fenol dihidrico de 1 mol de 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM) con 2 moles de ácido 3-

hidroxibenzoico

5 A un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, un condensador refrigerado con agua encima de una trampa de Dean-Stark y un termopar conectado a un dispositivo de control de calentamiento y una
 10 camisa calefactora, se añadieron 228,6 partes del producto CHDM-90 (90 % de ciclohexano-dimetanol en agua de Eastman), 394,2 partes de ácido 3-hidroxibenzoico (de Aceto) y 0,6 partes de catalizador de polimerización. Se inició la agitación y el calentamiento durante 4 horas hasta que el lote alcanzó los 230 °C. El lote se calentó a 230 °C durante 8 horas más, en cuyo momento se recogieron 70 partes de agua y el índice de acidez fue de 1,6 miligramos de KOH/gramo. En ese momento, el calentamiento se interrumpió hasta que el lote alcanzó 120 °C, momento en el que se descargó el lote. El material era un sólido a temperatura ambiente, y podía romperse.

Serie IV: Aducto de fenol dihídrico de 1 mol de 1,4-ciclohexano-dimetanol (CHDM) con 2 moles de ácido 4-hidroxifenilacético

15 A un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, un condensador refrigerado con agua encima de una trampa de Dean-Stark y un termopar conectado un dispositivo de control de calentamiento y una camisa calefactora, se añadieron 214,3 partes del producto CHDM-90, 407,1 partes de ácido 4-hidroxifenilacético (de Aceto) y 0,6 partes de catalizador de polimerización. Se inició la agitación y el calentamiento durante 4 horas hasta que el
 20 lote alcanzó los 230 °C. El lote se calentó a 230 °C durante 6 horas más, en cuyo momento se recogieron 65 partes de agua y el índice de acidez fue de 3,0 miligramos de KOH/gramo. En este momento, el calentamiento se interrumpió hasta que el lote alcanzó 120 °C, momento en el que se descargó el lote. El material era un sólido a temperatura ambiente, y podía romperse.

Ejemplo 3: Polímeros de poliéter

25 Como se indica en la Tabla 1 a continuación, se prepararon 15 polímeros de poliéter diferentes (es decir, Series 1 a 15) mejorando diferentes diepóxidos ("DGE" en la Tabla 1) del Ejemplo 1 con diferentes difenoles del Ejemplo 2.

30 Se utilizó el siguiente procedimiento general para preparar cada uno de los polímeros de poliéter de las Series 1-10 de la Tabla 1: A un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, un condensador refrigerado por agua y un termopar conectado al dispositivo de control de calentamiento y una camisa calefactora, se añadió al diepóxido del Ejemplo 1, Serie I (es decir, el diglicidiléter de 4,4'-metilen-bis(2,6-di-*t*-butilfenol)) y una cantidad específica de un difenol del Ejemplo 2, 0,1 % partes de catalizador de polimerización CATALYST 1201 (de Shell), y una cantidad de metilisobutilcetona (de Ashland) adecuada para llevar el lote hasta el 95 % en peso de sólidos. Se
 35 iniciaron la agitación y el calentamiento hasta que el lote se volvió homogéneo y alcanzó la temperatura indicada en la Tabla 1. El lote se mantuvo a esa temperatura hasta que se alcanzó el índice de epoxi diana ("VE"). En ese momento, se interrumpió el calentamiento y se añadió lentamente ciclohexanona (de Ashland) hasta que se alcanzó el porcentaje en peso de sólidos (o el porcentaje en peso de material no volátil) indicado en la Tabla 1. El lote se descargó cuando la temperatura estaba por debajo de 70 °C. Como se indica en la siguiente Tabla 1, todos los polímeros de las Series
 40 1-10 presentaron un buen peso molecular y una Tv alta.

La metodología anteriormente mencionada también se puede utilizar para formular polímeros de poliéter usando los diepóxidos del Ejemplo 1, Series II, III y IV.

Tabla 1

Serie	Ej. 1 DGE	Partes en peso	Difenol	Partes en peso	Temp. de reacción (°C)	VE diana	Act. VE	NV**	PMn	PMp	Tv (°C)
1	Serie I	45,3	Ej. 2, Serie I	29,7	120	0,036	0,036	45,6	4280	10780	91
2	Serie I	44,3	Ej. 2, Serie II	30,7	120	0,036	0,034	41,7	4240	15680	82
3	Serie I	47,4	Ej. 2, Serie III	27,6	120	0,036	0,032	40,4	5200	15330	94
4	Serie I	46,2	Ej. 2, Serie IV	28,8	120	0,036	0,034	43,3	5560	17800	82
5	Serie I	46	Ej. 2, Serie III	29	120	0,02	0,18	30,9	7380	29540	99
6	Serie I	45,2	Ej. 2, Serie III	29,8	120	0,01	0,007	31,2	5870	28620	97
7	Serie I	145,4	Ej. 2, Serie IV	94,6	120	0,032	0,032	42,8	5230	14970	80
8	Serie I	142,3	Ej. 2, Serie IV	97,7	120	0,021	0,021	41,9	6460	26900	82
9	Serie I	203	HQ*	36,96	160	0,032	0,032	40,8	4700	10650	100
10	Serie I	201,8	HQ*	38,2	160	0,021	0,019	40,4	6100	14280	105
11	Serie II	339,2	HQ*	60,8	160	0,028	0,029	40,8	5700	13280	98
12	Serie II	244,5	Ej. 2, Serie IV	155,5	130	0,028	0,027	41,0	3800	8320	82
13	Serie II	250,8	Ej. 2, Serie III	149,2	130	0,028	0,028	40,8	6130	17570	91
14	Serie III	63,2	HQ*	16,8	160	0,035	0,033	39,3	5400	12900	95
15	Serie III	41,9	Ej. 2, Serie III	38,1	130	0,029	0,023	42,2	7600	48900	90

*HQ significa hidroquinona.

**NV significa % en peso de material no volátil.

Ejemplo 4: Composiciones de recubrimiento

Cada composición de polímero de poliéter del Ejemplo 3, Serie 2 y Ejemplo 3, Serie 4 se cortó hasta obtenerse un contenido no volátil del 35 % en peso usando ciclohexanona. Luego se añadió el 20 % en peso (sólidos sobre sólidos) de agente reticulante fenólico, seguido del 0,1 % en peso de H₃PO₄ (sólidos sobre sólidos), añadido como una solución al 10 % en butanol. Por tanto, se proporcionaron dos formulaciones de poliéter:fenólico a 80:20 catalizadas con ácido. La composición de recubrimiento formulada usando el Ejemplo 3, Serie 2 se denomina en el presente documento Ejemplo 4, Serie 1, mientras que la composición de recubrimiento formulada usando el Ejemplo 3, Serie 4 se denomina en el presente documento Ejemplo 4, Serie 2.

Ejemplo 5: Sustrato recubierto

Las dos composiciones de recubrimiento anteriores, junto con una composición de recubrimiento de poliéter a base de BPA convencional en la industria, se aplicaron a hojalata n.º 75 (ETP, *Electrolytic TinPlate*) y acero sin estaño (TFS, *Tin-Free Steel*). Los recubrimientos se estiraron con las barras de alambre de tamaño apropiado para obtener recubrimientos que tenían un espesor de película seca de aproximadamente 0,70-0,77 mg/cm² (4,5-5,0 miligramos/pulgada al cuadrado ["msi"]). Las muestras de metal recubiertas se cocieron a continuación durante 12 minutos en un horno de gas a ~206 °C (403 °F). Se formaron 202 extremos de lata sanitaria para alimentos a partir de las placas recubiertas. Cada extremo de la lata recibió un impacto inverso de 1,58 Newton/metro (14 pulgada/libras) en el centro del lado sin recubrimiento del extremo de la lata. Luego, se sumergieron los extremos de las latas en dos productos alimentarios agresivos diferentes (es decir, Productos alimentarios agresivos 1 y 2 de la Tabla 2) que tenían una temperatura inicial de 180 °F (82 °C) y se almacenaron durante 2 semanas a 120 °F (~49 °C). Después de 2 semanas, se retiraron los extremos de las latas del producto alimentario, se aclararon con agua y se evaluó la adherencia, la corrosión, la tinción y el velado. Los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación. Las composiciones de recubrimiento del Ejemplo 4 presentaron propiedades de recubrimiento iguales o mejores que las del recubrimiento epoxi convencional en la industria.

Tabla 2

Composición de recubrimiento	Control comercial	Ejemplo 4, Serie 1	Ejemplo 4, Serie 2
ETP			
Producto alimentario agresivo 1			
Adherencia/Velado	10/10	10/10	10/10
Manchas/Corrosión	10/10	10/10	10/10
Producto alimentario agresivo 2			
Adherencia/Velado	10/10	10/10	10/10
Manchas/Corrosión	10/10	10/10	10/10
TFS			
Producto alimentario agresivo 1			
Adherencia/Velado	10/10	10/10	10/10
Manchas/Corrosión	10/10	10/10	10/10
Producto alimentario agresivo 2			
Adherencia/Velado	10/10	10/10	10/10
Manchas/Corrosión	10/9	10/10	10/10

Ejemplo 6: Polímeros de poliéter dispersables en agua**Serie 1:**

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 refrigerado por agua y un termopar conectado al dispositivo de control de calentamiento y una camisa calefactora, se añadieron 65,34 partes del diepóxido del Ejemplo 1, Serie III (es decir, el diglicidiléter de 4,4'-metileno-bis(2,6-dimetilfenol), 17,61 partes de hidroquinona, 0,054 partes de catalizador CATALYST 1201 (de Shell), 0,305 partes de ácido sórbico y 1,96 partes de etilcarbitol. Se calentó esta mezcla con agitación hasta 125 °C, se dejó hasta que fue exotérmica hasta 152 °C, luego se calentó a 155 °C durante 4 horas hasta que el índice de epoxi fue de 0,025 eq/100 g. Luego se produjo un polímero dispersable en agua usando una mezcla de estireno, acrilato de etilo, metilmetacrilato, ácido acrílico y ácido metacrílico en combinación con un compuesto de unión según las enseñanzas de la patente de EE.UU. n.º 5.830.952, con el polímero de poliéter anterior usado en lugar del polímero de poliéter enseñado en la patente de EE.UU. n.º 5.830.952. El polímero dispersable en agua produjo una dispersión a base de agua que tenía un contenido no volátil de aproximadamente el 40 % y un índice de acidez de 15-45 mg KOH/gramo.

La resina se formuló en un acabado acuoso de la misma manera que un polímero epoxídico comercial a base de BPA y BADGE, y se horneó sobre un sustrato de aluminio tratado con cromo durante 60 segundos a 241 °C (465 °F) hasta un espesor de película seca de 1,085 mg/cm² (7 msi). Las propiedades del recubrimiento curado, incluida la resina del Ejemplo 6, Serie 1, fueron similares a las del recubrimiento de control epoxídico comercial. A continuación, la Tabla 4 ilustra algunas de las propiedades del recubrimiento del Ejemplo 6, Serie 1, en relación con el recubrimiento de control.

Tabla 3

Recubrimiento	Exposición a metales (miliamperios)		Autoclave de agua DI		Frotamientos dobles con MEK	Dureza del lápiz
	Antes del Dowfax en ebullición	Después del Dowfax en ebullición	Velado (A/V)*	Adh. (A/V)*		
Control de BADGE/BPA	0,2	0,9	10/10	10/10	20-50	4H
Ejemplo 6, Serie 1	0,1	3,1	10/10	10/10	20-50	3H

*Se colocaron tiras de aluminio recubierto en una olla a presión llena de agua desionizada y se procesaron durante 90 minutos a 121 °C (250 °F). Después, se clasificaron las tiras recubiertas en cuanto al velado y la adhesión tanto en el área donde la tira recubierta estaba sumergida en el líquido ("A") como donde el área de la tira estaba en la fase de vapor ("V").

10 Serie 2:

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 refrigerado por agua y un termopar conectado al dispositivo de control de calentamiento y una camisa calefactora, se añadieron 59,96 partes del diepóxido del Ejemplo 1, Serie II (es decir, el diglicidiléter de 4,4'-butilideno-bis(2-*t*-butil-5-metilfenol)), 0,08 partes de catalizador CATALYST 1201 y 2,22 partes de xileno. Se agitó y se calentó esta mezcla hasta 130 °C y se mantuvo durante 3 horas, en cuyo momento el índice de epoxi era de 0,034 equivalentes por 100 gramos. Se añadieron 25,05 partes de cellosolve butilo, seguidos de 10,53 partes de alcohol amílico primario y 14,47 partes de *n*-butanol, mientras la temperatura se estabilizó a 120 °C. Entonces, se añadió una premezcla de ácido metacrílico, estireno y peróxido de benzoilo mientras se mantenía la temperatura. Al final de la adición, se lavó abundantemente el dispositivo de adición con cellosolve butilo. Después de mantener a temperatura durante 2 horas una vez finalizada la alimentación, se añadió agua desionizada y la temperatura se estabilizó a 90 °C. Se añadió una premezcla a temperatura ambiente de agua desionizada y dimetiletanol-amina con el tiempo, y se mantuvo el lote, seguido de posteriores adiciones de agua desionizada. La dispersión a base de agua resultante tenía un contenido no volátil de aproximadamente el 20 % y un índice de acidez de 80-120 mg de KOH/gramo.

Se hizo un acabado mezclando la resina a base de agua del Ejemplo 6, Serie 2 con una solución que consistía en cantidades adecuadas de resina fenólica a base de fenol, resina fenólica a base de *t*-butil-fenol y disolvente orgánico. A esto, le siguió una bajada adicional de disolvente orgánico y agua desionizada para producir un recubrimiento por pulverización que tenía una viscosidad de copa Ford n.º 4 de 20 segundos y un contenido no volátil de aproximadamente el 20 %. Se pulverizó este acabado a base de agua sobre latas para alimentos de ETP estiradas y planchadas, y se hornearon durante 3,5 minutos a 218 °C (425 °F), produciendo un recubrimiento curado que tiene un peso de película seca de 275 miligramos por bote. Cuando se prueba frente a un recubrimiento de control similar a base de BADGE/BPA, las propiedades de recubrimiento del recubrimiento formulado usando la resina del Ejemplo 6, Serie 2, fueron similares, incluida la resistencia a la corrosión.

Ejemplo 7- Preparación de resina sólida a partir del avance de diglicidiléter con hidroquinona

Un matraz de reacción equipado con un agitador mecánico, un termopar, una entrada de nitrógeno y una salida de vacío se cargó con 900,0 partes del diglicidiléter descrito en el Ejemplo 1, Serie II, con un índice de epoxi titulado de 0,376 (peso equivalente de epóxido = 266) (3,383 equivalentes). Se calentó el contenido suavemente bajo una atmósfera de nitrógeno hasta que se fundió por completo, luego se inició la agitación y se añadieron 0,80 partes de catalizador de yoduro de etiltrifenilfosfonio, seguidas de 124,0 partes de hidroquinona (2,252 equivalentes). Se siguió calentando a una presión reducida de aproximadamente 6,66 kPa (50 torr) (para reducir el nivel de humedad residual u otros volátiles) a una temperatura de 130 °C, luego se siguió calentando a presión atmosférica. Cuando la temperatura alcanzó los 140 °C, se interrumpió el calentamiento externo y se dejó que la reacción se volviera exotérmica. Durante un período de aproximadamente 25 minutos, la temperatura de reacción aumentó hasta una temperatura exotérmica máxima de 181 °C. El contenido se mantuvo durante 90 minutos adicionales a 180 °C, luego se descargó en recipientes de aluminio poco profundos y se dejó enfriar para formar un sólido friable. El producto dio un peso equivalente de epóxido titulado de 952 (objetivo teórico = 907), y una viscosidad de fusión de 19,3 P (150 °C, 900 rpm, Brookfield CAP 2000).

Ejemplo 8- Preparación del bis(3-hidroxibenzoato) de ciclohexanodimetanol

Un matraz de reacción equipado con un agitador mecánico, un termopar, una entrada de nitrógeno y una trampa Dean-Stark bajo un condensador de reflujo se cargó con 259,6 partes de 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM, 1,8 mol). Se inició la agitación bajo una atmósfera de nitrógeno, y se añadieron sucesivamente 497,2 partes de ácido 3-hidroxibenzoico (3,6 mol), 3,4 partes de ácido *p*-toluenosulfónico monohidratado (0,018 mol) y 200 partes de xileno. Se calentó gradualmente el contenido a reflujo, y el agua de esterificación se recogió como una capa inferior en la trampa Dean-Stark. Tras aproximadamente 12 horas a 145-150 °C, se había recogido aproximadamente el 94 % de la cantidad teórica de agua y había cesado la recogida adicional de agua en la trampa. La mayor parte del xileno se retiró a presión ambiente y luego se aplicó vacío gradualmente mientras se mantenía el producto a 150 °C. Cuando solo se observó una evolución mínima de volátiles a aproximadamente 6,66 kPa (50 torr), se descargó el producto en un recipiente de aluminio poco profundo y se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente.

Ejemplo 9: Preparación de resina sólida a partir del avance de diglicidiléter con el bis(3-hidroxibenzoato) de CHDM

Un matraz de reacción equipado con un agitador mecánico, un termopar, una entrada de nitrógeno y una salida de vacío se cargó con 750,0 partes del diglicidiléter descrito en el Ejemplo 1, Serie II, con índice de epoxi titulado de 0,376 (peso equivalente de epóxido = 266) (2,819 equivalentes de epoxi), seguidos de 315,0 partes del bis(3-hidroxibenzoato) de CHDM que se preparó de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 8 (peso equivalente fenólico teórico calculado de 192,2) (1,639 equivalentes) y 1,30 partes de yoduro de etiltrifenilfosfonio como catalizador. El contenido se fue calentando gradualmente hasta que se fundió por completo a aproximadamente 90 °C, luego se inició la agitación y la presión se redujo a aproximadamente 6,66 kPa (50 torr) para retirar los volátiles residuales. Se siguió calentando hasta una temperatura de 140 °C, momento en el que se interrumpió el calentamiento externo. Se dejó que la reacción alcanzara una temperatura exotérmica y se rompió el vacío una vez que la temperatura alcanzó los 145 °C. La exotermia continuó durante el transcurso de aproximadamente 30 minutos hasta una temperatura máxima de 158 °C. El punto de ajuste de la temperatura se aumentó hasta 160 °C y el producto se mantuvo durante 2 horas más antes de descargarlo. El producto final dio un peso equivalente de epóxido titulado de 1016 (objetivo teórico = 903), y una viscosidad de fusión de 39,0 P (150 °C, 900 rpm, Brookfield CAP 2000).

Ejemplos 10-12: Preparación de recubrimientos en polvo

Se rompieron las resinas sólidas de los Ejemplos 7 y 9 en escamas de tamaño inferior usando un mezclador de paletas de alta intensidad (Reos Incorporated, Cleveland, Ohio) durante dos ciclos de 10 segundos cada uno a aproximadamente 1000 revoluciones por minuto ("rpm"). A continuación, se combinaron las resinas con los ingredientes adicionales enumerados en la Tabla 4. La composición mostrada en el Ejemplo 10 es un ejemplo comparativo basado en una resina epoxídica a base de BPA convencional disponible en el mercado. Todas las cantidades de la Tabla 4 se expresan en partes en peso.

Tabla 4

Ingrediente	Ejemplo comparativo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Epon 2004	900,0		
Mejora del epoxi del ejemplo 7		900,0	
Mejora del epoxi del ejemplo 9			900,0
DYHARD 100S	27,0	27,0	27,0
2-metilimidazol	2,0	2,0	2,0
ESCAT 60	10,0	10,0	10,0
RESIFLOW PF-67	13,0	13,0	13,0
Óxido de hierro rojo R2899	42,0	42,0	42,0
VANSIL W-20	325,0	325,0	325,0

A continuación, se proporciona una explicación adicional de determinados ingredientes incluidos en la Tabla 4. EPON 2004 es una resina epoxídica a base de BPA convencional disponible en Hexion, Columbus, OH. Dyhard 100S es una calidad micronizada de dicianidamida tratada con agente de flujo seco de sílice, disponible en Alzchem, Trostberg, Alemania. Dyhard MI es una forma micronizada de 2-metilimidazol disponible en Alzchem. Resiflow PF-67 es un agente de control de flujo de poliácrlato disponible en Estron Chemical, Calvert City, Kentucky. Escat 60 es un alquilimidazol sobre un vehículo de sílice, disponible en Estron Chemical, Calvert City, Kentucky. El óxido de hierro rojo R2899 se obtuvo de Rockwood Pigments, Beltsville, MD. Vansil W-20 es un pigmento de wollastonita disponible de R.T. Vanderbilt Company, Norwalk, CT.

Se mezclaron los ingredientes de la Tabla 4 en seco en un mezclador de paletas de alta intensidad Reos durante dos ciclos de diez segundos cada uno a aproximadamente 1000 rpm. Tras mezclar en seco, las muestras se extruyeron en una extrusora Coperion ZSK-30 que funcionaba a aproximadamente 200 rpm con puntos de ajuste de temperatura de 90 °C en la zona 1 y 110 °C en la zona 2. El extruido se descargó a través de rodillos enfriados y la escama sólida resultante se trituró en un molino de laboratorio Mikropul Bantam y luego se tamizó a través de un tamiz de malla 94.

Se pulverizaron electrostáticamente muestras de los recubrimientos en polvo acabados a aproximadamente

70 kilovoltios sobre paneles de acero laminado en frío de 0,5 mm de espesor y se hornearon durante 30 minutos a 220 °C. Las propiedades de la película resultaron ser las que se muestran en la Tabla 5. El método de prueba para la resistencia al impacto se puede encontrar en la norma ASTM D2794.

5

Tabla 5

Ensayo	Ejemplo comparativo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Adhesión	9	9	10
Dureza del lápiz	3H	3H	3H
Resistencia al impacto (directa/inversa)	9,04 Newton/metro (80 pulgada/libras)	9,04 Newton/metro (80 pulgada/libras)	9,04 Newton/metro (80 pulgada/libras)
Resistencia a disolventes (frotamientos dobles con MEK)	50	20	50

Ejemplo 13: Composición de recubrimiento en polvo

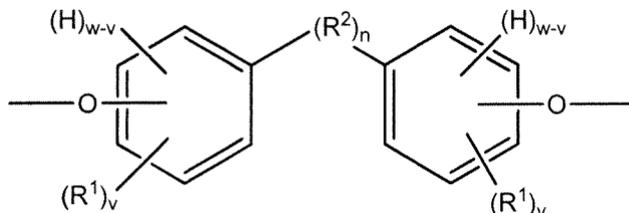
10 Se repiten las composiciones en polvo descritas en los Ejemplos 10-12 excepto que la dicianidamida se aumenta a 36 partes y los aceleradores se reemplazan por trifenilfosfina.

Ejemplo 14: Composición de recubrimiento en polvo

15 Se repiten las composiciones en polvo descritas en los Ejemplos 10-12, excepto que la dicianidamida se aumenta a 36 partes y los aceleradores se reemplazan por el acelerador Curezol C17Z (disponible en Air Products, Allentown, PA).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento en polvo, que comprende un polvo base que comprende un copolímero de poliéter que incluye uno o más segmentos de la siguiente Fórmula (I):



Fórmula (I)

en donde:

- 5
- 10 cada uno de los átomos de oxígeno representados en la Fórmula (I) está presente en un enlace éter; cada R^1 es independientemente un átomo o un grupo que tienen un peso atómico de al menos 15 dáltones; v es independientemente de 1 a 4; w es 4;
- 15 cada uno de los grupos fenileno representados en la Fórmula (I) incluye al menos un R^1 que está unido al anillo en una posición *orto* o *meta* con respecto al átomo de oxígeno representado; R^2 , si está presente, es un grupo divalente; n es 0 o 1; con la condición de que si n es 0, los grupos fenileno representados en la Fórmula (I) pueden unirse opcionalmente para formar un sistema de anillo condensado, en cuyo caso w es 3; y dos o más grupos R^1 y/o R^2 pueden unirse para formar uno o más grupos cíclicos; y
- 20 en donde el copolímero de poliéter se forma usando reactivos que incluyen al menos un compuesto poliepoxicídico que tiene un segmento de Fórmula (I) y un diluyente; y en donde la composición de recubrimiento en polvo está sustancialmente libre de bisfenol A y diglicidiléter de bisfenol A, y es adecuada para su uso en la formación de un recubrimiento adherente.
- 25
2. Un artículo recubierto, que comprende un sustrato y una composición de recubrimiento en polvo finamente dividida de acuerdo con la reivindicación 1 aplicada al sustrato.
- 30
3. Un método para fabricar un artículo recubierto, que comprende:
- (a) proporcionar un sustrato y
- (b) aplicar al y curar sobre al menos una parte del sustrato una composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la reivindicación 1.
- 35
4. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, el artículo recubierto de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 3, en donde cada uno de los grupos fenileno representados en la Fórmula (I) incluye al menos un R^1 unido al anillo en una posición *orto* con respecto al átomo de oxígeno del éter.
- 40
5. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, el artículo recubierto de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 3, en donde cada grupo fenileno representado en la Fórmula (I) incluye grupos orgánicos R^1 unidos al anillo en ambas posiciones *orto* con respecto al átomo de oxígeno del éter.
- 45
6. La composición de recubrimiento en polvo, el artículo recubierto o el método de la reivindicación 5, en donde el uno o más R^1 *orto* comprenden independientemente grupos metilo o etilo.
- 50
7. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, el artículo recubierto de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 3, en donde n es 1 y el segmento de Fórmula (I) tiene un peso atómico inferior a 600 dáltones.
- 55
8. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, el artículo recubierto de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 3, en donde:
- n es 1;
- R^2 es un grupo orgánico que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; y el átomo de oxígeno del éter de cada grupo fenileno representado en la Fórmula (I) está ubicado en una posición *para* con respecto a R^2 .
9. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, el artículo recubierto de la reivindicación 2 o el

método de la reivindicación 3, en donde el uno o más segmentos de Fórmula (I) se forman mediante la epoxidación de un compuesto difenólico que presenta un Efecto Proliferativo Relativo que tiene un valor logarítmico (de base 10) inferior a -2,0 cuando se prueba usando el ensayo MCF-7.

- 5 10. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, el artículo recubierto de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 3, en donde el copolímero de poliéter incluye uno o más segmentos de Fórmula (I) derivados de uno o más entre: el diglicidiléter de 4,4'-metileno-bis(2,6-di-*t*-butilfenol), el diglicidiléter de 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-*t*-butilfenol), el diglicidiléter de 4,4'-metileno-bis(2,6-dimetilfenol), el diglicidiléter de 4,4'-butilideno-bis(2-*t*-butil-5-metilfenol) o un derivado de los mismos.
- 10 11. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, el artículo recubierto de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 3, en donde el diluyente comprende un diácido o comprende un compuesto fenólico que tiene tanto un grupo hidroxilo fenólico como un grupo carboxílico.
- 15 12. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, el artículo recubierto de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 3, en donde el diluyente comprende un fenol dihídrico que tiene dos grupos hidroxilo unidos al mismo anillo arilo o heteroarilo.
- 20 13. La composición de recubrimiento en polvo, el artículo recubierto o el método de la reivindicación 12, en donde el diluyente comprende hidroquinona, catecol, *p*-*terc*-butil-catecol, resorcinol o una mezcla de los mismos.
- 25 14. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, el artículo recubierto de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 3, en donde el diluyente comprende un fenol dihídrico que no está sustituido en las posiciones *orto* del anillo con respecto a los grupos hidroxilo fenólicos.
- 30 15. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, el artículo recubierto de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 3, en donde el diluyente comprende un fenol dihídrico que no está sustituido en las posiciones *meta* del anillo con respecto a los grupos hidroxilo fenólicos.
- 35 16. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, el artículo recubierto de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 3, en donde el copolímero de poliéter se forma mediante la reacción de ingredientes que incluyen el diglicidiléter de 4,4'-metileno-bis(2,6-dimetilfenol) e hidroquinona.
- 40 17. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, el artículo recubierto de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 3, en donde antes del curado de la composición de recubrimiento en polvo, el copolímero de poliéter tiene un peso molecular medio en número de 1.000 a 6.000 y una temperatura de transición vítrea de al menos 40 °C.
- 45 18. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, el artículo recubierto de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 3, en donde el polvo tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 20 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros y la composición de recubrimiento en polvo es una composición termoendurecible que incluye al menos el 50 % en peso del copolímero de poliéter, basado en los sólidos de resina total.
- 50 19. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, el artículo recubierto de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 3, en donde la composición de recubrimiento en polvo comprende además un agente reticulante.
- 55 20. La composición de recubrimiento en polvo, el artículo recubierto o el método de la reivindicación 19, en donde el agente reticulante comprende un agente reticulante fenólico, diciandiamida sustituida o no sustituida, o una combinación de los mismos.
- 60 21. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, el artículo recubierto de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 3, en donde la composición de recubrimiento en polvo comprende además un acelerador del curado y un agente fluidificante.
- 65 22. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, el artículo recubierto de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 3, en donde el copolímero de poliéter contiene menos de 100 partes por millón (ppm) de bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S y diglicidiléteres de los mismos.
23. El artículo recubierto de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 3, en donde el sustrato comprende una válvula, un conector, una tubería, un tanque o un panel para su uso en el mismo.
24. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, el artículo recubierto de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 3, en donde el copolímero de poliéter incluye uno o más segmentos de Fórmula (I) derivados de 4,4'-metileno-bis(2,6-dimetilfenol).