

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 849 526**

51 Int. Cl.:

C09D 171/00 (2006.01)

C09D 163/02 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

B65D 1/12 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

B65D 25/14 (2006.01)

B65D 81/34 (2006.01)

C09D 171/12 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2013** **E 18197657 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.12.2020** **EP 3483227**

54 Título: **Composiciones para contenedores y otros artículos y métodos de utilización de los mismos**

30 Prioridad:

09.08.2012 US 201261681434 P

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

19.08.2021

73 Titular/es:

**SWIMC, LLC (100.0%)
101 W. Prospect Avenue
Cleveland, OH 44115, US**

72 Inventor/es:

**NIEDERST, JEFFREY;
EVANS, RICHARD H.;
O'BRIAN, ROBERT M.;
ROMAGNOLI, KEVIN y
VON MAIER, MARK S.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 849 526 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 para contenedores y otros artículos y métodos de utilización de los mismos

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

- 5 Con esta solicitud se reclama prioridad para la solicitud provisional número EE.UU. 61/681,434 presentada el 9 de agosto de 2012 y titulada "Compositions for containers and other articles and methods of using same".

Antecedentes

- 10 La aplicación de revestimientos a los metales para retardar o inhibir la corrosión está bien establecida. Esto es particularmente cierto en el área de contenedores de envase, como latas metálicas para alimentos y bebidas. Los revestimientos se aplican típicamente al interior de dichos contenedores para evitar que el contenido entre en contacto con el metal del contenedor. El contacto entre el metal y el producto envasado puede provocar la corrosión del contenedor metálico, lo que puede contaminar el producto envasado. Esto es particularmente cierto cuando el contenido del contenedor es de naturaleza químicamente agresiva. También se aplican revestimientos protectores al interior de los contenedores de alimentos y bebidas para evitar la corrosión en el espacio superior del contenedor entre la línea de llenado del producto alimenticio y la tapa del contenedor.

- 15 Preferiblemente, los revestimientos de envases deben poder aplicarse a alta velocidad al sustrato y proporcionar las propiedades necesarias cuando se endurecen para funcionar en este exigente uso final. Por ejemplo, el revestimiento debe ser seguro para el contacto con los alimentos, no afectar negativamente al sabor del producto alimenticio o bebida envasado, tener una excelente adherencia al sustrato, resistir al manchado y otros defectos del revestimiento como "vesículas", "enrojecimientos" y/o "ampollas" y resisten a la degradación durante largos períodos de tiempo, incluso cuando se exponen a entornos hostiles. Además, el revestimiento debería poder mantener, en general, la integridad adecuada de la película durante la fabricación del contenedor y poder resistir las condiciones de procesamiento a las que puede estar sometido el contenedor durante el envasado del producto.

- 25 Se han usado varios revestimientos como revestimientos de latas protectores interiores, incluidos revestimientos a base de poli(cloruro de vinilo) y revestimientos con base epoxídica que incorporan bisfenol A ("BPA"). Cada uno de estos tipos de revestimiento, sin embargo, tiene posibles deficiencias. Por ejemplo, el reciclado de materiales que contienen poli(cloruro de vinilo) o polímeros vinílicos que contienen haluros relacionados puede ser problemático. También existe el deseo de algunos de reducir o eliminar ciertos compuestos a base de BPA comúnmente usados para formular revestimientos epoxídicos en contacto con alimentos. En el documento WO 2011/130671 se proporciona un polímero que es útil en diversas aplicaciones, incluso como polímero aglutinante de una composición de revestimiento, y especialmente una composición de revestimiento de envases, en donde la composición de revestimiento está al menos sustancialmente exenta de bisfenol A y el diglicidil éter de bisfenol A.

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

Compendio

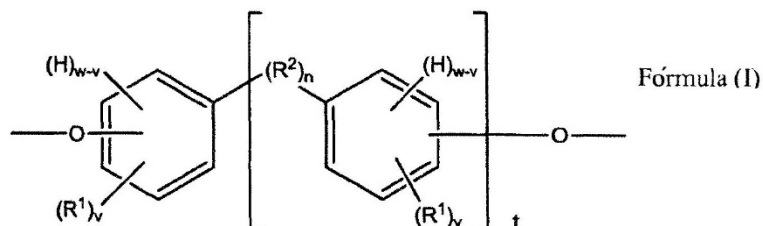
- 35 Esta invención proporciona un polímero útil en diversas aplicaciones, por ejemplo, como polímero aglutinante de una composición de revestimiento. En realizaciones preferidas, el polímero no incluye ninguna unidad estructural derivada de bisfenol A ("BPA"), bisfenol F ("BPF"), bisfenol S ("BPS") o sus diepóxidos (por ejemplo, diglicidil éteres de los mismos tales como el diglicidil éter de BPA ("BADGE")). Además, el polímero preferiblemente no incluye ninguna unidad estructural derivada de un fenol dihidrico u otro fenol polihidrico que tenga una actividad agonista estrogénica mayor o igual que la del 4,4'-(propano-2,2-diil)difenol. Más preferiblemente, el polímero no incluye ninguna unidad estructural derivada de un fenol dihidrico, u otro fenol polihidrico, que tenga una actividad agonista estrogénica mayor o igual que la del BPS. Incluso más preferiblemente, el polímero no incluye ninguna unidad estructural (por ejemplo, está sustancialmente exento o completamente exento de unidades estructurales) derivada de un fenol dihidrico, u otro fenol polihidrico, que tenga una actividad agonista estrogénica mayor que la del 4,4'-(propano-2,2-diil)bis(2,6-dibromofenol).
- 40 De manera óptima, el polímero no incluye ninguna unidad estructural derivada de un fenol dihidrico, u otro fenol polihidrico, que tenga una actividad agonista estrogénica mayor que la del ácido 2,2-bis(4-hidroxifenil) propanoico. Lo mismo es preferiblemente cierto para cualquier otro componente de una composición, incluido el polímero.

- 50 En algunas realizaciones, el polímero es un polímero de poliéter que contiene una pluralidad de segmentos de éter aromático. El polímero de poliéter puede formarse, por ejemplo, a partir de agentes reaccionantes incluido un extensor (por ejemplo, un diol, más típicamente un fenol polihidrico, incluso más típicamente un fenol dihidrico) y un compuesto diepóxido (por ejemplo, un poliepóxido de un fenol polihidrico, más típicamente un diepóxido de un fenol dihidrico). Sin pretender ceñirse a ninguna teoría, una o más de las siguientes características estructurales pueden ayudar a evitar la actividad agonista estrogénica indeseable en caso de que persista cualquier fenol polihidrico residual sin reaccionar: la presencia de grupos sustituyentes "voluminosos", peso molecular (p. ej. de la región de "puente" de un bisfenol) y la presencia de grupos polares.

Los polímeros preferidos de la presente invención son adecuados para su uso en diversos usos finales, incluso como

material formador de película de un revestimiento. En algunas de tales realizaciones, el polímero tiene una temperatura de transición vítrea ("T_g") de al menos 30 °C, más preferiblemente al menos 60 °C, y un peso molecular promedio numérico de al menos 1000 o al menos 2000. Los grupos arilo o heteroarilo constituyen preferiblemente al menos el 25 por ciento en peso del polímero.

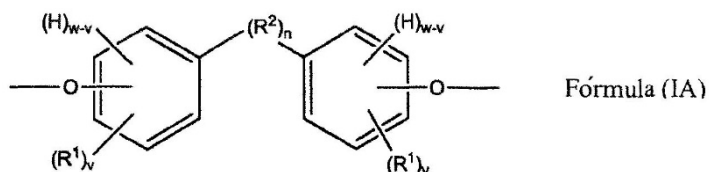
- 5 En realizaciones preferidas, el polímero de poliéter se forma haciendo reaccionar ingredientes que incluyen: (i) un extendedor (por ejemplo, un diol) y (ii) un compuesto diepóxido, en donde uno o los dos: el extendedor o el compuesto diepóxido incluyen uno o más segmentos de la siguiente fórmula (I), y en donde el polímero de poliéter incluye preferiblemente una pluralidad de los siguientes segmentos de fórmula (I):



10 en donde:

- cada uno de los pares de átomos de oxígeno representados en la fórmula (I) está presente preferiblemente en un enlace éter o éster, más preferiblemente un enlace éter;
- "H" indica un átomo de hidrógeno;
- cada R¹, si está presente, es independientemente un átomo o grupo que preferiblemente es sustancialmente no reactivo con un grupo epoxi;
- v es independientemente 0 a 3, preferiblemente 0 a 2;
- w es 4;
- R², si está presente, es preferiblemente un grupo divalente;
- n es 1,
- t es 1 y
- en donde dos o más grupos R¹ y/o R² pueden unirse para formar uno o más grupos cíclicos.

El segmento de fórmula (I) es un segmento de la siguiente fórmula (IA).



- 25 El segmento de fórmula (IA) incluye preferiblemente al menos un átomo de hidrógeno unido a cada anillo de fenileno en una posición orto con respecto a los átomos de oxígeno representados. Más preferiblemente, el segmento de fórmula (IA) incluye dos átomos de hidrógeno unidos a cada anillo de fenileno en posiciones orto con respecto a los átomos de oxígeno representados. En algunas realizaciones, el segmento de fórmula (IA) incluye átomos de hidrógeno unidos a cada anillo de fenileno en todas las posiciones orto y meta con respecto a los átomos de oxígeno representados.

- 30 En ciertas realizaciones preferidas, no más de un R¹ está unido a cada anillo de fenileno representado en la fórmula (IA) en una posición orto con respecto al átomo de oxígeno representado. 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 preferiblemente sea sustancialmente no reactivo con un grupo epoxi. Si están presentes, se prefieren actualmente grupos orgánicos, siendo particularmente preferidos los grupos orgánicos que están exentos de átomos de halógeno.

- 35 En realizaciones preferidas, el polímero también incluye grupos hidroxilo colgantes (por ejemplo, grupos hidroxilo secundarios) y, más preferiblemente, uno o más segmentos -CH₂-CH(OH)-CH₂- o -CH₂-CH₂-CH(OH)- que

preferiblemente derivan de un oxirano y se encuentran en una cadena principal del polímero.

La presente invención también proporciona una composición de revestimiento que incluye el polímero descrito en la presente memoria, más preferiblemente un polímero de poliéter descrito en la presente memoria. La composición de revestimiento incluye preferiblemente al menos una cantidad de polímero formador de película y puede incluir opcionalmente uno o más polímeros adicionales. La composición de revestimiento es útil para revestir diversos sustratos, incluso como revestimiento interior o exterior en contenedores metálicos de envases o partes de los mismos. En realizaciones preferidas, la composición de revestimiento es útil como revestimiento en contacto con alimentos en un contenedor para alimentos o bebidas. En realizaciones preferidas, la composición de revestimiento está al menos sustancialmente exenta de BPA o BADGE móviles y más preferiblemente está completamente exenta de BPA o BADGE. Más preferiblemente, la composición de revestimiento está al menos sustancialmente exenta, y más preferiblemente completamente exenta, de fenoles polihídricos móviles o unidos que tienen una actividad agonista estrogénica mayor o igual que la del 4,4'-(propano-2,2-diil)difenol. Incluso más preferiblemente, la composición de revestimiento está al menos sustancialmente exenta, y más preferiblemente completamente exenta, de fenoles polihídricos móviles o unidos que tienen una actividad agonista estrogénica mayor o igual que la del BPS. Incluso más preferiblemente, la composición de revestimiento está al menos sustancialmente exenta, y más preferiblemente completamente exenta, de fenoles polihídricos móviles o unidos que tienen una actividad agonista estrogénica mayor que la del 4,4'-(propano-2,2-diil)bis(2,6-dibromofenol). De manera óptima, la composición de revestimiento está al menos sustancialmente exenta, y más preferiblemente completamente exenta, de fenoles polihídricos móviles o unidos que tienen una actividad agonista estrogénica mayor que aproximadamente la del ácido 2,2-bis(4-hidroxifenil) propanoico). La composición de revestimiento también puede tener utilidad en otros diversos usos finales de revestimiento, incluidos, por ejemplo, revestimientos para válvulas y accesorios, especialmente válvulas y accesorios para uso con agua potable; tuberías para transportar líquidos, especialmente tuberías de agua potable; y tanques de almacenamiento de líquidos, especialmente tanques de agua potable, por ejemplo, tanques de agua de acero atornillados.

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

La presente invención también proporciona artículos de envase que tienen una composición de revestimiento de la presente invención aplicada a una superficie del artículo de envase. En una realización, el artículo de envase es un contenedor tal como un contenedor de comida o bebida, o una parte del mismo (por ejemplo, una tapa con cierre de rosca, un extremo de lata de bebida, un extremo de lata de comida, etc.), en donde al menos una porción de una superficie interior del contenedor está revestida con una composición de revestimiento descrita en la presente memoria como adecuada para un contacto prolongado con un producto alimenticio o bebida u otro producto envasado.

En una realización, se proporciona un método para preparar un contenedor que incluye un revestimiento interior en contacto con alimentos de la presente invención. El método incluye: proporcionar una composición de revestimiento descrita en la presente memoria que incluye un polímero aglutinante y opcionalmente un vehículo líquido; y aplicar la composición de revestimiento a al menos una parte de una superficie de un sustrato antes o después de conformar el sustrato en un contenedor o una porción del mismo que tiene la composición de revestimiento dispuesta sobre una superficie interior. Normalmente, el sustrato es un sustrato metálico, aunque la composición de revestimiento puede usarse para revestir otros materiales de sustrato si se desea. Ejemplos de otros materiales de sustrato pueden incluir tableros de fibra, plástico (por ejemplo, poliésteres como, por ejemplo, poli(tereftalatos de etileno); nailon; poliolefinas como, por ejemplo, polipropileno, polietileno y similares; alcohol etilenovinílico; poli(cloruro de vinilideno); y sus copolímeros) y papel.

En una realización, se proporciona un método para conformar latas de comida o bebida, o una porción de las mismas, que incluye: aplicar una composición de revestimiento descrita en la presente memoria a un sustrato metálico (por ejemplo, aplicar la composición de revestimiento al sustrato metálico en forma de una bobina plana u hoja), endureciendo la composición de revestimiento y conformando el sustrato en una lata de comida o bebida o una parte de la misma.

En determinadas realizaciones, conformar el sustrato en un artículo incluye conformar el sustrato en un extremo de lata o un cuerpo de lata. En ciertas realizaciones, el artículo es una lata de comida estirada de dos piezas, una lata de comida de tres piezas, un extremo de lata de comida, una lata de comida o bebida estirada y planchada, un extremo de lata de bebida, un extremo de lata de fácil apertura, tapa con cierre de rosca y similares. Los sustratos metálicos adecuados incluyen, por ejemplo, acero o aluminio.

En ciertas realizaciones, se proporciona un contenedor de envase que tiene: (a) una composición de revestimiento de la presente invención dispuesta en al menos una parte de una superficie interior o exterior del contenedor y (b) un producto envasado en el mismo, tal como un alimento, una bebida, un cosmético o un medicamento.

En una realización, se proporciona un contenedor de envase que tiene una composición de revestimiento de la presente invención dispuesta en una superficie interior que incluye un producto envasado destinado al contacto con seres humanos o al consumo humano, por ejemplo, un producto alimenticio o bebida, un producto cosmético o un medicamento.

Con el resumen anterior de la presente invención no se pretende describir cada realización descrita o cada implementación de la presente invención. La descripción que sigue ejemplifica más particularmente realizaciones ilustrativas. En varios lugares de la aplicación, se proporciona orientación a través de listas de ejemplos, cuyos ejemplos se pueden utilizar en varias combinaciones. En cada caso, la lista mencionada sirve solo como un grupo representativo y no debe interpretarse como una lista exclusiva. A menos que se indique lo contrario, con las representaciones estructurales incluidas en la presente memoria no se pretende indicar ninguna estereoquímica particular y se pretende abarcar todos los estereoisómeros.

Definiciones

Como se usa en la presente memoria, el término “grupo orgánico” significa un grupo hidrocarbonado (con elementos opcionales distintos de carbono e hidrógeno, 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 y aralquilo).

El término “grupo cíclico” significa un grupo hidrocarbonado de anillo cerrado que se clasifica como un grupo alicíclico o un grupo aromático, los cuales pueden incluir heteroátomos.

El término “grupo alicíclico” significa un grupo hidrocarbonado cíclico que tiene propiedades similares a las de los grupos alifáticos.

El término “grupo arilo” (por ejemplo, un grupo arileno) se refiere a un anillo o sistema de anillo aromático cerrado como fenileno, naftileno, bifenileno, fluorenileno e indenilo, así como grupos heteroarileno (por ejemplo, un grupo aromático cerrado o hidrocarbonado de anillo aromático o sistema de anillo 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 incluyen furilo, tienilo, piridilo, quinolinilo, isoquinolinilo, indolilo, isoindolilo, triazolilo, pirrolilo, tetrazolilo, imidazolilo, pirazolilo, oxazolilo, tiazolilo, benzofuranilo, benzotiofenilo, carbazolilo, benzoxazolilo, pirimidilo, benzimidazolilo, quinoxalinilo, benzotiazolilo, naftiridinilo, isoxazolilo, isotiazolilo, purinilo, quinazolinilo, pirazinilo, 1-oxidopiridilo, piridazinilo, triazinilo, tetrazinilo, oxadiazolilo, tiadiazolilo, etc. Cuando dichos grupos son divalentes, normalmente se denominan grupos “arileno” o “heteroarileno” (por ejemplo, furileno, piridileno, etc.)

Un grupo que puede ser el mismo o diferente se denomina algo “independientemente”. Se contempla la sustitución de los grupos orgánicos de los compuestos de la presente invención. Como un medio de simplificar el análisis y la citación de cierta terminología usada en esta 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 tan sustituidas. Así, cuando el término “grupo” se usa para describir un sustituyente químico, el material químico descrito incluye el grupo no sustituido y ese grupo con átomos de O, N, Si o S, por ejemplo, en la cadena (como en un grupo alcoxi) así como grupos carbonilo u otra sustitución convencional. Cuando el término “resto” se usa para describir un compuesto químico o sustituyente, solo incluye un material químico no sustituido. Por ejemplo, la expresión “grupo alquilo” incluye no solo sustituyentes alquilo hidrocarbonados saturados puros de cadena abierta, tales como metilo, etilo, propilo, t-butilo y similares, sino también sustituyentes alquilo que llevan sustituyentes adicionales conocidos en la técnica, tales como hidroxi, alcoxi, alquilsulfonilo, átomos de halógeno, ciano, nitro, amino, carboxilo, etc. Así, “grupo alquilo” incluye grupos éter, haloalquilos, nitroalquilos, carboxialquilos, hidroxialquilos, sulfoalquilos, etc. Por otro lado, la expresión “resto alquilo” se limita a la inclusión de solo sustituyentes alquilo hidrocarbonados saturados de cadena abierta puros, tales como metilo, etilo, propilo, t-butilo y similares. Como se usa en la presente memoria, el término “grupo” es una enumeración tanto del resto particular como de la clase más amplia de estructuras sustituidas y no sustituidas que incluye el resto.

El término “fenol polihídrico” como se usa en la presente memoria se refiere ampliamente a cualquier compuesto que tenga uno o más grupos arilo o heteroarilo (más típicamente uno o más grupos fenileno) y al menos dos grupos hidroxilo unidos a un anillo arilo o heteroarilo igual o diferente. Así, por ejemplo, tanto la hidroquinona como el 4,4'-bifenol se consideran fenoles polihídricos. Como se usa en la presente memoria, los fenoles polihídricos típicamente tienen seis átomos de carbono en un anillo arilo, aunque se contempla que se pueden usar grupos arilo o heteroarilo que tengan anillos de otros tamaños.

El término “difeno” como se usa en la presente memoria se refiere a un compuesto de fenol polihídrico que incluye dos grupos arilo o heteroarilo (más típicamente dos grupos fenileno) que tienen cada uno un grupo hidroxilo unido al anillo arilo o heteroarilo. Así, por ejemplo, la hidraquinona no se considera un difeno.

El término “fenileno”, como se usa en la presente memoria, 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 (incluidos, por ejemplo, átomos de hidrógeno, halógenos, grupos hidrocarbonados, átomos de oxígeno, grupos hidroxilo, etc.). Así, por ejemplo, los siguientes grupos arilo son cada uno anillos de fenileno: $-C_6H_4-$, $-C_6H_3(CH_3)-$ y $C_6H(CH_3)_2Cl-$. Además, por ejemplo, cada uno de los anillos de arilo de un grupo naftaleno son anillos de fenileno.

El término “sustancialmente exenta” de un compuesto móvil o unido particular significa que el material o la composición enumerados contienen menos de 1000 partes por millón (ppm) del compuesto móvil o unido enumerado. El término “esencialmente exento” de un compuesto móvil o unido particular significa que el material o la composición enumerados contienen menos de 100 partes por millón (ppm) del compuesto unido o móvil enumerado. El término

“esencialmente completamente exento” de un compuesto móvil o unido particular significa que el material o la composición enumerados contienen menos de 5 partes por millón (ppm) del compuesto móvil o unido enumerado. El término “completamente exento” de un compuesto móvil o unido particular significa que el material o la composición enumerados contienen menos de 20 partes por billón (ppb) del compuesto unido o móvil mencionado. Si las expresiones mencionadas anteriormente se usan sin el término “móvil” o “unido” (por ejemplo, “sustancialmente exento de BPA”), entonces el material o la composición enumerados contienen menos de la cantidad mencionada anteriormente del compuesto, ya sea que el compuesto sea móvil o unido.

El término “móvil” significa que el compuesto se puede extraer del revestimiento curado cuando un revestimiento (típicamente $\sim 1 \text{ mg/cm}^2$) se expone a un medio de prueba para un conjunto definido de condiciones, según el uso final. Un ejemplo de estas condiciones de prueba es la exposición del revestimiento curado a acetonitrilo de grado HPLC durante 24 horas a 25 °C.

El término “unido” cuando se usa junto con una de las expresiones antes mencionadas en el contexto, por ejemplo, de un compuesto unido de un polímero u otro ingrediente de una composición de revestimiento (por ejemplo, un polímero que está sustancialmente exento de BPA unido) significa que el polímero u otro ingrediente contienen menos de la cantidad mencionada anteriormente de unidades estructurales derivadas del compuesto. Por ejemplo, un polímero que está sustancialmente exento de BPA unido incluye menos de 1000 ppm (o el 0,1% en peso), si las hubiera, de unidades estructurales derivadas de BPA.

Cuando las expresiones “no incluye ninguno”, “exento de” (fuera del contexto de las expresiones mencionadas anteriormente) y similares se utilizan en la presente memoria, dichas expresiones no excluyen la presencia de trazas de la estructura o del compuesto pertinentes que pueden estar presentes debido a contaminantes ambientales.

Los términos “actividad estrogénica” o “actividad agonista estrogénica” se refieren a la capacidad de un compuesto para imitar la actividad de tipo hormonal mediante la interacción con un receptor de estrógeno endógeno, típicamente un receptor de estrógeno humano endógeno.

El término “superficie de contacto con alimentos” se refiere a la superficie del sustrato de un recipiente (típicamente una superficie interior de un contenedor de comida o bebida) que está en contacto con, o está destinado a entrar en contacto con, un producto de comida o bebida. A modo de ejemplo, una superficie interior de un sustrato metálico de un contenedor para alimentos o bebidas, o una parte del mismo, es una superficie en contacto con los alimentos incluso si la superficie metálica interior está revestida con una composición de revestimiento polimérica.

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

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

El término “sobre”, cuando se usa en el contexto de un revestimiento aplicado sobre una superficie o un sustrato, incluye ambos revestimientos aplicados directa o indirectamente a la superficie o al sustrato. Así, por ejemplo, un revestimiento aplicado a una capa de imprimación que recubre un sustrato constituye un revestimiento aplicado sobre el sustrato.

A menos que se indique lo contrario, el término “polímero” incluye tanto homopolímeros como copolímeros (por ejemplo, polímeros de dos o más monómeros diferentes). 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” incluye tanto homopolímeros como copolímeros (por ejemplo, copolímeros de poliéter-éster).

Los términos “comprende” y variaciones del mismo no tienen un significado limitante cuando estos términos aparecen en la descripción y en las reivindicaciones.

Los términos “preferido” y “preferiblemente” se refieren a realizaciones de la invención que pueden proporcionar ciertos beneficios, bajo ciertas circunstancias. Sin embargo, también se pueden preferir otras realizaciones, en las mismas circunstancias o en otras. Además, la enumeración de una o más realizaciones preferidas no implica que otras realizaciones no sean útiles, y no excluye otras realizaciones del alcance de la invención.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición de revestimiento que incluye un polímero, más preferiblemente un polímero aglutinante e incluso más preferiblemente un polímero aglutinante de poliéter. Aunque la exposición que sigue se centra principalmente en los usos finales del revestimiento, se contempla que el polímero de la presente invención, así como los productos intermedios del mismo, pueden tener utilidad en otros diversos usos finales tales como, por ejemplo, en adhesivos o materiales compuestos.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención incluyen preferiblemente al menos una cantidad formadora de película del polímero descrito en la presente memoria. Además del polímero, la composición de revestimiento también puede incluir uno o más ingredientes adicionales tales como, por ejemplo, un reticulante, un

vehículo líquido y cualquier otro aditivo opcional adecuado. Aunque puede usarse cualquier mecanismo de curado adecuado, se prefieren las composiciones de revestimiento termoendurecibles. Además, aunque actualmente se prefieren las composiciones de revestimiento que incluyen un vehículo líquido, se contempla que el polímero de la presente invención pueda tener utilidad en técnicas de aplicación de revestimientos sólidos tales como, por ejemplo, revestimiento en polvo.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden tener utilidad en diversos usos finales, incluidos los usos finales de revestimiento de envases. Otros usos finales de revestimientos pueden incluir revestimientos industriales, revestimientos marinos (por ejemplo, para cascos de barcos), tanques de almacenamiento (por ejemplo, metal u hormigón), revestimientos arquitectónicos (por ejemplo, en cubiertas, tejados de metal, techos, puertas de garaje, etc.), herramientas y equipos de jardinería, juguetes, revestimientos para automóviles, revestimientos para muebles de metal, revestimientos para bobinas para electrodomésticos, revestimientos para suelos y similares.

Las composiciones de revestimiento preferidas de la presente invención presentan una combinación superior de atributos de revestimiento tales como buena flexibilidad, buena adhesión al sustrato, buena resistencia química y protección contra la corrosión, buenas propiedades de fabricación y una apariencia de revestimiento lisa y regular exenta de burbujas y otros defectos relacionados con la aplicación.

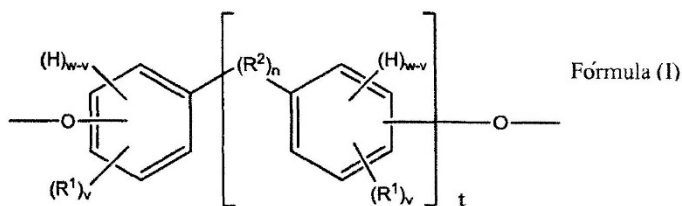
En realizaciones preferidas, la composición de revestimiento es adecuada para su uso como revestimiento de envases adherente y, más preferiblemente, como revestimiento adherente en una superficie interior y/o exterior de un contenedor para alimentos o bebidas. Por tanto, en realizaciones preferidas, la composición de revestimiento es adecuada para su uso como revestimiento de contacto con alimentos. También se contempla que la composición de revestimiento puede tener utilidad en envases cosméticos o en usos finales de revestimientos de envases médicos y como revestimiento de contacto con el fármaco en particular (por ejemplo, como revestimiento interior de un inhalador de dosis medida, comúnmente denominado "contenedor MDI", por sus siglas en inglés). También se contempla que la composición de revestimiento pueda tener utilidad en aplicaciones de revestimiento en las que el sustrato revestido entrará en contacto con fluidos corporales, por ejemplo, como revestimiento interior de un vial de sangre.

Los ingredientes usados para fabricar el polímero de la presente invención están preferiblemente exentos de fenoles dihidricos, o los diepóxidos correspondientes (por ejemplo, diglicidil éteres), que presentan una actividad agonista estrogénica en el ensayo MCF-7 (analizado más adelante en la presente memoria) mayor o igual que la presentada por el 4,4'-(propano-2,2-diil)difenol en el ensayo. Más preferiblemente, los ingredientes mencionados anteriormente están exentos de fenoles dihidricos, o los diepóxidos correspondientes, que presentan una actividad agonista estrogénica en el ensayo de MCF-7 mayor o igual que la del bisfenol S. Incluso más preferiblemente, los ingredientes mencionados están exentos de fenoles dihidricos, o los diepóxidos correspondientes, que presentan una actividad agonista estrogénica en el ensayo MCF-7 mayor que la del 4,4'-(propano-2,2-diil)bis(2,6-dibromofenol). De manera óptima, los ingredientes mencionados anteriormente están exentos de fenoles dihidricos, o los diepóxidos correspondientes, que presentan una actividad agonista estrogénica en el ensayo MCF-7 mayor que aproximadamente la del ácido 2,2-bis(4-hidroxifenil)propanoico. Lo mismo es preferiblemente cierto para cualquier otro ingrediente de una composición de revestimiento, incluido el polímero.

Si bien no se pretende ceñirse a ninguna teoría, se cree que es menos probable que un fenol dihidrico presente una actividad agonista estrogénica apreciable si la estructura química del compuesto es suficientemente diferente de la de los compuestos que tienen actividad estrogénica tales como dietilestilbestrol. La estructura de los compuestos fenólicos dihidricos preferidos, como se discutirá en la presente memoria, es suficientemente diferente para que los compuestos ni se unan a un receptor humano ni activen un receptor humano. Estos compuestos preferidos son, en algunos casos, al menos aproximadamente 6 o más órdenes de magnitud menos activos que el dietilestilbestrol (por ejemplo, cuando se evalúa el efecto agonista estrogénico usando un ensayo *in vitro* tal como el ensayo de proliferación celular MCF-7 analizado más adelante en la presente memoria). Sin estar ligado a ninguna teoría, se cree que tal disimilitud estructural deseable se puede introducir mediante una o más características estructurales, incluyendo cualquier combinación adecuada de las mismas. Por ejemplo, se cree que se pueden usar una o más de las siguientes características estructurales para lograr tal disimilitud estructural:

- segmentos de la fórmula IB;
- peso molecular que está dispuesto en un espacio tridimensional de modo que: (i) el compuesto no encaja, o no encaja fácilmente, en el sitio activo de un receptor de estrógeno humano o (ii) la configuración estructural interfiere con la activación del receptor de estrógeno humano una vez el receptor de estrógeno humano dentro del sitio activo, y
- la presencia de grupos polares (por ejemplo, además de los dos grupos hidroxilo de un compuesto de bisfenol).

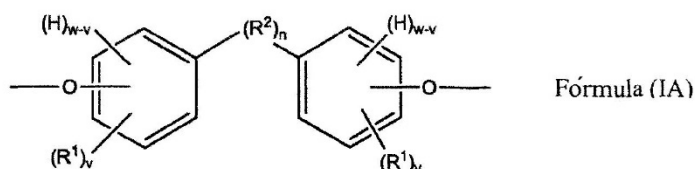
En una realización preferida, el polímero de la presente invención es un polímero de poliéter formado haciendo reaccionar: (i) un extensor (por ejemplo, un diol) con (ii) un compuesto diepóxido, en donde uno o ambos: el extensor o el compuesto diepóxido incluyen uno o más segmentos de la siguiente fórmula (I), y en donde el polímero incluye preferiblemente una pluralidad de los siguientes segmentos de la fórmula (I):



en donde:

- cada uno de los pares de átomos de oxígeno representados en la fórmula (I) está presente preferiblemente en un enlace éter o éster, más preferiblemente un enlace éter;
- 5 • “H” indica un átomo de hidrógeno, si está presente;
- cada R¹, si está presente, es preferiblemente sustancialmente no reactivo con un grupo epoxi;
- v es independientemente de 0 a 3, preferiblemente de 0 a 2;
- w es 4;
- 10 • cada uno de los grupos fenileno representados en la fórmula (I) incluye al menos un átomo de hidrógeno unido al anillo en una posición orto con relación al átomo de oxígeno (más preferiblemente 2 átomos de hidrógeno en las posiciones orto, incluso más preferiblemente átomos de hidrógeno en todas las posiciones orto y las posiciones meta);
- R², si está presente, es preferiblemente un grupo divalente;
- n es 1
- 15 • t es 1 y
- dos o más grupos R¹ y/o R² pueden unirse opcionalmente para formar uno o más grupos cíclicos.

El segmento de fórmula (I) es un segmento de la siguiente fórmula (IA):



- 20 Como se representa en la fórmula (I) anterior, el segmento incluye al menos dos grupos fenileno (ilustrados en la fórmula (IA)). El segmento de fórmula (IA) puede incluir opcionalmente uno o más grupos fenileno adicionales u otros grupos arilo o heteroarilo además de los representados. Aunque los grupos arilo que tienen un anillo aromático de seis carbonos son actualmente preferidos, se contempla que se pueda usar cualquier otro grupo arilo o heteroarilo adecuado en lugar de los grupos fenileno representados en la fórmula (I). Como se representa en la fórmula (I) anterior, los grupos sustituyentes (por ejemplo, -O-, H, R¹ y R²) de cada grupo fenileno pueden situarse en cualquier posición del anillo uno respecto de otro, aunque en ciertas realizaciones preferidas al menos un R¹ se sitúa en el anillo inmediatamente adyacente al átomo de oxígeno. En otras realizaciones en las que se usa(n) otro(s) grupo(s) arilo o heteroarileno en lugar del grupo o los grupos fenileno representados en la fórmula (I), se contempla que lo mismo sería válido para los grupos sustituyentes de dicho(s) otro(s) grupo(s) arilo o heteroarileno.

- 30 En realizaciones preferidas, cada R¹ y R², si están presentes, preferiblemente no son reactivos con un grupo oxirano a una temperatura menor que aproximadamente 200 °C.

- 35 En realizaciones actualmente preferidas, los grupos R¹ de cada grupo fenileno, si están presentes, incluyen preferiblemente al menos un átomo de carbono, más preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, e incluso más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. R¹ típicamente será un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, más típicamente 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, metilo, etilo, propilo, butilo, etc., incluidos sus isómeros), grupos alquenilo, grupos alquinilo, grupos alicíclicos, grupos arilo o combinaciones de los mismos.

En ciertas realizaciones preferidas, cada grupo fenileno representado en la fórmula (I) incluye al menos un grupo alquilo R^1 . Como se analizó anteriormente, se puede usar cualquier isómero adecuado. Así, por ejemplo, se puede usar un grupo butilo lineal o un isómero ramificado tal como un grupo isobutilo o un grupo terc-butilo. En una realización, un grupo terc-butilo (y más preferiblemente un resto terc-butilo) es un grupo R^1 preferido.

- 5 Como se mencionó anteriormente, se contempla que R^1 puede incluir uno o más grupos cíclicos. Además, R^1 puede formar un grupo cíclico o policíclico con otro u otros grupos R^1 y/o R^2 más.

R^2 está presente o ausente en el segmento de fórmula (IA) dependiendo de si n es 0 o 1. Cuando R^2 está ausente en el segmento de fórmula (IA) o (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 (IA) 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) está preferiblemente unido a al menos uno, y más preferiblemente a ambos, anillos de fenileno en una posición para (es decir, posición 1,4) con respecto al átomo de oxígeno representado en la fórmula (IA).

15 R^2 puede ser cualquier grupo divalente adecuado, incluidos, por ejemplo, grupos que contienen carbono (que opcionalmente pueden incluir heteroátomos tales como, por ejemplo, N, O, P, S, Si, un átomo de halógeno, etc.), grupos que contienen azufre (incluidos, por ejemplo, un átomo de azufre, un grupo sulfinilo $-(S(O)-)$, un grupo sulfonilo $-(SO_2)-$, etc.), 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.

20 En realizaciones preferidas del segmento de fórmula (IA), R^2 está presente y es típicamente un grupo orgánico que contiene menos de aproximadamente 15 átomos de carbono e incluso más típicamente un grupo orgánico que contiene 1 o de 4 a 15 átomos de carbono. En algunas realizaciones, R^2 incluye 8 o más átomos de carbono. R^2 será típicamente un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, más típicamente un grupo alquilo divalente saturado y lo más preferiblemente un grupo alquilo que no restrinja el movimiento de los grupos fenileno conectados en una orientación similar a la del dietilestilbestrol o dienestrol. En algunas realizaciones, R^2 puede incluir uno o más grupos cíclicos, que pueden ser aromáticos o alicíclicos y opcionalmente pueden incluir heteroátomos. Dicho grupo o grupos cíclicos más opcionales de R^2 pueden estar presentes, por ejemplo, (i) en una cadena que conecta los dos grupos fenileno representados en la fórmula (IA), (ii) en un grupo colgante unido a una cadena que conecta los dos grupos fenileno, o tanto (i) como (ii).

30 El peso atómico del grupo R^2 , si está presente, puede ser cualquier peso atómico adecuado. Sin embargo, normalmente, R^2 tiene un peso atómico de menos de aproximadamente 500 daltons, menos de aproximadamente 400 daltons, menos de 300 daltons o menos de 250 daltons.

35 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 $-C(R^7)(R^8)-$, 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 sea de manera preferible sustancialmente no reactivo con un grupo epoxi, y en donde R^7 y R^8 pueden unirse opcionalmente para formar un grupo cíclico. En algunas realizaciones, al menos uno de R^7 y R^8 es un átomo de hidrógeno y más preferiblemente ambos. En una realización preferida, R^2 es un grupo metileno divalente $-(CH_2)-$. Aunque no se pretende ceñirse a la teoría, se cree que, en general, puede ser deseable evitar el uso de un grupo R^2 en donde cada uno de R^7 y R^8 son grupos metilo $-(CH_3)$. En general, también puede ser deseable evitar el uso de un grupo R^2 en el que R^7 y R^8 se unen para formar un grupo ciclohexilo monocíclico.

45 También se cree que es generalmente deseable evitar el uso de cualquiera de las siguientes estructuras insaturadas "restringidas" (i) o (ii) como R^2 : (i) $-C(R^9)=C(R^9)-$ o (ii) $-C(=C(R^{10})_y)-C(=C(R^{10})_y)-$, en donde y es 1 o 2 y cada uno de R^9 o R^{10} es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo orgánico o un grupo monovalente. Por ejemplo, las siguientes estructuras insaturadas (i) y (ii) se evitan preferiblemente como R^2 : (i) $-C(CH_2CH_3)=C(CH_2CH_3)-$ y (ii) $-C(=CHCH_3)-C(=CHCH_3)-$.

50 Sin pretender ceñirse a ninguna teoría, se cree que un grupo R^2 de peso atómico adecuadamente bajo tal como, por ejemplo, $-CH_2-$ (14 daltons), puede ayudar a evitar la actividad estrogénica. En algunas realizaciones donde R^2 es un grupo $-C(R^7)(R^8)-$, puede ser deseable que R^2 tenga un peso atómico menor que 42 daltons o menor que 28 daltons. También se cree que un R^2 de peso atómico adecuadamente alto también puede ayudar a interferir con la capacidad de un fenol dihidrico para actuar como agonista de un receptor de estrógeno humano. En algunas realizaciones donde R^2 es un grupo $-C(R^7)(R^8)-$, puede ser deseable que R^2 tenga un peso atómico que sea mayor que aproximadamente: 125, 150, 175 o 200 daltons. A modo de ejemplo, se ha determinado que un compuesto de difenol es apreciablemente no estrogénico que: (a) no está "impedido" (por ejemplo, los grupos hidroxilo del fenol están rodeados por ortohidrógenos) y (b) tiene un grupo R^2 en forma de $-C(R^7)(R^8)-$ con un peso atómico mayor que 200 daltons.

55 Sin pretender ceñirse a la teoría, los R^2 preferidos incluyen grupos divalentes que promueven la orientación de un compuesto fenólico dihidrico en una configuración tridimensional que es suficientemente diferente del 17β -estradiol u otros compuestos (por ejemplo, dietilestilbestrol) con actividad estrogénica. Por ejemplo, aunque no se pretende

ceñirse a la teoría, se cree que la presencia de R^2 como un puente de metileno no sustituido ($-CH_2-$) puede contribuir a la reducción o eliminación de la actividad estrogénica. También se contempla que un puente de metileno sustituido individualmente que tiene un hidrógeno unido al átomo de carbono central del puente de metileno ($-C(R^7)(H)-$; véase, por ejemplo, el grupo R^2 de 4,4'-butilidenedis(2-t-butil-5-metilfenol)) también puede contribuir a este efecto beneficioso, aunque quizás en menor medida.

En algunas realizaciones, R^2 es de fórmula $-C(R^7)(R^8)-$, en donde R^2 y R^8 forman un anillo que incluye uno o más heteroátomos. En una de esas realizaciones, el anillo formado por R^7 y R^8 incluye además uno o más grupos cíclicos adicionales tales como, por ejemplo, uno o más grupos arilo cíclicos (por ejemplo, dos anillos de fenileno).

En una realización, R^2 es de fórmula $-C(R^7)(R^8)-$, en donde al menos uno de R^2 y R^8 forma un anillo con un R^1 del grupo fenileno representado. En una de esas realizaciones, cada uno de R^7 y R^8 forma tal anillo con un grupo fenileno representado de manera diferente.

En algunas realizaciones, el segmento de fórmula (I) no incluye ningún enlace éster en una cadena principal de R^2 conectando el par de grupos fenileno representados. En algunas realizaciones, el polímero de la presente invención no incluye ningún enlace éster de la cadena principal.

El átomo de oxígeno de un (o unos) anillo(s) de fenileno representado(s) en la fórmula (I) se puede situar en el anillo en cualquier posición con respecto a R^2 (o en relación con el otro anillo de fenileno si R^2 está ausente). En algunas realizaciones, el átomo de oxígeno (que es preferiblemente un oxígeno de éter) y R^2 están situados en posiciones para entre sí. En otras realizaciones, el átomo de oxígeno y R^2 pueden situarse en orto o meta entre sí.

Los segmentos de fórmula (I) pueden ser de cualquier tamaño adecuado. Normalmente, los segmentos de fórmula (I) tendrán un peso atómico menor que 1000, menor que 600 o menor que 400 daltons. Más típicamente, los segmentos de fórmula (I) tendrán un peso atómico de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 daltons.

En realizaciones preferidas, el polímero de la presente invención incluye una pluralidad de segmentos de fórmula (I), que preferiblemente están dispersos por toda la cadena principal del polímero, más preferiblemente 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), preferiblemente al menos el 30% en peso, más preferiblemente al menos el 40% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 50% en peso y óptimamente al menos el 55% en peso del polímero.

El porcentaje en peso de segmentos de fórmula (I) en el polímero de la presente invención puede estar por debajo de las cantidades mencionadas anteriormente en ciertas situaciones, e incluso puede ser sustancialmente inferior. A modo de ejemplo, la concentración de segmentos de fórmula (I) puede estar fuera de los rangos enumerados anteriormente si el polímero de la presente invención, que es preferiblemente un polímero de poliéter, incluye componentes adicionales de gran peso molecular como puede ocurrir, por ejemplo, cuando el polímero es un copolímero tal como un copolímero que contiene compuesto acrílico (por ejemplo, un copolímero acrílico-poliéter formado injertando compuesto acrílico en un polímero de poliéter de la presente invención). En tales realizaciones, el porcentaje en peso de los segmentos de fórmula (I) presentes en el polímero es preferiblemente como se describió anteriormente (por ejemplo, $\geq 10\%$ en peso, $\geq 30\%$ en peso, $\geq 40\%$ en peso, $\geq 50\%$ en peso, $\geq 55\%$ en peso), basado en el porcentaje en peso de los segmentos de fórmula (I) con respecto a la fracción de poliéter total del polímero (sin considerar el peso total de las partes que no son poliéter tales como, por ejemplo, las partes acrílicas). En general, la fracción de poliéter total del polímero puede calcularse basándose en el peso total de agentes reaccionantes de poliepóxido y polifenol polihídrico incorporados en el polímero.

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

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

Si se desea, la estructura principal del polímero puede incluir enlaces de crecimiento escalonado (p. ej., enlaces de condensación) distintos de enlaces éter (p. ej., además de, o en lugar de, los enlaces éter) tales como, por ejemplo, enlaces amido, enlaces carbonato, enlaces éster, enlaces urea, enlaces uretano, etc. Así, por ejemplo, en algunas realizaciones, la cadena principal puede incluir enlaces tanto éster como éter. En algunas realizaciones, la cadena principal del polímero no incluye ningún enlace de condensación u otros enlaces de crecimiento escalonado distintos de los enlaces éter.

El polímero de la presente invención incluye preferiblemente 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 segmentos $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ o $-CH_2-CH_2-CH(OH)-$, que derivan preferiblemente de un grupo oxirano. Dichos segmentos pueden formarse, por ejemplo, mediante la reacción de un grupo oxirano y un grupo hidroxilo (preferiblemente un grupo hidroxilo de un fenol polihídrico). En algunas realizaciones, los segmentos $CH_2-CH(OH)-CH_2-$ o $CH_2-CH_2-CH(OH)-$ están unidos a cada uno de los átomos de

oxígeno del éter de los segmentos preferidos de fórmula (I).

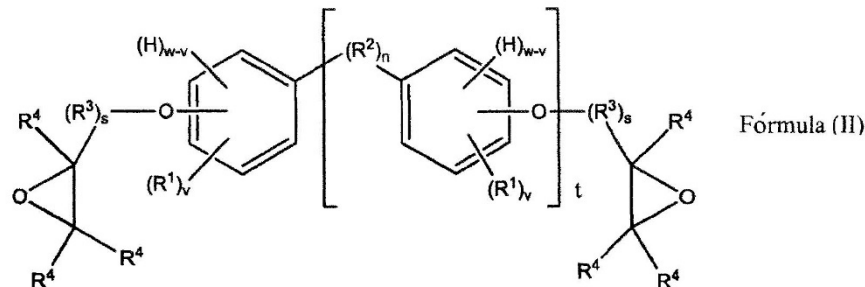
La cadena principal del polímero de la presente invención puede incluir cualquier grupo terminal adecuado, incluidos, por ejemplo, grupos epoxi y/o hidroxilo (por ejemplo, un grupo hidroxilo unido a un anillo de arilo o heteroarilo terminal).

5 En realizaciones preferidas, el polímero de la presente invención se forma usando agentes reaccionantes que incluyen al menos un compuesto poliepóxido, más típicamente al menos un compuesto diepóxido. Aunque se puede usar cualquier ingrediente adecuado para formar el polímero, en las realizaciones actualmente preferidas, el polímero se forma mediante la reacción de ingredientes que incluyen: (a) uno o más poliepóxidos, más preferiblemente uno o más diepóxidos y (b) uno o más polioles, más preferiblemente uno o más fenoles polihídricos, e incluso más preferiblemente uno o más fenoles dihidricos.

10 Si bien se contempla que los segmentos de fórmula (I) pueden incorporarse al polímero usando ingredientes distintos de un compuesto de poliepóxido, en realizaciones preferidas algunos, o todos, los segmentos de fórmula (I) se incorporan al polímero usando un compuesto poliepóxido y más preferiblemente un compuesto diepóxido. El compuesto poliepóxido puede mejorarse mediante reacción con un extensor (por ejemplo, un diol) para formar un polímero aglutinante, más preferiblemente un polímero aglutinante de poliéter, de un peso molecular adecuado usando cualquier extensor o combinaciones de extensores adecuados. Como se analizó anteriormente, los dioles (por ejemplo, fenoles polihídricos y fenoles dihidricos en particular) son extensores preferidos. Los ejemplos de otros extensores adecuados pueden incluir poliácidos (y diácidos en particular) o compuestos fenólicos que tienen tanto un grupo hidroxilo de fenol como un grupo carboxílico (por ejemplo, ácido para-hidroxibenzoico y/o ácido para-hidroxifenilacético). Las condiciones para tales reacciones se llevan a cabo generalmente usando técnicas estándar que son conocidas por un experto en la técnica o que se ejemplifican en la sección ejemplos.

Los grupos epoxi (también denominados comúnmente grupos "oxirano") del compuesto poliepóxido pueden unirse al compuesto mediante cualquier enlace adecuado, incluidos, por ejemplo, los enlaces que contienen éter o que contienen éster. Los éteres glicídicos de fenoles polihídricos y los ésteres glicídicos de fenoles polihídricos son compuestos poliepóxidos preferidos, siendo particularmente preferidos los éteres diglicídicos.

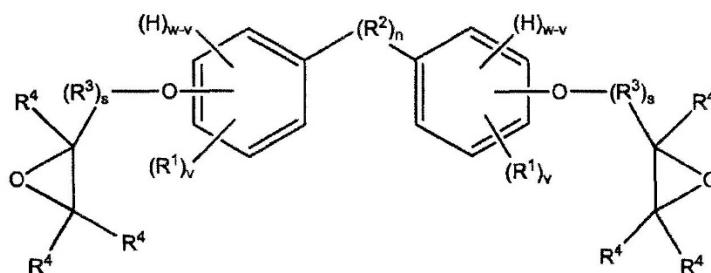
25 Un compuesto poliepóxido preferido para su uso en la incorporación de segmentos de fórmula (I) en el polímero de la presente invención se representa en la fórmula (II) a continuación:



en donde:

- R^1 , R^2 , n , t , v y w son como se describieron anteriormente para la fórmula (I);
- s es de 0 a 1, más preferiblemente 1;
- R^3 , si está presente, es un grupo divalente, más preferiblemente un grupo orgánico divalente y
- preferiblemente cada R^4 es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo hidrocarbonado que puede incluir uno o más heteroátomos; más preferiblemente cada R^4 es un átomo de hidrógeno.

35 El poliepóxido de fórmula (II) es un segmento de la siguiente fórmula (IIA):



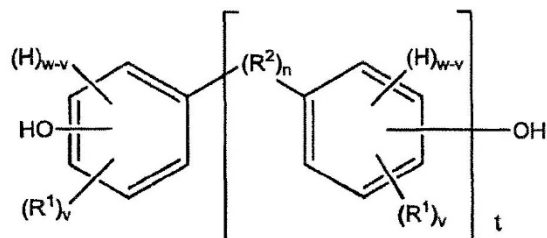
Fórmula (IIA)

R^3 es típicamente un grupo hidrocarbilo, que opcionalmente puede incluir uno o más heteroátomos. Los grupos hidrocarbilo preferidos incluyen grupos que tienen de uno a cuatro átomos de carbono, siendo los grupos metileno particularmente preferidos. En algunas realizaciones, R^3 incluye un grupo carbonilo. En una de esas realizaciones, R^3 incluye un grupo carbonilo que está unido al átomo de oxígeno representado en la fórmula (II) (por ejemplo, como en un enlace éster).

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

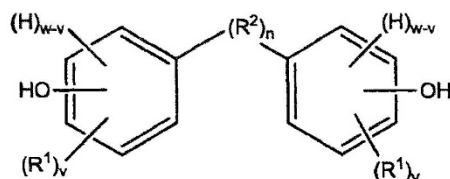
Los compuestos de poliepóxido preferidos de fórmula (II) no son mutagénicos, más preferiblemente no genotóxicos. Una prueba útil para evaluar tanto la mutagenicidad como la genotoxicidad es el ensayo *in vivo* de mamíferos conocido como ensayo de electroforesis en gel de celda única alcalina *in vivo* (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, págs. 315-339. Un resultado negativo de la prueba en el ensayo Cometa indica que un compuesto no es genotóxico y, por lo tanto, no mutagénico, aunque una prueba positiva no indica definitivamente lo contrario y en tales casos se puede utilizar una prueba más definitiva (p. ej., un estudio de alimentación de ratas durante dos años).

En algunas realizaciones, el compuesto poliepóxido de fórmula (II) se forma mediante epoxidación de un compuesto de fenol dihídrico (por ejemplo, mediante una reacción usando epíclorhidrina o cualquier otro material adecuado). Dicho compuesto de fenol dihídrico se representa en la siguiente fórmula (III), en donde R^1 , R^2 , n , t , v y w son como en la fórmula (I):



Fórmula (III)

El compuesto de fórmula (III) tiene la siguiente fórmula (IIIA):



Fórmula (IIIA)

Los compuestos preferidos de fórmula (III) no presentan una actividad estrogénica apreciable. Los compuestos apreciablemente no estrogénicos preferidos presentan un grado de actividad agonista de estrógenos, en un ensayo *in vitro* de receptor de estrógeno humano, que es preferiblemente menor que el presentado por el 4,4'-(propano-2,2-diil) difenol en el ensayo, incluso más preferiblemente menor que el presentado por bisfenol S en el ensayo, incluso más preferiblemente menos que el presentado por el 4,4'-(propano-2,2-diil)bis(2,6-dibromofenol) en el ensayo y óptimamente menos que el presentado por el ácido 2,2-bis(4-hidroxifenil)propanoico en el ensayo.

El ensayo MCF-7 es una prueba útil para evaluar si un compuesto de fenol polihídrico es apreciablemente no estrogénico. En el ensayo MCF-7 se utilizan células MCF-7, clon WS8, para medir si una sustancia induce la proliferación celular a través de vías mediadas por el receptor de estrógeno (ER) y en qué medida. El método se describe en "Test method nomination: MCF-7 cell proliferation assay of estrogenic activity" presentado para su validación por CertiChem, Inc. al Centro de Interagencias del Programa Nacional de Toxicología para la Evaluación de Métodos Toxicológicos Alternativos (NICEATM) el 19 de enero de 2006 (disponible en línea en

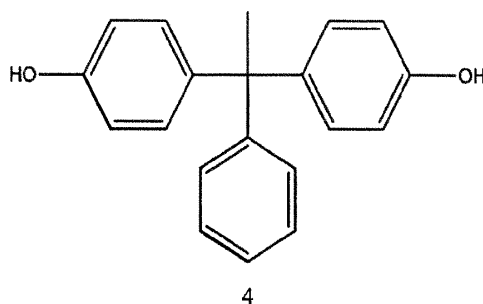
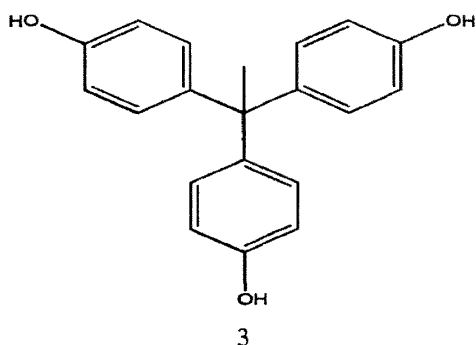
<http://iccvam.niehs.nih.gov/methods/endocrine/endodocs/SubmDoc.pdf>).

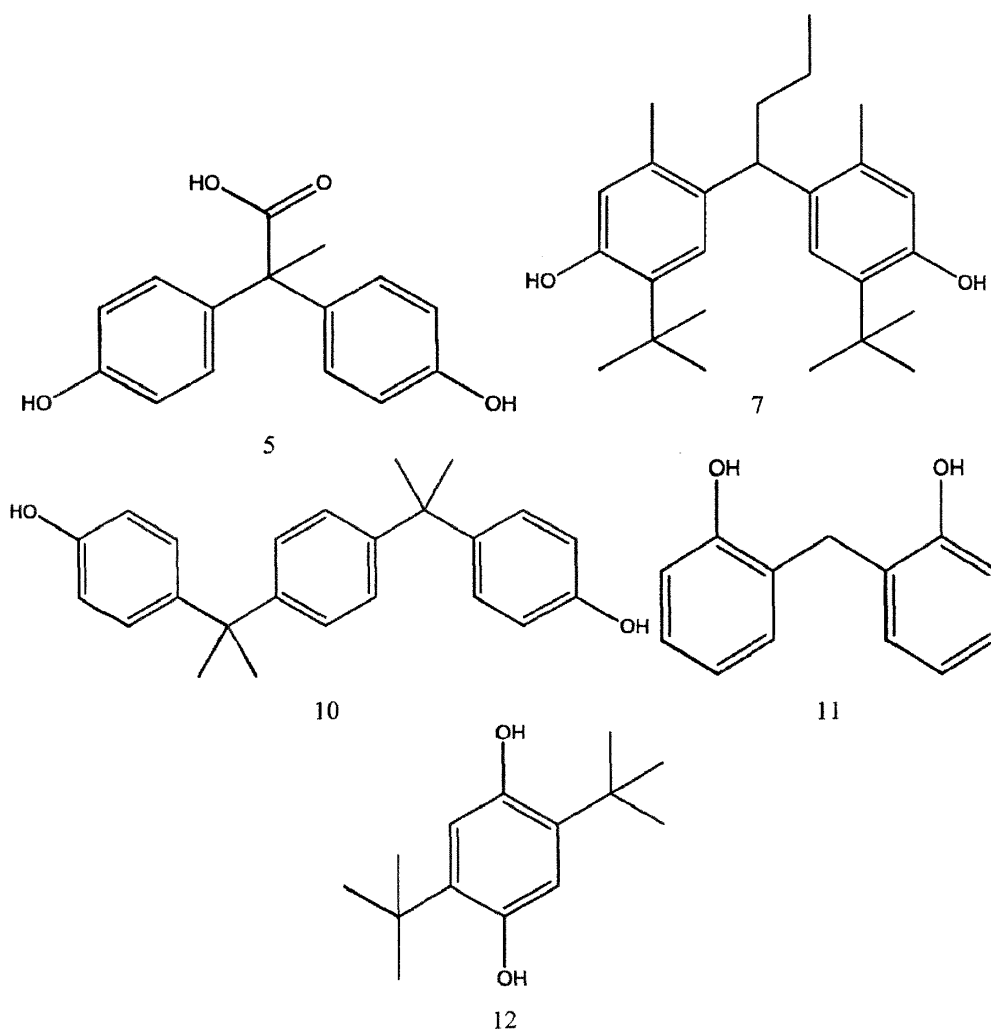
A continuación se proporciona un breve resumen del método del ensayo MCF-7 mencionado anteriormente. Las células MCF-7, clon WS8, se mantienen a 37 °C en RMPI (o medio Roswell Park Memorial Institute) que contiene rojo fenol (por ejemplo, número de catálogo GIBCO 11875119) y se complementan con los aditivos indicados para cultivo de rutina. Se hace crecer una alícuota de células mantenidas a 37 °C durante 2 días en un medio sin fenol que contiene un 5% de suero fetal bovino despojado de carbón en un matraz de cultivo de tejidos de 25 cm². Usando un dispensador robótico como una unidad epMotion 5070, las células MCF-7 se siembran luego a 400 células por pocillo en 0,2 ml de medio de cultivo sin hormonas en placas Corning de 96 pocillos. Las células se adaptan durante 3 días en el medio de cultivo sin hormonas antes de añadir el producto químico que se va a ensayar para determinar la actividad estrogénica. El medio que contiene la sustancia problema se sustituye diariamente durante 6 días. Al final de la exposición de 7 días a la sustancia problema, se retira el medio, los pocillos se lavan una vez con 0,2 ml de HBSS (solución salina equilibrada de Hanks) y luego se ensayan para cuantificar las cantidades de ADN por pocillo utilizando una modificación en microplaca del ensayo de difenilamina de Burton (DPA), que se utiliza para calcular el nivel de proliferación celular.

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) menor que aproximadamente -2,0, más preferiblemente un EPR de -3 o menos, e incluso más preferiblemente un EPR de -4 o menos. El EPR es la relación entre la CE50 de la sustancia problema y la CE50 de la sustancia de control 17-beta estradiol multiplicada por 100, donde CE50 es la "concentración efectiva del 50%" o la mitad de la concentración de estimulación máxima para la proliferación celular medida como ADN total en el ensayo MCF-7.

A continuación, se proporciona una tabla que incluye algunos compuestos polihídricos preferidos ejemplares de fórmula (III) y sus valores de EPR logarítmicos esperados o medidos en el ensayo MCF-7. Las estructuras de algunos de los compuestos incluidos en la tabla se proporcionan a continuación de la tabla, con el número enumerado debajo de cada estructura correspondiente a la enumerada en la tabla.

Compuesto polihídrico de fórmula (III)	Estructura	Compuesto de referencia	Log EPR
		17β-estradiol	2,00
		dietilestilbestrol	aprox. 2
		dienestrol	aprox. 2
		Genisteína	-2
Bisfenol S (no preferido)			-2
Bisfenol F (no preferido)			-2
4,4'-(propano-2,2-diil)bis(2,6-dibromofenol)	16		-3
4,4',4''-(etano-1,1,1-triil)trifenol	3		-3
4,4'-(1-feniletano-1,1-diil)difenol	4		-3
ácido 2,2-bis(4-hidroxifenil)propanoico	5		menos de -4
4,4'-butilidenbis(2-t-butil-5-metilfenol)	7		menos de -4
4,4'-(1,4-fenilenbis(propano-2,2-diil)) difenol	10		menos de -4
2,2'-metilenbis(fenol)	11		menos de -4
2,5-di-t-butilhidroquinona	12		menos de -4



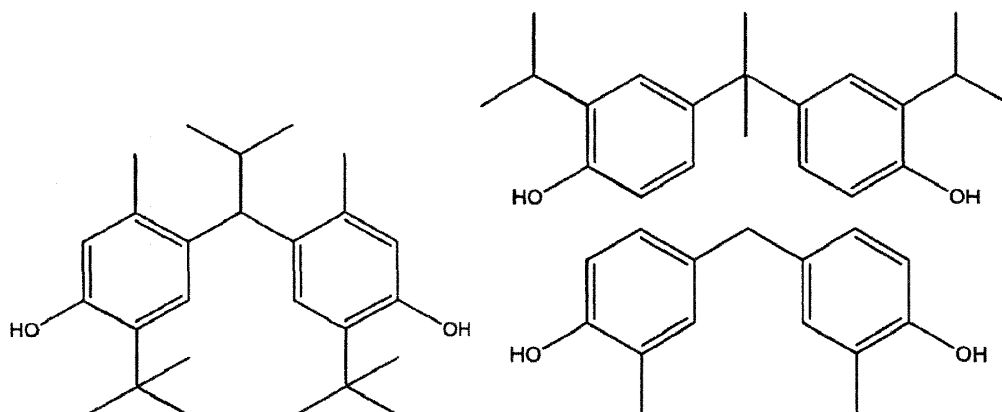


- Los compuestos que no tienen una actividad estrogénica apreciable pueden ser beneficiosos en el caso de que cualquier compuesto residual sin reaccionar pueda estar presente en una composición de revestimiento curada. Si bien el balance de los datos científicos no indica que la presencia en revestimientos curados de cantidades muy pequeñas de compuestos residuales que tienen actividad estrogénica en un ensayo *in vitro* de células recombinantes plantea un problema para la salud humana, no obstante, el uso de compuestos que no tienen actividad estrogénica apreciable en dicho ensayo puede ser deseable desde el punto de vista de la percepción pública. Por tanto, en realizaciones preferidas, el polímero de la presente invención se forma preferiblemente usando compuestos fenólicos polihídricos que no presentan una actividad estrogénica apreciable en el ensayo MCF-7.

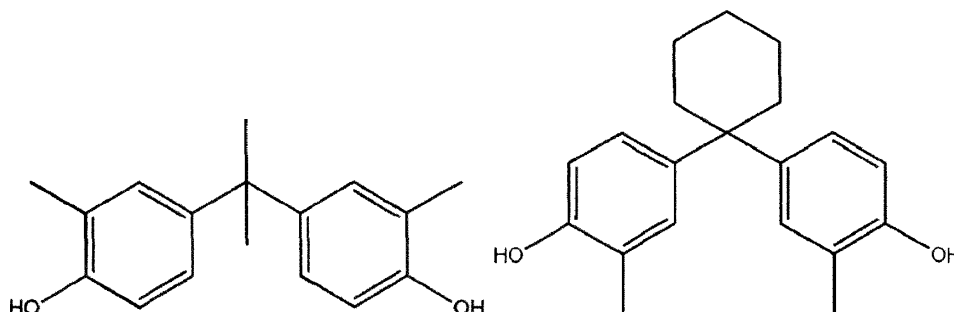
Se cree que la inhibición/eliminación de la actividad estrogénica puede atribuirse a uno o más de los siguientes: (a) el compuesto que tiene un peso molecular dispuesto debido a la presencia de dicho o dichos grupos sustituyentes, (b) la presencia de grupos polares y/o (c) grupos hidroxilo en orto con respecto a R^2 .

- Se cree que el peso molecular puede ser una característica estructural pertinente para determinar si un fenol polihídrico es apreciablemente no estrogénico. Por ejemplo, aunque no se pretende ceñirse a ninguna teoría, se cree que si está presente una cantidad suficiente de peso molecular relativamente "densamente" empaquetado en un fenol polihídrico, puede evitar que el compuesto pueda encajar en el sitio activo de un receptor de estrógeno. En algunas realizaciones, puede ser beneficioso formar un polímero de poliéter a partir de uno o más fenoles polihídricos que incluya al menos el siguiente número de átomos de carbono: 20, 21, 22, 23, 24, 25 o 26 átomos de carbono. En una de tales realizaciones, se usa un fenol polihídrico de fórmula (III) para preparar el polímero de poliéter, donde (a) v es independientemente de 0 a 3 y (b) R^2 es de fórmula $-C(R^7)(R^8)-$ e incluye al menos 8, al menos 10, al menos 12 o al menos 14 átomos de carbono (o de lo contrario tiene un R^2 de peso atómico suficientemente alto para evitar que el compuesto encaje en el sitio activo).
- La presencia de uno o más grupos polares en los compuestos fenólicos polihídricos de fórmula (III) puede ser beneficiosa en ciertas realizaciones, particularmente para ciertas realizaciones de fórmula (IIIA). Los grupos polares pueden estar situados en cualquier ubicación adecuada de los compuestos de fórmula (III), incluso en R^1 o R^2 . Los grupos polares adecuados pueden incluir cetona, carboxilo, carbonato, hidroxilo, fosfato, sulfóxido y similares, cualquier otro grupo polar descrito en la presente memoria y combinaciones de los mismos.

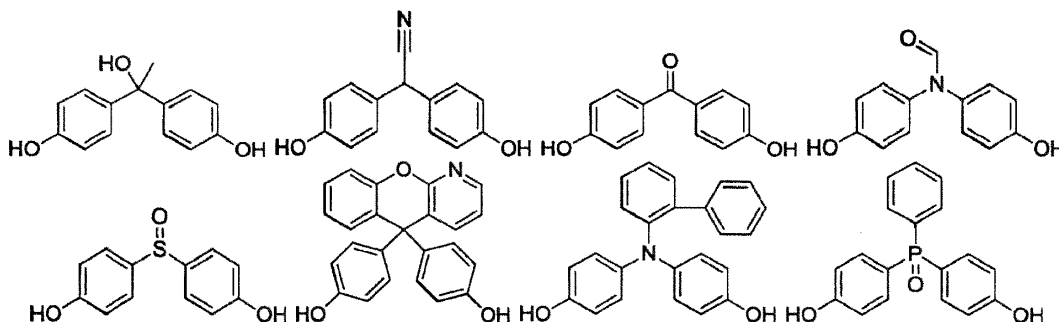
Los siguientes compuestos de fórmula (III) también pueden usarse en ciertas realizaciones si se desea.



Los siguientes compuestos no se prefieren actualmente, pero se pueden usar en ciertas realizaciones, si se desea,



- 5 A continuación, se proporcionan compuestos de difenol adicionales que pueden tener utilidad en la producción del polímero de la presente invención. Se cree que tales compuestos son apreciablemente no estrogénicos por una o más de las razones descritas previamente en la presente memoria.



- 10 Los compuestos fenólicos dihidricos de fórmula (III) se pueden convertir en un diepóxido usando cualquier procedimiento y materiales adecuados. Actualmente se prefiere el uso de epiclorhidrina en el procedimiento de epoxidación.

El término "fenol dihidrico mejorado" se usa en lo sucesivo para referirse a un fenol polihídrico capaz de participar en una reacción con el poliepóxido de fórmula (II) para construir peso molecular y preferiblemente formar un polímero. Puede usarse cualquier fenol polihídrico mejorado adecuado para formar un polímero de la presente invención. Sin embargo, no se prefiere el uso de bisfenol A. Los fenoles dihidricos mejorados preferidos están exentos de bisfenol A y preferiblemente no muestran una actividad estrogénica apreciable.

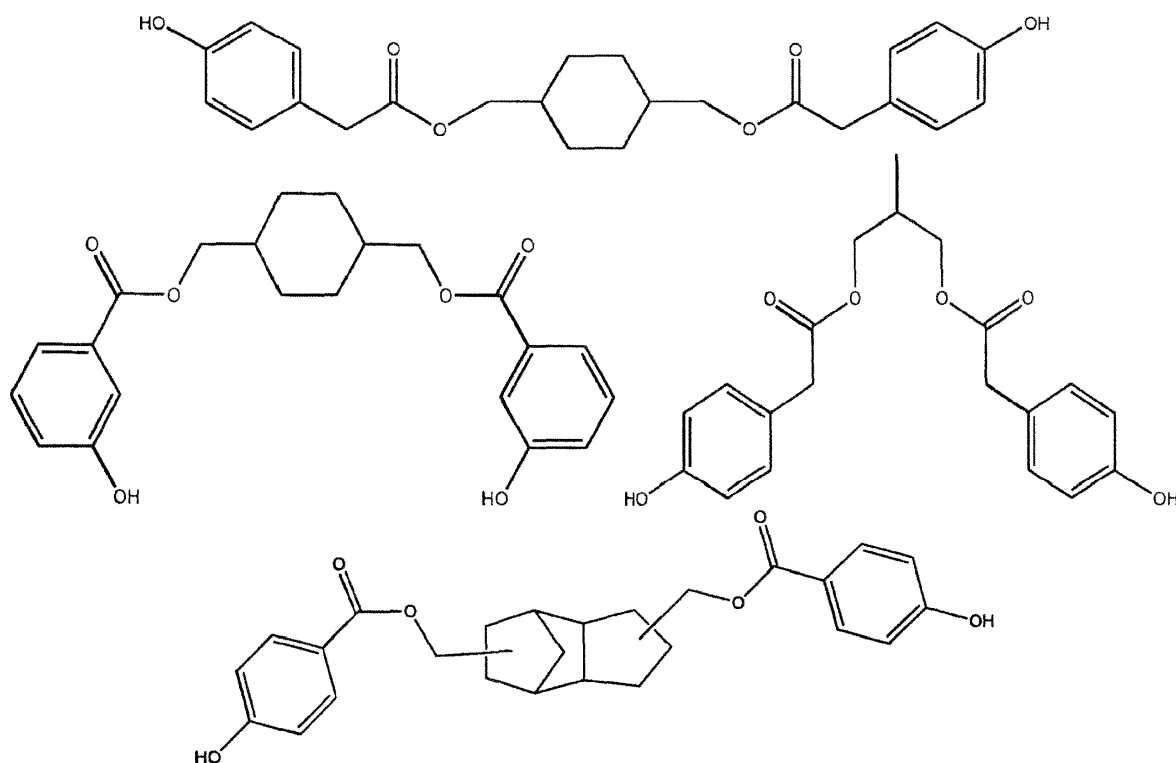
- 20 Ejemplos de fenoles dihidricos mejorados adecuados para su uso en la formación del polímero de poliéter incluyen cualquiera de los compuestos de fórmula (III), siendo los compuestos de fórmula (III) en los que el grupo hidroxilo no está impedido por grupos R adyacentes, siendo generalmente preferidos por motivos de eficiencia de reacción. Algunos ejemplos específicos de fenoles dihidricos mejorados adecuados incluyen hidroquinona, catecol, p-terc-butil catecol, resorcinol, variantes sustituidas de los mismos (por ejemplo, catecoles sustituidos tales como 3-metilcatecol, 4-metilcatecol, 4-terc-butilcatecol y similares; hidroquinonas sustituidas tales como metilhidroquinona, 2,5-dimetilhidroquinona, trimetilhidroquinona, tetrametilhidroquinona, etilhidroquinona, 2,5-dietilhidroquinona, trietilhidroquinona, tetraetilhidroquinona, terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butilhidroquinona y similares; y resorcinolos sustituidos tales como 2-metilresorcinol, 4-metilresorcinol, 2,5-dimetilresorcinol, 4-etilresorcinol, 4-butilresorcinol, 4,6-di-terc-butilresorcinol, 2,4,6-tri-terc-butilresorcinol y similares) o una mezcla de los mismos. La

hidroquinona es un compuesto actualmente preferido.

En algunas realizaciones, el fenol dihidrico mejorado es un compuesto de fórmula III e incluye un grupo R^2 que tiene 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, triclodecano, biciclo[4.4.0]decano o isosorbida o una combinación de los mismos). En algunas realizaciones, R^2 del fenol dihidrico mejorado incluye uno o más enlaces éster. Por ejemplo, en algunas realizaciones, R^2 es un segmento $-R^6_w-Z-R^5-Z-R^6_w-$, donde: R^5 es un grupo orgánico divalente; cada R^6 , si está presente, es independientemente un grupo orgánico divalente; cada Z es independientemente un enlace éster que puede ser de cualquier direccionalidad (por ejemplo, $-C(O)-O-$ u $-O-C(O)-$; y cada w es independientemente 0 o 1. En una de tales realizaciones, R^5 incluye al 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). En una realización, R^2 es $-R^6_w-C(O)-O-R^5-O-C(O)-R^6_w-$. Se proporciona un análisis adicional de segmentos adecuados que contienen enlaces éster y materiales para incorporar tales segmentos en el polímero de la invención en la solicitud publicada número EE.UU. 2007/0087146 por Evans et. al. y la solicitud internacional publicada núm., WO 2011/130671 por Niederst et al.

A modo de ejemplo, un fenol dihidrico mejorado que tiene un R^2 que contiene un grupo cíclico se puede formar haciendo reaccionar: (a) una cantidad adecuada (por ejemplo, aproximadamente 2 moles) de un compuesto A que tiene un grupo hidroxilo del fenol y un ácido carboxílico u otro grupo de hidrógeno activo con (b) una cantidad adecuada (por ejemplo, aproximadamente 1 mol) de un compuesto B difuncional o superior que tiene uno o más grupos 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-hidroxifenilacético, ácido 3-hidroxibenzoico, ácido 4-hidroxibenzoico y derivados o mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos B preferidos incluyen dioles que contienen ciclos tales como ciclohexanodimetanol (CHDM); triclodecanodimetanol (TCDM); 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol; un azúcar anhidro policíclico tal como isosorbida, isomanida o isoidida; 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, una reacción de Diels-Alder (usando, por ejemplo, ciclopentadieno como agente reaccionante) podría usarse para incorporar un grupo bicíclico insaturado tal como un grupo norborneno en el compuesto B, en cuyo caso el compuesto B en su forma sin reaccionar necesitaría incluir al menos un doble enlace carbono-carbono no aromático para participar en la reacción de Diels-Alder. Para un análisis adicional de materiales y técnicas adecuados relacionados con tales reacciones de Diels-Alder, véase, por ejemplo, las Solicitudes Internacionales Publicadas números WO 2010/118356 por Skillman et al. y WO 2010/118349 por Hayes et al.

Algunos ejemplos de compuestos fenólicos dihidricos mejorados que contienen grupos cíclicos y enlaces éster se proporcionan a continuación. Estos compuestos se analizan con mayor detalle en la Solicitud Internacional Publicada número WO 2011/130671 por Niederst et al. referida anteriormente.



También se contempla que el polímero de la presente invención se puede formar mediante la reacción de los

ingredientes que incluyen el compuesto de fenol dihidrico de fórmula (III) y un diepóxido distinto del de fórmula (II). Ejemplos de tales compuestos incluyen compuestos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol diglicidil éter (CHDMDGE), neopentilglicol diglicidil éter, 2-metil-1,3-propanodiol diglicidil éter, tricloodecanodimetanol diglicidil éter, diepóxidos de tetrametilciclobutanodiol (p. ej. el diglicidil éter de 1,3-dihidroxi-2,2,4,4-tetrametilciclobutano), diepóxidos alternativos del mismo (por ejemplo, diepóxidos distintos de los diglicidil éteres) y combinaciones de los mismos. Sin pretender ceñirse a ninguna teoría, algunos de tales diepóxidos alifáticos (p. ej., CHDMDGE y neopentilglicol diglicidil éter) que tienden a producir polímeros con valores de Tg más bajos pueden no ser adecuados para ciertas aplicaciones de revestimiento de envases interiores en las que un polímero de Tg relativamente alto es deseable para fines de resistencia a la corrosión, aunque pueden ser adecuados para aplicaciones de revestimiento de envases exterior u otros usos finales.

Si se desea, se pueden incluir uno o más comonómeros y/o cooligómeros en los agentes reaccionantes usados para generar el polímero de la presente invención. 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 cooligómeros se pueden incluir en una mezcla de reacción inicial de poliepóxido y fenol polihídrico y/o se pueden hacer reaccionar posteriormente con el poliéter oligómero o polímero resultante. En realizaciones actualmente preferidas, no se utiliza un comonómero y/o cooligómero para producir un polímero de poliéter de la presente invención.

Los polímeros preferidos de la presente invención se pueden preparar en diversos pesos moleculares. Los polímeros de poliéter preferidos de la presente invención tienen un peso molecular promedio numérico (Mn) de al menos 2000, más preferiblemente al menos 3000 e incluso más preferiblemente al menos 4000. El peso molecular del polímero de poliéter puede ser tan alto como sea necesario para la aplicación deseada. Normalmente, sin embargo, el Mn del polímero de poliéter, cuando se adapta para su uso en una composición de revestimiento líquida, no excederá de aproximadamente 11 000. En algunas realizaciones, el polímero de poliéter tiene un Mn de aproximadamente 5000 a aproximadamente 8000. En realizaciones en las que el polímero de la presente invención es un copolímero, como por ejemplo un copolímero poliéter-acrílico, el peso molecular del polímero total puede ser mayor que el mencionado anteriormente, aunque el peso molecular de la parte de polímero de poliéter será típicamente como se describió anteriormente. Normalmente, sin embargo, tales copolímeros tendrán un Mn menor que aproximadamente 20 000.

El polímero de la presente invención puede presentar cualquier índice de polidispersidad (PDI) adecuado. En realizaciones en las que el polímero es un polímero de poliéter destinado a ser utilizado como polímero aglutinante de un revestimiento de envases aplicado líquido (por ejemplo, un revestimiento de lata de comida o bebida), el polímero de poliéter típicamente presentará un PDI de aproximadamente 1,5 a 5, más típicamente de aproximadamente 2 a 3,5 y en algunos casos de aproximadamente 2,2 a 3 o de aproximadamente 2,4 a 2,8.

El avance del peso molecular del polímero puede potenciarse 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 que se pueden utilizar en el avance del peso molecular del material epoxídico de la presente invención incluyen aminas, hidróxidos (por ejemplo, hidróxido de potasio), sales de fosfonio y similares. Un catalizador actualmente preferido es un catalizador de fosfonio. El catalizador de fosfonio útil en la presente invención está presente preferiblemente en una cantidad suficiente para facilitar la reacción de condensación deseada.

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

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

Como se discutió anteriormente, en ciertas realizaciones preferidas, la composición de revestimiento de la presente invención es adecuada para su uso en la formación de un revestimiento de envases en contacto con alimentos. Con el fin de presentar un equilibrio adecuado de propiedades de revestimiento para su uso como revestimiento de envases en contacto con alimentos, incluida una resistencia a la corrosión adecuada cuando están en contacto prolongado con alimentos o bebidas envasados que pueden ser de naturaleza corrosiva, el polímero de la presente invención tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea ("Tg") de al menos 60 °C, más preferiblemente al menos 70 °C e incluso más preferiblemente al menos 80 °C. En realizaciones preferidas, la Tg es menor que 150 °C, más preferiblemente menor que 130 °C e incluso más preferiblemente menor que 110 °C. La Tg se puede medir mediante calorimetría diferencial de barrido ("DSC, por sus siglas en inglés") utilizando la metodología descrita en la sección métodos de prueba. En realizaciones preferidas, el polímero es un polímero de poliéter que presenta una Tg de acuerdo con los valores de Tg antes mencionados.

Sin pretender ceñirse a ninguna teoría, se cree que es importante que el polímero presente una Tg como la descrita anteriormente en aplicaciones en las que la composición de revestimiento estará en contacto con productos alimenticios o bebidas durante el procesamiento en retorta a alta temperatura (por ejemplo, a temperaturas de aproximadamente 100 °C o superiores y algunas veces acompañadas de presiones superiores a la presión atmosférica) y particularmente cuando se procesan en retorta productos alimenticios o bebidas que son de naturaleza más agresiva químicamente. Se contempla que, en algunas realizaciones, como, por ejemplo, cuando la composición

de revestimiento está destinada a usarse como barniz exterior en un contenedor de comida o bebida, la Tg del polímero puede ser menor que la descrita anteriormente (por ejemplo, tan baja como aproximadamente 30 °C) y la composición de revestimiento aún puede presentar un equilibrio adecuado de propiedades en el uso final.

- 5 Cuando se hace referencia a la Tg de un polímero en la presente memoria en el contexto de una composición de revestimiento que incluye el polímero o un artículo revestido con dicha composición de revestimiento, el valor de Tg indicado para el polímero se refiere a la Tg del polímero antes de cualquier curado de una composición de revestimiento que incluya el polímero.

- 10 Sin pretender ceñirse a ninguna teoría, se cree que la inclusión de un número suficiente de grupos arilo y/o heteroarilo (típicamente grupos fenileno) en el polímero aglutinante de la presente invención es un factor importante para lograr un rendimiento de revestimiento adecuado para revestimientos de envases en contacto con alimentos, especialmente cuando el producto para envasar es un producto alimenticio o bebida denominado "difícil de retener". El chucrut es un ejemplo de un producto difícil de retener. En realizaciones preferidas, los grupos arilo y/o heteroarilo constituyen al menos el 25% en peso, más preferiblemente al menos el 30% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 35% en peso y óptimamente al menos el 45% en peso del polímero de poliéter, basado en el peso total de grupos arilo y heteroarilo en el polímero con respecto al peso del polímero de poliéter. La concentración superior de grupos arilo/heteroarilo no está particularmente limitada, pero preferiblemente la cantidad de tales grupos se configura de manera que la Tg del polímero de poliéter esté dentro de los intervalos de Tg analizados previamente. La cantidad total de grupos arilo y/o heteroarilo en el polímero de poliéter constituirá típicamente menos de aproximadamente el 80% en peso, más preferiblemente menos del 75% en peso, incluso más preferiblemente menos de aproximadamente el 70% en peso y óptimamente 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 en las que 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(s) parte(s) de polímero de poliéter del copolímero será generalmente como se describió anteriormente, aunque la fracción en peso respecto al peso total del copolímero puede ser menor.

- 30 Los grupos arilo o heteroarilo preferidos incluyen menos de 20 átomos de carbono, más preferiblemente menos de 11 átomos de carbono e incluso más preferiblemente menos de 8 átomos de carbono. Los grupos arilo o heteroarilo tienen preferiblemente al menos 4 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 5 átomos de carbono e incluso más preferiblemente 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 enumeradas anteriormente.

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

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

- 45 Se espera que un polímero de poliéter de la presente invención pueda sustituirse por cualquier polímero epoxídico convencional presente en una composición de revestimiento de envases conocida en la técnica. Así, por ejemplo, el polímero de poliéter de la presente invención puede sustituirse, por ejemplo, por un polímero que contiene BPA/BADGE de un sistema de revestimiento de látex epoxi/acrílico, por un polímero que contiene BPA/BADGE de un sistema de revestimiento epoxídico a base de disolvente, etc. La cantidad de polímero aglutinante de la presente invención incluida en las composiciones de revestimiento puede variar ampliamente dependiendo de diversas consideraciones tales como, por ejemplo, el método de aplicación, la presencia de otros materiales formadores de película, si la composición de revestimiento es un sistema a base de agua o de disolvente, etc. Para las composiciones de revestimiento de base líquida, sin embargo, el polímero aglutinante de la presente invención constituirá típicamente al menos el 10% en peso, más típicamente al menos el 30% en peso e incluso más típicamente al menos el 50% en peso de la composición de revestimiento, basado en el peso total de sólidos de resina en la composición de revestimiento. Para tales composiciones de revestimiento de base líquida, el polímero aglutinante constituirá típicamente menos de aproximadamente el 90% en peso, más típicamente menos de aproximadamente el 80% en peso e incluso más típicamente menos de aproximadamente el 70% en peso de la composición de revestimiento, basado en el peso total de los sólidos de resina en la composición de revestimiento.

- 60 En una realización, la composición de revestimiento es una composición a base de disolvente orgánico que tiene preferiblemente al menos el 20% en peso de componentes no volátiles ("sólidos") y más preferiblemente al menos el 25% en peso de componentes no volátiles. Tales composiciones a base de disolventes orgánicos preferiblemente no tienen más del 40% en peso de componentes no volátiles y más preferiblemente no más del 25% en peso de

componentes no volátiles. Para esta realización, los componentes no volátiles formadores de película incluyen preferiblemente al menos el 50% en peso del polímero de la presente invención, más preferiblemente al menos el 55% en peso del polímero e incluso más preferiblemente al menos el 60% en peso del polímero. Para esta realización, los componentes formadores de película no volátiles incluyen preferiblemente no más del 95% en peso del polímero de la presente invención y más preferiblemente no más del 85% en peso del polímero.

En algunas realizaciones, la composición de revestimiento de la presente invención es un sistema a base de disolvente que no incluye más de una cantidad *de minimus* de agua (por ejemplo, menos del 2% en peso de agua), si la hubiera. Un ejemplo de tal composición de revestimiento es una composición de revestimiento a base de disolvente que no incluye más de una cantidad *de minimus* de agua e incluye: en base a sólidos, de aproximadamente el 30% al 99% en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 50% al 85% en peso de polímero de poliéter de la presente invención; una cantidad adecuada de reticulante (por ejemplo, un reticulante fenólico o un reticulante de anhídrido); y opcionalmente carga inorgánica (por ejemplo, TiO_2) u otros aditivos opcionales. En una de tales composiciones de revestimiento a base de disolvente de la presente invención, el polímero de poliéter es un polímero de poliéter de alto peso molecular que preferiblemente tiene un M_n de aproximadamente 7500 a aproximadamente 10 500, más preferiblemente de aproximadamente 8000 a 10 000 e incluso más preferiblemente de aproximadamente 8500 a aproximadamente 9500.

En una realización, la composición de revestimiento es una composición a base de agua que tiene preferiblemente al menos el 15% en peso de componentes no volátiles. En una realización, la composición de revestimiento es una composición a base de agua que preferiblemente no tiene más del 50% en peso de componentes no volátiles y más preferiblemente no más del 40% en peso de componentes no volátiles. Para esta realización, los componentes no volátiles incluyen preferiblemente al menos el 5% en peso del polímero de la presente invención, más preferiblemente al menos el 25% en peso del polímero, incluso más preferiblemente al menos el 30% en peso del polímero y óptimamente al menos el 40% en peso del polímero. Para esta realización, los componentes no volátiles incluyen preferiblemente no más del 70% en peso del polímero de la presente invención y más preferiblemente no más del 60% en peso del polímero.

Si se desea un sistema a base de agua, se pueden utilizar técnicas como las descritas en las Patentes números EE.UU. 3,943,187; 4,076,676; 4,247,439; 4,285,847; 4,413,015; 4,446,258; 4,963,602; 5,296,525; 5,527,840; 5,830,952; 5,922,817; 7,037,584 y 7,189,787. Los sistemas de revestimiento a base de agua de la presente invención pueden incluir opcionalmente uno o más disolventes orgánicos, que normalmente se seleccionarán para que sean miscibles en agua. El sistema de vehículo líquido de las composiciones de revestimiento a base de agua incluirá típicamente al menos el 50% en peso de agua, más típicamente al menos el 75% en peso de agua y, en algunas realizaciones, más del 90% en peso o el 95% en peso de agua. Puede usarse cualquier medio adecuado para hacer que el polímero de la presente invención sea miscible en agua. Por ejemplo, el polímero puede incluir una cantidad adecuada de grupos de sal tales como grupos de sal iónicos o catiónicos para hacer que el polímero sea miscible en agua (o grupos capaces de formar tales grupos de sal). Los grupos de ácido o base neutralizados son grupos de sal preferidos.

En algunas realizaciones, el polímero de la presente invención está unido covalentemente a uno o más materiales (por ejemplo, oligómeros o polímeros) que tienen sal o grupos formadores de sal para hacer que el polímero sea dispersable en agua. El material que contiene sal o grupo formador de sal puede ser, por ejemplo, oligómeros o polímeros que (i) se forman *in situ* antes, durante o después de la formación del polímero de la presente invención o (ii) se proporcionan como materiales preformados que se hacen reaccionar con un polímero preformado o naciente de la presente invención. La unión covalente se puede lograr a través de cualquier medio adecuado, incluyendo, por ejemplo, mediante reacciones que implican dobles enlaces carbono-carbono, abstracción de hidrógeno (por ejemplo, mediante una reacción que implica injerto mediado por peróxido de benzoílo mediante abstracción de hidrógeno como, por ejemplo, se describe en la Patente número EE.UU. 4,212,781) o la reacción de grupos funcionales reactivos complementarios tal como ocurre, por ejemplo, en reacciones de condensación. En una realización, se utiliza un compuesto de enlace para unir covalentemente el polímero de poliéter y el material que contiene sal o grupo formador de sal. En ciertas realizaciones preferidas, dicho o dichos materiales que tienen sal o grupos formadores de sal es un material acrílico, más preferiblemente un material acrílico con funcionalidad ácido o anhídrido.

En una realización, se puede formar un polímero dispersable en agua a partir de polímeros preformados (por ejemplo, (a) un polímero con función oxirano, tal como, por ejemplo, un polímero de poliéter, que preferiblemente tiene al menos un segmento de fórmula (I) y (b) un polímero con función ácido tal como, por ejemplo, un polímero acrílico con función ácido) en presencia de una amina, más preferiblemente una amina terciaria. Si se desea, se puede combinar un polímero con función ácido con una amina, más preferiblemente una amina terciaria, para neutralizarla al menos parcialmente antes de la reacción con un polímero con función oxirano que preferiblemente tiene al menos un segmento de fórmula (I).

En otra realización, se puede formar un polímero dispersable en agua a partir de un polímero con función oxirano (más preferiblemente un polímero de poliéter descrito en la presente memoria) que preferiblemente tiene al menos un segmento de fórmula (I) que se hace reaccionar con monómeros etilénicamente insaturados para formar un polímero con funciones ácido, que luego se puede neutralizar, por ejemplo, con una base tal como una amina terciaria. Así, por ejemplo, en una realización, un polímero dispersable en agua que tiene preferiblemente al menos un segmento de fórmula (I) puede formarse de acuerdo con las explicaciones de polimerización acrílica de las Patentes números

EE.UU. 4,285,847 y/o 4,212,781, que describen técnicas para injertar grupos acrílicos con función ácido (por ejemplo, mediante el uso de peróxido de benzoílo) en polímeros con función epoxi. En otra realización, la polimerización acrílica se puede lograr mediante la reacción de monómeros etilénicamente insaturados con insaturación presente en el polímero que contiene preferiblemente al menos un segmento de fórmula (I). Véase, por ejemplo, la Patente número EE.UU. 4,517,322 y/o la Solicitud de Patente Publicada número EE.UU. 2005/0196629 para obtener ejemplos de tales técnicas.

En otra realización, se puede formar un polímero dispersable en agua que tiene la estructura ELA, en donde E es una parte epoxídica del polímero formado a partir de un polímero de poliéter descrito en la presente memoria, A es una parte acrílica polimerizada del polímero y L es una parte de enlace del polímero que une covalentemente E a A. Dicho polímero se puede preparar, por ejemplo, a partir de (a) un polímero de poliéter descrito en la presente memoria que tiene preferiblemente aproximadamente dos grupos epoxi, (b) un compuesto de enlace insaturado que preferiblemente tiene (i) un doble enlace carbono-carbono, un doble enlace carbono-carbono conjugado o un triple enlace carbono-carbono y (ii) un grupo funcional capaz de reaccionar con un grupo epoxi (por ejemplo, un grupo carboxílico, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo amido, un grupo mercapto, etc.). Los compuestos de enlace preferidos incluyen 12 átomos de carbono o menos, siendo el ácido sórbico un ejemplo de dicho compuesto de enlace preferido. La parte acrílica incluye preferiblemente uno o más grupos salinos o grupos formadores de sal (por ejemplo, grupos ácidos tales como los presentes en monómeros de ácido carboxílico α , β -etilénicamente saturados). Dichos polímeros se pueden formar, por ejemplo, usando un polímero de poliéter exento de BPA y BADGE de la presente invención junto con los materiales y las técnicas descritos en la Patente número EE.UU. 5,830,952 o la publicación número EE.UU. 2010/0068433.

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

En otra realización, un polímero que contiene preferiblemente segmentos de fórmula (I) e incluye los segmentos $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}^2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$, 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.

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

Se pueden usar opcionalmente diluyentes reactivos para producir tales composiciones de revestimiento de COV bajo. El diluyente reactivo funciona preferiblemente como disolvente o reduce de otro modo la viscosidad de la mezcla de agentes reaccionantes. El uso de uno o más diluyentes reactivos como un "disolvente" elimina o reduce la necesidad de incorporar una cantidad sustancial de otros codisolventes (tales como butanol) durante el procesamiento.

Los diluyentes reactivos adecuados para su uso en la presente invención incluyen preferiblemente monómeros y oligómeros reactivos de radicales libres. Se puede usar una pequeña cantidad de diluyente reactivo que puede experimentar reacción con el polímero de la presente invención (por ejemplo, hidroximonómeros como metacrilato de 2-hidroxietilo, monómeros de amida como acrilamida y monómeros de N-metilol como N-metilolacrilamida). Los diluyentes reactivos adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos de vinilo, compuestos de acrilato, compuestos de metacrilato, acrilamidas, acrilonitrilo y similares y combinaciones de los mismos. Los compuestos vinílicos adecuados incluyen, por ejemplo, viniltolueno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, estirenos sustituidos y similares y combinaciones de los mismos. Los compuestos de acrilato adecuados incluyen acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de poli(etilenglicol), acrilato de isobornilo y combinaciones de los mismos. Los compuestos de metacrilato adecuados incluyen, por ejemplo, metacrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de poli(etilenglicol), metacrilato de poli(propilenglicol) y similares y combinaciones de los mismos. Los diluyentes reactivos preferidos incluyen estireno y acrilato de butilo. En la Patente número EE.UU. 7,037,584 se proporciona un análisis adicional de materiales y métodos adecuados relacionados con el uso de diluyentes reactivos en composiciones de revestimiento de envases de COV bajo.

Puede emplearse opcionalmente cualquier cantidad adecuada de uno o más diluyentes reactivos en la composición de revestimiento de la presente invención. Por ejemplo, se puede usar una cantidad de uno o más diluyentes reactivos suficiente para lograr el contenido de COV de las composiciones de revestimiento de COV bajo mencionadas anteriormente. En algunas realizaciones, la composición de revestimiento incluye al menos aproximadamente un 1 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 5 por ciento en peso o al menos un 10 por ciento en peso de diluyente reactivo polimerizado.

En una realización, un polímero de poliéter de la presente invención se mezcla, en cualquier orden adecuado, con un componente acrílico (por ejemplo, resina acrílica) y un diluyente reactivo. El polímero de poliéter y el componente acrílico se hacen reaccionar preferiblemente entre sí (aunque pueden usarse como una mezcla simple), antes o

después de la adición de diluyentes reactivos, para formar un copolímero de poliéter-acrilato. Preferiblemente, el poliéter-acrilato y los diluyentes reactivos se dispersan adicionalmente en agua. A continuación, el diluyente reactivo se polimeriza preferiblemente en presencia del copolímero de poliéter-acrilato para formar una composición de revestimiento que tiene el contenido bajo de COV deseado. En este contexto, el término "diluyente reactivo" se refiere a monómeros y oligómeros que son de manera preferible esencialmente no reactivos con la resina de poliéter o cualquier resto de ácido carboxílico (u otro grupo funcional) que pueda estar presente, por ejemplo, en la resina acrílica, en las condiciones de mezcla contempladas. Los diluyentes reactivos también son preferiblemente capaces de experimentar una reacción para formar un polímero, descrito como una red interpenetrante con el polímero de la presente invención o con restos insaturados que pueden estar presentes opcionalmente, por ejemplo, en una resina acrílica.

Una composición de revestimiento de la presente invención también puede incluir otros ingredientes opcionales que no afecten adversamente a la composición de revestimiento o una composición de revestimiento curada resultante de la misma. Dichos ingredientes opcionales se incluyen típicamente en una composición de revestimiento para mejorar la estética de la composición; para facilitar la fabricación, el procesamiento, la manipulación o la aplicación de la composición; o para mejorar más una propiedad funcional particular de una composición de revestimiento o una composición de revestimiento curada resultante de la misma. Por ejemplo, la composición que incluye un polímero de la presente invención puede incluir opcionalmente reticulantes, cargas, catalizadores, lubricantes, pigmentos, tensioactivos, tintes, colorantes, tóneres, compuestos coalescentes, extensores, agentes anticorrosivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, agentes dispersantes, antioxidantes, materiales eliminadores de oxígeno, promotores de adhesión, estabilizadores de luz y mezclas de los mismos, según se requiera para proporcionar las propiedades de película deseadas. Cada ingrediente opcional se incluye preferiblemente en una cantidad suficiente para cumplir su propósito previsto, pero no en una cantidad tal que afecte adversamente a una composición de revestimiento o una composición de revestimiento curada resultante de la misma.

Las composiciones preferidas están sustancialmente exentas de uno o ambos de BPA móvil o BADGE móvil y, más preferiblemente, están esencialmente exentas de estos compuestos, incluso de manera más preferible esencial y completamente exentas de estos compuestos, y de manera óptima completamente exentas de estos compuestos. La composición de revestimiento también está de manera preferible sustancialmente exenta de uno o ambos de BPA unido y BADGE unido, de manera más preferible esencialmente exenta de estos compuestos, incluso de manera más preferible esencial y completamente exenta de estos compuestos y de manera óptima completamente exenta de estos compuestos. Además, las composiciones preferidas también están sustancialmente exentas, de manera más preferible esencialmente exentas, incluso de manera más preferible esencial y completamente exentas y de manera óptima completamente exentas de uno o más de los siguientes o todos: bisfenol S, bisfenol F y el diglicidil éter de bisfenol F o bisfenol S.

Se ha descubierto que las composiciones de revestimiento que incorporan las composiciones que contienen polímeros antes mencionadas se pueden formular usando uno o más agentes de curado opcionales (por ejemplo, resinas de reticulación, a veces denominadas "reticulantes"). La elección de un reticulante particular depende típicamente del producto particular que se está formulando. Por ejemplo, algunas composiciones de revestimiento están muy coloreadas (por ejemplo, revestimientos de color dorado). Estos revestimientos pueden formularse típicamente usando reticulantes que tienden a tener un color amarillento. Por el contrario, los revestimientos blancos se formulan generalmente usando reticulantes que no amarillean o solo una pequeña cantidad de reticulante amarillento.

Los agentes de curado preferidos están sustancialmente exentos de BPA y BADGE móviles o unidos y de manera más preferible completamente exentos de BPA y BADGE móviles o unidos. Ejemplos adecuados de tales agentes de curado son resinas de curado reactivas con hidroxilo tales como fenoplastos, aminoplastos, isocianatos bloqueados o no bloqueados o mezclas de los mismos.

Las resinas de fenoplasto adecuadas incluyen los productos de condensación de aldehídos con fenoles. El formaldehído y el acetaldehído son aldehídos preferidos. Se pueden emplear varios fenoles tales como fenol, cresol, p-fenilfenol, p-terc-butilfenol, p-terc-amilfenol, ciclopentilfenol y compuestos de fórmula (III) o cualquier otro fenol polihídrico descrito en la presente memoria.

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

Ejemplos de otros agentes de curado generalmente adecuados son los isocianatos di-, tri- o polivalentes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos bloqueados o no, tales como hexametilendiisocianato, ciclohexil-1,4-diisocianato y similares. Otros ejemplos no limitantes de isocianatos bloqueados generalmente adecuados incluyen isómeros de diisocianato de isoforona, diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de fenileno, diisocianato de tetrametilxileno, diisocianato de xilileno y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se utilizan isocianatos bloqueados que tienen un Mn de al menos aproximadamente 300, más preferiblemente al menos aproximadamente 650 e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 1000.

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).

La concentración de agente de curado (por ejemplo, reticulante) utilizado dependerá típicamente del tipo de agente de curado, el tiempo y la temperatura del horneado, el peso molecular del polímero aglutinante y las propiedades de revestimiento deseadas. Si se usa, el reticulante está presente típicamente en una cantidad de hasta el 50% en peso, preferiblemente hasta el 30% en peso y más preferiblemente hasta el 15% en peso. Si se usa, un reticulante está presente preferiblemente en una cantidad de al menos el 0,1% en peso, más preferiblemente al menos el 1% en peso e incluso más preferiblemente 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 revestimiento.

En algunas realizaciones, la composición de revestimiento de la presente invención son revestimientos "exentos de formaldehído" que incluyen, o liberan como resultado del curado, no más del 1% en peso de formaldehído, no más del 0,5% en peso de formaldehído, no más del 0,25% en peso de formaldehído o no más de 5 ppm de formaldehído. Se cree que la ausencia de resina fenólica y/o melamina contribuye a una composición de revestimiento que está apreciablemente exenta de formaldehído.

Como se analizó previamente, en algunas realizaciones, la composición de revestimiento de la presente invención incluye un componente acrílico que opcionalmente puede estar unido covalentemente al polímero de poliéter descrito en la presente memoria. En algunas realizaciones, el componente acrílico puede estar presente como un polímero separado mezclado con el polímero de poliéter (además de cualquier componente acrílico que puede opcionalmente unirse covalentemente al polímero de poliéter).

La composición de revestimiento de la presente invención puede incluir cualquier cantidad de componente acrílico adecuado para producir la película o las propiedades de revestimiento deseadas. En algunas realizaciones que contienen componente acrílico, la composición de revestimiento incluye una cantidad de componente acrílico de al menos aproximadamente el 5% en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente el 10% en peso e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente el 15% en peso, cuando se determina por la cantidad de una mezcla de monómeros usada para preparar el componente acrílico y basada en el peso total de los sólidos de resina en el sistema de revestimiento. En tales realizaciones, la composición de revestimiento incluye preferiblemente una cantidad de componente acrílico menor que aproximadamente el 95% en peso, más preferiblemente menor que aproximadamente el 75% en peso e incluso más preferiblemente menor que aproximadamente del 30% al 40% en peso, según se determina por cantidad de una mezcla de monómeros usada para preparar el componente acrílico y basada en el peso total de sólidos de resina en el sistema de revestimiento.

En ciertas realizaciones a base de agua en las que al menos algo del componente acrílico está unido covalentemente al polímero de poliéter, al menos una parte de los monómeros acrílicos usados para formar el componente acrílico son preferiblemente capaces de hacer que el polímero de poliéter sea dispersable en agua. En tales realizaciones, el componente acrílico se forma preferiblemente a partir de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que incluye uno o más ácidos carboxílicos α , β -insaturados. Dicho o dichos ácidos carboxílicos α , β -insaturados preferiblemente hacen que el polímero sea dispersable en agua después de la neutralización con una base. Los monómeros de ácido carboxílico α , β -insaturado adecuados incluyen, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido sórbico, ácido fumárico y mezclas de los mismos. El monómero acrílico también puede incluir, por ejemplo, acrilamida o metacrilamida, que pueden hacer que el polímero sea dispersable en agua. Los componentes acrílicos preferidos para su uso en aplicaciones de revestimiento de envases están sustancialmente exentos o completamente exentos de monómeros de tipo acrilamida o metacrilamida.

Los monómeros acrílicos usados para formar el componente acrílico pueden incluir del 0% hasta aproximadamente el 95%, en peso total de monómeros, de monómeros vinílicos.

El componente acrílico incluye preferiblemente uno o más monómeros no funcionales y uno o más monómeros funcionales (más preferiblemente monómeros con función ácido e incluso más preferiblemente monómeros acrílicos con función ácido). En realizaciones actualmente preferidas, el componente acrílico incluye uno o más monómeros de vinilo. El componente acrílico se prepara preferiblemente mediante polimerización de crecimiento de cadena usando uno o más monómeros etilénicamente insaturados.

Ejemplos de monómeros no funcionales etilénicamente insaturados adecuados tales como estireno, haloestirenos,

α -metilestireno, ésteres alquílicos de ácido acrílico (por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, etc.), ésteres alquílicos de ácido metacrílico y/o ácido crotonico (p. ej., metacrilatos y crotonatos de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo), vinilciclohexano, vinilciclooctano, vinilciclohexeno, diacrilato de hexanodiol, maleato de dimetilo, fumarato de dibutilo y diésteres similares, vinilnaftaleno, viniltolueno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinilciclooctano, metacrilato de alilo, acrilato de 2-etilhexilo y diésteres de anhídrido maleico. Los monómeros no funcionales preferidos incluyen estireno, acrilato de etilo, metacrilato de butilo y combinaciones de los mismos.

Los ejemplos de monómeros funcionales incluyen ácidos carboxílicos α , β -insaturados tales como, por ejemplo, los descritos previamente; monómeros con función amida; monómeros hidroxifuncionales (por ejemplo, monómeros de acrilato o metacrilato de hidroxialquilo tales como acrilato de hidroxietilo (HEA), metacrilato de hidroxietilo (HEMA), acrilato de hidroxipropilo (HPA), metacrilato de hidroxipropilo (HPMA), etc.); monómeros con función oxirano (por ejemplo, acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo) y variaciones y combinaciones de los mismos. Los monómeros no funcionales preferidos incluyen estireno, acrilato de etilo, metacrilato de butilo y combinaciones de los mismos. Los monómeros funcionales preferidos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico y combinaciones de los mismos.

La combinación y/o la(s) relación(es) de los monómeros anteriores del componente acrílico se pueden ajustar para proporcionar una propiedad de revestimiento o de película deseada. Preferiblemente, al menos una parte de los monómeros anteriores del componente acrílico pueden hacer que el sistema de resina sea dispersable en un vehículo acuoso. Los ejemplos de monómeros capaces de hacer que el sistema de resina sea dispersable en un vehículo acuoso incluyen monómeros con función ácido que forman grupos de sal tras la neutralización con una base.

Sin pretender ceñirse a la teoría, se cree que, para ciertas realizaciones de la presente invención, la temperatura de transición vítrea (T_g) del componente acrílico es un factor que puede contribuir a que las composiciones de revestimiento presentan una resistencia adecuada a los procesos de retorta asociados con ciertos productos alimenticios y bebidas. En general, se puede emplear la ecuación de Fox para calcular la T_g teórica del componente acrílico. En algunas realizaciones, el componente acrílico tiene una T_g de al menos aproximadamente 40 °C, preferiblemente al menos aproximadamente 60 °C, más preferiblemente al menos aproximadamente 80 °C e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 90 °C. A modo de ejemplo, un polímero dispersable en agua que tiene un E-L-A descrito anteriormente en la presente memoria puede incluir un componente acrílico que tenga tal T_g . El componente acrílico tiene preferiblemente una T_g menor que aproximadamente 280 °C, más preferiblemente menor que aproximadamente 220 °C, incluso más preferiblemente menor que aproximadamente 180 °C, incluso más preferiblemente menor que aproximadamente 160 °C y óptimamente menor que aproximadamente 150 °C. En algunas realizaciones, el componente acrílico tiene una T_g menor que aproximadamente 130 °C o menor que aproximadamente 120 °C. En algunas realizaciones, el componente acrílico tiene una T_g mayor que aproximadamente 100 °C, más preferiblemente de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 120 °C.

En otras realizaciones, puede ser beneficioso usar un componente acrílico que tenga una T_g menor que 50 °C, 40 °C o incluso menor que 30 °C. Por ejemplo, en determinadas realizaciones en las que no es un requisito una alta resistencia a las condiciones de procesamiento en retorta, dicho componente acrílico puede usarse para conferir otra u otras propiedades más deseadas.

Una composición de revestimiento de la presente invención también puede incluir otros polímeros opcionales que no afecten adversamente a la composición de revestimiento o una composición de revestimiento curada resultante de la misma. Dichos polímeros opcionales se incluyen típicamente en una composición de revestimiento como material de carga, aunque también pueden incluirse, por ejemplo, como polímero aglutinante, material reticulante o para proporcionar propiedades deseadas. Se pueden incluir uno o más polímeros opcionales (por ejemplo, polímeros de carga) en una cantidad suficiente para cumplir un propósito pretendido, pero no en una cantidad tal que afecte adversamente a una composición de revestimiento o una composición de revestimiento curada resultante de la misma.

Dichos materiales poliméricos adicionales pueden no ser reactivos y, por lo tanto, simplemente funcionan como cargas. Dichos polímeros de carga no reactivos opcionales incluyen, por ejemplo, poliésteres, compuestos acrílicos, poliamidas, poliéteres y novalacas. Alternativamente, tales materiales poliméricos o monómeros adicionales pueden ser reactivos con otros componentes de la composición (por ejemplo, un polímero insaturado o con funciones ácido). Si se desea, se pueden incorporar polímeros reactivos en las composiciones de la presente invención para proporcionar funcionalidad adicional para diversos propósitos, incluyendo reticular o dispersar el polímero de la presente invención en agua. Ejemplos de tales polímeros reactivos incluyen, por ejemplo, poliésteres funcionalizados, compuestos acrílicos, poliamidas y poliéteres. Los polímeros opcionales preferidos están sustancialmente exentos o esencialmente exentos de BPA y BADGE móviles y de manera más preferible esencial y completamente exentos o completamente exentos de tales compuestos móviles y unidos.

Un ingrediente opcional preferido es un catalizador para aumentar la velocidad de curado. Ejemplos de catalizadores incluyen, entre otros, ácidos fuertes (por ejemplo, ácido fosfórico, ácido dodecylbencenosulfónico (DDBSA), disponible como CYCAT 600 de Cytec, ácido metanosulfónico (MSA), ácido p-toluenosulfónico (pTSA), ácido dinonilnaftalenodisulfónico (DNNDSA) y ácido trifílico); compuestos de amonio cuaternario; compuestos de fósforo y compuestos de estaño, titanio y zinc. Los ejemplos específicos incluyen, entre otros, un haluro de tetraalquilamonio, un yoduro o acetato de tetraalquil o tetraarilfosfonio, octoato de estaño, octoato de zinc, trifenilfosfina y catalizadores similares conocidos por los expertos en la técnica. Si se usa, un catalizador está presente preferiblemente en una

cantidad de al menos el 0,01% en peso y más preferiblemente al menos el 0,1% en peso, basado en el peso del material no volátil en la composición de revestimiento. Si se usa, un catalizador está presente preferiblemente en una cantidad no mayor que el 3% en peso y más preferiblemente no mayor que el 1% en peso, basado en el peso del material no volátil en la composición de revestimiento.

5 Otro ingrediente opcional útil es un lubricante (por ejemplo, una cera), que facilita la fabricación de artículos metálicos fabricados (por ejemplo, cierres y extremos de latas de alimentos o bebidas) impartiendo lubricidad a las láminas de sustrato metálico revestido. 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 usa, un lubricante está presente preferiblemente en la composición de revestimiento en una cantidad de al menos el 0,1% en peso y preferiblemente no más del 2% en peso y más preferiblemente no más del 1% en peso, basado en el peso total de material no volátil en la composición de revestimiento.

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

15 Se pueden añadir opcionalmente tensioactivos a la composición de revestimiento, por ejemplo, para ayudar al flujo y a la humectación del sustrato. Los ejemplos de tensioactivos incluyen, entre otros, poliéteres y sales de nonilfenol y tensioactivos similares conocidos por los expertos en la técnica. Si se usa, un tensioactivo está presente preferiblemente en una cantidad de al menos el 0,01% en peso y más preferiblemente al menos el 0,1% en peso, basado en el peso de los sólidos de resina. Si se usa, un tensioactivo está presente preferiblemente en una cantidad no mayor que el 10% en peso y más preferiblemente no mayor que el 5% en peso, basado en el peso de los sólidos de resina.

20 En algunas realizaciones, el polímero de poliéter de la invención se incluye en una capa de un sistema de revestimiento monocapa o multicapa que incluye una capa que incorpora una dispersión termoplástica (por ejemplo, una dispersión de poliolefina halogenada tal como, por ejemplo, un organosol de poli(cloruro de vinilo) ("PVC")). En una realización, el polímero de poliéter se incluye en una capa de imprimación de dicho sistema de revestimiento multicapa que incluye otra capa (por ejemplo, una capa superior) que incorpora una dispersión termoplástica. Dichos sistemas de revestimiento multicapa se describen en la Solicitud Provisional de EE. UU. titulada "Container coating system" (número de expediente de abogado 160-P-2218USP1) presentada en la misma fecha. En otra realización, el polímero de poliéter se incluye en la capa que incorpora la dispersión termoplástica, por ejemplo, como un estabilizador para PVC y/o como una corresina, que se describe en la Solicitud Provisional de los EE. UU. titulada "Stabilizer and coating compositions thereof" (número de expediente de abogado 160P-2207USP1) presentada en la misma fecha.

30 En algunas realizaciones, la composición de revestimiento está "exenta de PVC". Es decir, en algunas realizaciones, la composición de revestimiento contiene preferiblemente menos del 2% en peso de materiales de cloruro de vinilo, más preferiblemente menos del 0,5% en peso de materiales de cloruro de vinilo e incluso más preferiblemente menos de 1 ppm de materiales de cloruro de vinilo.

35 La composición de revestimiento de la presente invención puede estar presente como una capa de un sistema de revestimiento monocapa o una o más capas de un sistema de revestimiento multicapa. La composición de revestimiento se puede utilizar como capa de imprimación, capa intermedia, capa superior o una combinación de las mismas. El espesor del revestimiento de una capa particular y el sistema de revestimiento general variarán dependiendo del material de revestimiento utilizado, el sustrato, el método de aplicación del revestimiento y el uso final del artículo revestido. Los sistemas de revestimiento monocapa o multicapa que incluyen una o más capas formadas a partir de una composición de revestimiento de la presente invención pueden tener cualquier espesor de revestimiento general adecuado, pero normalmente tendrán un espesor de revestimiento seco promedio general de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 micrómetros y más típicamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 micrómetros. Típicamente, el espesor promedio del revestimiento total para aplicaciones de latas de bebidas o alimentos de metal rígido será de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 micrómetros. Los sistemas de revestimiento para aplicaciones de cierre pueden tener un espesor de revestimiento total promedio de hasta aproximadamente 15 micrómetros. En determinadas realizaciones en las que la composición de revestimiento se usa como revestimiento interior en un tambor (por ejemplo, un tambor para usar con productos alimenticios o bebidas), el espesor total del revestimiento puede ser de aproximadamente 25 micrómetros.

40 La composición de revestimiento de la presente invención puede aplicarse a un sustrato antes o después de que el sustrato se conforme en un artículo (tal como, por ejemplo, un contenedor para alimentos o bebidas o una parte del mismo). En una realización, se proporciona un método que incluye: aplicar una composición de revestimiento descrita en la presente memoria a un sustrato metálico (por ejemplo, aplicar la composición al sustrato metálico en forma de una bobina o lámina plana), endurecer la composición y formar (por ejemplo, mediante estampado) el sustrato en un contenedor de envases o una parte del mismo (por ejemplo, una lata de comida o bebida o una parte del mismo). Por ejemplo, en un proceso de este tipo se pueden formar extremos remachados de latas de bebida con un revestimiento curado de la presente invención en una superficie de las mismas. En otra realización, la composición de revestimiento se aplica a una lata de comida o bebida metálica preformada, o una parte de la misma. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición de revestimiento se aplica por pulverización a una superficie interior de una lata de

comida o bebida preformada (por ejemplo, como ocurre típicamente con latas de comida o bebida de “dos piezas”). Después de aplicar la composición de revestimiento sobre un sustrato, la composición se puede curar utilizando diversos procedimientos, que incluyen, por ejemplo, horneado en horno por métodos convencionales o por convección, o cualquier otro método que proporcione una temperatura elevada adecuada para curar el revestimiento. El procedimiento de curado se puede realizar en pasos discretos o combinados. Por ejemplo, los sustratos se pueden secar a temperatura ambiente para dejar las composiciones de revestimiento en un estado en gran parte sin reticular. Los sustratos revestidos se pueden calentar luego para curar completamente las composiciones. En ciertos casos, las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden secar y curar en un solo paso.

Las condiciones de curado variarán según el método de aplicación y el uso final previsto. El procedimiento de curado puede realizarse a cualquier temperatura adecuada, incluyendo, por ejemplo, temperaturas del horno en el intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 300 °C y más típicamente de aproximadamente 177 °C a aproximadamente 250 °C. Si la bobina de metal es el sustrato que se va a revestir, el curado de la composición de revestimiento aplicada se puede realizar, por ejemplo, calentando el sustrato de metal revestido durante un período de tiempo adecuado hasta una temperatura máxima del metal (“TMM”) preferiblemente mayor que aproximadamente 350 °F (177 °C). Más preferiblemente, la bobina de metal revestida se calienta durante un período de tiempo adecuado (por ejemplo, aproximadamente de 5 a 900 segundos, más típicamente aproximadamente de 5 a 30 segundos) hasta una TMM de al menos aproximadamente 425 °F (218 °C).

Las composiciones de revestimiento de la presente invención son particularmente útiles para revestir sustratos metálicos. Las composiciones de revestimiento se pueden usar para revestir artículos de envase tales como un contenedor para alimentos o bebidas, o una parte del mismo. En realizaciones preferidas, el recipiente es una lata de comida o bebida y la superficie del contenedor es la superficie de un sustrato metálico. El polímero se puede aplicar a un sustrato metálico antes o después de que el sustrato se conforme en una lata (por ejemplo, latas de dos piezas, latas de tres piezas) o partes del mismo, ya sea un extremo de lata o un cuerpo de lata. Los polímeros preferidos de la presente invención 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 cuerpos o extremos de latas de dos o tres piezas.

El sustrato metálico utilizado para formar latas rígidas de alimentos o bebidas, o partes de las mismas, tiene típicamente un espesor en el intervalo de aproximadamente 0,013 cm (0,005 pulgadas) a aproximadamente 0,063 cm (0,025 pulgadas). El acero electroestañado, el acero laminado en frío y el aluminio se utilizan comúnmente como sustratos metálicos para latas de alimentos o bebidas, o partes de las mismas. En realizaciones en las que se emplea un sustrato de hoja metálica para formar, por ejemplo, un artículo de envase, el espesor del sustrato de hoja metálica puede ser incluso más delgado que el descrito anteriormente.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden ser adecuadas, por ejemplo, para revestimiento por pulverización, revestimiento de bobinas, revestimiento de lavado, revestimiento de láminas y revestimiento de juntas laterales (por ejemplo, revestimiento de juntas laterales de latas de alimentos). A continuación, se proporciona un análisis adicional de tales métodos de aplicación. Se contempla que las composiciones de revestimiento de la presente invención se puedan usar de manera adecuada en cada uno de estos métodos de aplicación que se analizan más adelante, incluidos los usos finales asociados con los mismos.

El revestimiento por pulverización incluye la introducción de la composición revestida en el interior de un contenedor de envase preformado. Los contenedores de envases preformados típicos adecuados para el revestimiento por pulverización incluyen latas de alimentos, contenedores de cerveza y bebidas, y similares. El procedimiento de pulverización utiliza preferiblemente una boquilla de pulverización capaz de revestir uniformemente el interior del contenedor de envases preformado. A continuación, el contenedor preformado pulverizado se somete a calor para eliminar cualquier vehículo residual (por ejemplo, agua o disolventes) y endurecer el revestimiento.

En una realización, la composición de revestimiento de la presente invención es un revestimiento “de pulverización interior” a base de agua adecuado para la aplicación por pulverización a las superficies interiores de una lata de dos piezas para alimentos o bebidas, que preferiblemente incluye de aproximadamente el 15% a aproximadamente el 40% en peso de materiales no volátiles, más preferiblemente del 15% al 25% en peso de materiales no volátiles para pulverización interior para latas de cerveza y bebidas de dos piezas.

Un revestimiento de bobina se describe como el revestimiento de una bobina continua compuesta de un metal (por ejemplo, acero o aluminio). Una vez revestida, la bobina de revestimiento se somete a un breve ciclo de curado térmico, ultravioleta y/o electromagnético para endurecer (por ejemplo, secar y curar) el revestimiento. Los revestimientos de bobinas proporcionan sustratos de metal revestido (p. ej., acero y/o aluminio) que se pueden fabricar en artículos conformados, como latas de alimentos estiradas de dos piezas, latas de alimentos de tres piezas, extremos de latas de alimentos, latas estiradas y planchadas, extremos de latas de bebidas, y similares. En una realización, la composición de revestimiento de la presente invención es una composición de revestimiento a base de agua que se aplica al revestimiento de aluminio o acero a partir del cual se fabrican posteriormente los extremos remachados de las latas de bebida.

Un revestimiento de lavado se describe comercialmente como el revestimiento del exterior de latas de dos piezas estiradas y planchadas (“D&I”) con una capa delgada de revestimiento protector. El exterior de estas latas D&I se

“reviste por lavado” haciendo pasar latas D&I de dos piezas preformadas por debajo de una cortina de una composición de revestimiento. Las latas están invertidas, es decir, el extremo abierto de la lata está en la posición “hacia abajo” al pasar por la cortina. Esta cortina de composición de revestimiento adquiere una apariencia de “cascada”. Una vez que estas latas pasan por debajo de esta cortina de composición de revestimiento, el material de revestimiento líquido

5 reviste eficazmente el exterior de cada lata. El exceso de revestimiento se elimina mediante el uso de una “cuchilla de aire”. Una vez que se aplica la cantidad deseada de revestimiento al exterior de cada lata, cada lata se hace pasar a través de un horno de curado térmico, ultravioleta y/o electromagnético para endurecer (por ejemplo, secar y curar) el revestimiento. El tiempo de residencia de la lata revestida dentro de los confines del horno de curado es típicamente de 1 minuto a 5 minutos. La temperatura de curado dentro de este horno estará típicamente entre 150 °C y 220 °C.

10 Un revestimiento de lámina se describe como el revestimiento de piezas separadas de diversos materiales (por ejemplo, acero o aluminio) que se han precortado en “láminas” cuadradas o rectangulares. Las dimensiones típicas de estas láminas son de aproximadamente un metro cuadrado. Una vez revestido, el revestimiento se endurece (por ejemplo, se seca y se cura) y las láminas revestidas se recogen y se preparan para la fabricación posterior. Los revestimientos de láminas proporcionan un sustrato de metal revestido (p. ej., acero o aluminio) que se puede fabricar

15 con éxito en artículos conformados, como latas de alimentos estiradas de dos piezas, latas de alimentos de tres piezas, extremos de latas de alimentos, latas estiradas y planchadas, extremos de latas de bebidas (incluyendo, por ejemplo, extremos de latas de bebida remachados con un remache para unir una lengüeta de cierre a las mismas) y similares. En una realización, la composición de revestimiento de la presente invención es una composición de revestimiento a base de disolvente que se aplica a láminas de acero o aluminio que posteriormente se fabrican en los artículos de envase descritos anteriormente.

20

Un revestimiento de costura lateral se describe como la aplicación de un revestimiento en polvo o la aplicación por pulverización de un revestimiento líquido sobre el área soldada de latas de alimentos de tres piezas formadas. Cuando se preparan latas de alimentos de tres piezas, se conforma un cilindro con una pieza rectangular de sustrato revestido. La formación del cilindro se vuelve permanente debido a la soldadura de cada lado del rectángulo mediante soldadura

25 térmica. Una vez soldadas, cada lata normalmente requiere una capa de revestimiento, que protege la “soldadura” expuesta de la corrosión posterior u otros efectos sobre el alimento contenido. Los revestimientos que funcionan en este cometido se denominan “franjas de costura lateral”. Las franjas de costura laterales típicas se aplican por pulverización y se curan rápidamente a través del calor residual de la operación de soldadura además de un pequeño horno térmico, ultravioleta y/o electromagnético.

30 También se prevén otras aplicaciones comerciales de revestimiento y métodos de curado, por ejemplo, electrorevestimiento, revestimiento por extrusión, laminado, revestimiento en polvo y similares.

En ciertas realizaciones preferidas, la composición de revestimiento de la presente invención es capaz de presentar una o más de las siguientes propiedades de revestimiento (y en algunas realizaciones todas): buena resistencia al enrojecimiento, buena resistencia a la corrosión, buena resistencia a las manchas, buena flexibilidad (por ejemplo,

35 buena resistencia al daño por caída de la lata, idoneidad para su uso como revestimiento final de lata de bebida, etc.) y buena adherencia al sustrato metálico), cuando se somete a las pruebas descritas a continuación en los ejemplos.

El polímero de la presente invención puede usarse en aplicaciones de revestimiento en polvo, por ejemplo, para su uso en la formación de un revestimiento polimérico adherente. Por tanto, en algunas realizaciones, la composición de revestimiento de la presente invención es una composición de revestimiento en polvo que preferiblemente no incluye un vehículo líquido (aunque puede incluir cantidades traza de agua residual o disolvente orgánico). La composición de revestimiento en polvo está preferiblemente en forma de un polvo suelto finamente dividido. En realizaciones

40 preferidas, la composición en polvo es una composición en polvo termoendurecible que forma un revestimiento termoendurecible cuando se cura adecuadamente. El análisis que sigue se refiere a realizaciones de revestimiento en polvo de la presente invención.

45 La composición de revestimiento en polvo de la presente invención puede ser particularmente útil en usos finales en los que un sustrato revestido está destinado a entrar en contacto con sustancias para el consumo por parte de seres humanos o entrar en contacto íntimo con seres humanos. Por ejemplo, las composiciones de revestimiento en polvo se pueden usar para revestir: superficies de contenedores de alimentos o bebidas, contenedores de cosméticos o contenedores de medicamentos; superficies de válvulas y accesorios, incluidas las superficies destinadas a entrar en contacto con agua

50 potable u otros líquidos consumibles; superficies de tuberías, incluidas las superficies internas de tuberías de agua u otras tuberías de transporte de líquidos; y superficies de tanques, incluidas las superficies internas de los tanques de agua, como los tanques de acero atornillados. Para revestimientos en polvo que entrarán en contacto con agua potable, la composición de revestimiento en polvo curado debe cumplir preferiblemente con la norma 61 de ANSI/NSF. Algunos ejemplos de accesorios incluyen artículos para uso en sistemas de transporte de líquidos (por ejemplo, para uso en el transporte de agua potable) como conectores (p. ej., conectores roscados o con brida), codos, divisores de flujo (p. ej., accesorios en T, etc.), dispositivos de prevención de reflujo, tapas de extremo de tuberías y similares.

55

La composición de revestimiento en polvo incluye preferiblemente al menos una cantidad formadora de película del polímero de la presente invención, que en realizaciones preferidas es un polímero de poliéter que tiene segmentos de fórmula (I). Para facilitar la estabilidad de la composición de revestimiento en polvo durante el almacenamiento antes

60 de su uso, se selecciona preferiblemente un polímero de la presente invención que tenga una Tg de al menos

aproximadamente 40 °C, más preferiblemente al menos aproximadamente 50 °C e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 60 °C. La composición de revestimiento en polvo incluye preferiblemente al menos aproximadamente el 50% en peso, más preferiblemente al menos el 70% en peso e incluso más preferiblemente al menos el 90% en peso del polímero de la presente invención, basado en sólidos totales de resina.

- 5 En las composiciones de revestimiento en polvo se utilizan típicamente polímeros aglutinantes que tienen un peso molecular diferente (típicamente un peso molecular más bajo) que los de las composiciones de revestimiento para envases líquidas para uso en latas metálicas de alimentos o bebidas. Cuando se usa en composiciones de revestimiento en polvo, el polímero de la presente invención tiene preferiblemente un peso molecular promedio numérico (Mn) de al menos aproximadamente 1000, más preferiblemente al menos aproximadamente 1200 e incluso
- 10 más preferiblemente al menos aproximadamente 1500. En tales aplicaciones, el polímero de la presente invención tiene preferiblemente un Mn menor que aproximadamente 6000, más preferiblemente menor que aproximadamente 5000 e incluso más preferiblemente menor que aproximadamente 4000.

- 15 La composición de revestimiento en polvo incluye preferiblemente al menos un polvo base que incluye el polímero de la presente invención. El polvo base puede incluir además uno o más ingredientes opcionales que pueden incluir cualquier ingrediente adecuado descrito en la presente memoria. El polvo base incluye preferiblemente el polímero de la presente invención como un componente principal sobre una base en peso y más preferiblemente incluye al menos el 50% en peso del polímero. En algunas realizaciones, el polímero de la presente invención comprende todo o sustancialmente todo el polvo base.

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

- 25 El polvo base puede presentar cualquier distribución adecuada de tamaños de partícula. En algunas realizaciones, la mediana del tamaño de partícula del polvo base es preferiblemente al menos aproximadamente 20 micrómetros, más preferiblemente al menos aproximadamente 30 micrómetros e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 40 micrómetros. En algunas realizaciones, la mediana del tamaño de partícula es preferiblemente menor que aproximadamente 150 micrómetros, más preferiblemente menor que aproximadamente 100 micrómetros, e incluso más preferiblemente menor que aproximadamente 60 micrómetros. Las medianas de los tamaños de partícula a los que se hace referencia en este párrafo son medianas de los tamaños de partícula en diámetro expresados sobre una base en volumen, que pueden determinarse, por ejemplo, mediante difracción láser.

- 30 Las composiciones en polvo de la presente invención también pueden contener otro u otros ingredientes opcionales más. Los ingredientes opcionales preferiblemente no afectan negativamente a las composiciones en polvo o a los artículos conformados a partir de ellas. Estos ingredientes opcionales se pueden incluir, por ejemplo, para mejorar la estética; para facilitar la fabricación, el procesamiento y/o la manipulación de composiciones en polvo o artículos conformados a partir de ellas; y/o para mejorar más una propiedad particular de las composiciones en polvo o los
- 35 artículos conformados a partir de ellas. Cada ingrediente opcional se incluye preferiblemente en una cantidad suficiente para cumplir su propósito previsto, pero no en una cantidad tal que afecte adversamente a una composición en polvo o un revestimiento curado resultante de la misma. Dicho o dichos ingredientes opcionales pueden estar presentes en una partícula igual o diferente a la del polímero de la presente invención o una combinación de las mismas. En realizaciones preferidas, están presentes uno o más ingredientes opcionales en las partículas del polvo base junto con el polímero de la presente invención. Si están presentes en partículas distintas de las del polvo base, las partículas del ingrediente o de los ingredientes opcionales preferiblemente tienen un tamaño de partícula en el intervalo general de tamaños de partícula del polvo base.
- 40

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

- 55 Puede estar presente un acelerador de curado opcional en la composición de revestimiento en polvo para facilitar el curado. Cuando se usa, la composición de revestimiento en polvo incluye típicamente 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 revestimiento en polvo puede incluir opcionalmente uno o más agentes de control de flujo para mejorar las propiedades de flujo, humectación y/o nivelación de la película curada. Si se usan, los agentes de control de flujo están presentes típicamente en una cantidad de aproximadamente el 0,01% en peso a aproximadamente el 5% en peso, más típicamente de aproximadamente el 0,2% en peso a aproximadamente el 2% en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento en polvo. Ejemplos de agentes de control de flujo adecuados incluyen poliacrilatos tales como poli(acrilato de 2-etilhexilo) y varios copolímeros de acrilato de 2-etilhexilo.

La composición de revestimiento en polvo puede incluir opcionalmente uno o más agentes fluidificantes para facilitar la preparación de una composición en polvo suelto. Si se usa, el agente fluidificante está presente típicamente en una cantidad de aproximadamente el 0,01% en peso a aproximadamente el 5% en peso, más típicamente de aproximadamente el 0,05% en peso a aproximadamente el 0,5% en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento en polvo. Los agentes fluidificantes adecuados incluyen, por ejemplo, sílices de combustión de un tamaño de partícula adecuado. Dichos agentes fluidificantes se pueden añadir preferiblemente después del procedimiento de mezcla en estado fundido, tal como a las escamas extruidas antes o después de la trituración.

En las composiciones de revestimiento en polvo se pueden incluir opcionalmente cargas inorgánicas y/o pigmentos coloreados. 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.

Las composiciones de revestimiento en polvo se pueden preparar mediante cualquier método adecuado. En una realización, algunos ingredientes, o todos, se mezclan en estado fundido, lo que puede lograrse, por ejemplo, usando extrusoras convencionales de un solo tornillo o de doble tornillo. La temperatura de la etapa de mezcla en estado fundido se controla preferiblemente para evitar cualquier reticulación apreciable. Normalmente, se selecciona una temperatura de mezcla en estado fundido de tal manera que la temperatura de la mezcla en estado fundido no exceda de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 150 °C. Opcionalmente, los ingredientes pueden premezclarse antes de la mezcla en estado fundido. Después de mezclar en estado fundido y enfriar, la mezcla resultante, que típicamente es una mezcla extruida, se puede procesar en polvo usando técnicas de molienda convencionales. El polvo molido resultante se puede tamizar opcionalmente para eliminar las partículas que caen fuera del intervalo de tamaño de partícula deseado. El polvo se puede mezclar opcionalmente con uno o más polvos adicionales para formar la composición de revestimiento en polvo acabada. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polvo molido se combina con polvo de agente fluidificante antes o después del tamizado opcional.

Las composiciones de revestimientos 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. Un método de este tipo adecuado es la aplicación por pulverización electrostática de polvo cargado al sustrato. Alternativamente, el sustrato puede aplicarse, 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 revestimiento continuo que es preferiblemente liso y uniforme. En otra realización, el polvo se aplica a un sustrato casi a temperatura ambiente y luego el sustrato revestido en polvo se calienta a una temperatura suficiente para hacer que el polvo se funda, reaccione y forme un revestimiento continuo que sea preferiblemente liso y uniforme.

La fusión y el curado (p. ej., reticulación) de la composición en polvo se pueden realizar en etapas de calentamiento combinadas o discretas. En realizaciones actualmente preferidas, se usa una etapa de calentamiento combinado en la que la composición de revestimiento en polvo se calienta a una temperatura suficiente tanto para fundir el polvo como para curar el revestimiento continuo resultante. La temperatura de horneado y la duración del horneado variarán dependiendo de diversos factores, incluido, por ejemplo, el uso final. Con el fin de curar el revestimiento, la temperatura de horneado es típicamente al menos aproximadamente 150 °C y más típicamente al menos aproximadamente 200 °C. En general, se puede usar una temperatura de curado más baja si se emplea un tiempo de curado más largo. La temperatura de curado típicamente no excederá de 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.

El espesor del revestimiento en polvo curado variará dependiendo del uso final particular. Sin embargo, típicamente el revestimiento en polvo curado tendrá un espesor de revestimiento promedio en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 1500 micrómetros y más típicamente de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 micrómetros. En algunas realizaciones, se usa un espesor de revestimiento promedio en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 300 micrómetros.

Métodos de prueba

Calorimetría diferencial de barrido

Las muestras para la prueba de calorimetría diferencial de barrido ("DSC, por sus siglas en inglés") se pueden preparar aplicando primero la composición de resina líquida sobre paneles de láminas de aluminio. Luego, los paneles se

hornean en un horno eléctrico Fisher Isotemp durante 20 minutos a 300 °F (149 °C) para eliminar los materiales volátiles. Después de enfriar a temperatura ambiente, las muestras se raspan de los paneles, se pesan en bandejas de muestras estándar y se analizan utilizando el método estándar de calor-frío-calor DSC. Las muestras se equilibran a -60 °C, luego se calientan a 20 °C por minuto a 200 °C, se enfrían a -60 °C y luego se calientan nuevamente a 20 °C por minuto a 200 °C. Las transiciones vítreas se calculan a partir del termograma del último ciclo de calor. La transición vítrea se mide en el punto de inflexión de la transición.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ayudar a comprender 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 todos los porcentajes son en peso. Las construcciones citadas fueron evaluadas mediante pruebas de la siguiente manera:

Ejemplo 1: Síntesis del diglicidil éter de 4,4'-(1,4-fenilenbis(propano-2,2-diil))difenol y un polímero de poliéter del mismo

4,4'-(1,4-fenilenbis(propano-2,2-diil))difenol (51,3 gramos, 0,125 moles), epiclorhidrina (140 mililitros, 1,79 moles) y 2-propanol (150 mililitros) se calientan a 80 °C en un baño de aceite. Se añade hidróxido de sodio (12,5 gramos, 0,313 moles) en agua (20 mililitros) en porciones durante 5 minutos. La solución se calienta durante 2 horas a 80 °C. La mezcla se enfría a temperatura ambiente, se filtra y se concentra en un evaporador rotatorio a una temperatura de aproximadamente (30 a 40) °C. El aceite restante se mezcla con diclorometano (50 mililitros) y heptano (100 mililitros) y se deja agitar durante 30 minutos a temperatura ambiente. Las sales se eliminan por filtración y el líquido filtrado se concentra en un evaporador rotatorio a (30 a 40) °C. El aceite restante se seca a alto vacío a temperatura ambiente hasta que se obtiene un peso constante. Se espera que el experimento genere el diglicidil éter de 4,4'-(1,4-fenilenbis(propano-2,2-diil))difenol (34 gramos, 60% de rendimiento). Se espera que el índice de epoxi sea de aproximadamente 0,44 equivalentes por 100 gramos.

A un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico, una entrada de nitrógeno para mantener una atmósfera de nitrógeno, un condensador enfriado por agua y un termopar conectado a un dispositivo de control de la calefacción y una manta calefactora se agregan 30 partes del éter diglicídico de 4,4'-(1,4-fenilenbis(propano-2,2-diil))difenol, 20,7 partes de 4,4'-(1,4-fenilenbis(propano-2,2-diil))difenol (o, alternativamente, una cantidad adecuada de cualquier otro fenol dihidrico mejorado tal como, por ejemplo, hidroquinona), 0,05 partes de catalizador de polimerización y 2,66 partes de metilisobutilcetona. Esta mezcla se calienta con agitación a 125 °C, se deja a exotermia y luego se calienta a 160 °C durante 3 horas hasta que el índice de epoxi es 0,032 eq./100 gramos. En este punto, a la mezcla se le añaden 48 partes de ciclohexanona, mientras que la mezcla se enfría a 70 °C. El lote se descarga proporcionando un polímero a base de disolvente con un contenido no volátil del 50% y un índice de epoxi de 0,030 eq./100 gramos.

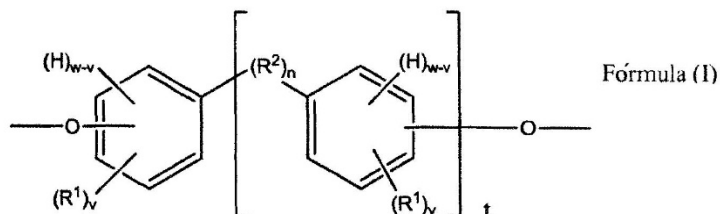
Se puede formular una composición de revestimiento de envases de acuerdo con los métodos y materiales incluidos en la presente memoria utilizando el polímero de poliéter resultante.

La descripción detallada y los ejemplos anteriores se han proporcionado solo para claridad de comprensión. No deben entenderse limitaciones innecesarias a partir de ellos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento que comprende al menos un 10 por ciento en peso, basado en sólidos de resina totales en la composición de revestimiento, de un polímero de poliéter que incluye al menos un 25% en peso de grupos arilo o heteroarilo, en donde el polímero está sustancialmente exento de bisfenol A unido, bisfenol F, bisfenol S, fenoles polihídricos con una actividad estrogénica mayor o igual que la del bisfenol S cuando se analizan usando el ensayo MCF-7 y epóxidos de los mismos;

en donde el polímero de poliéter se forma haciendo reaccionar ingredientes que incluyen: (i) un extendedor y (ii) un compuesto diepóxido, en donde el extendedor o compuesto diepóxido, o ambos, incluyen uno o más segmentos de la siguiente fórmula (I):



en donde:

cada uno de los átomos de oxígeno representados en la fórmula (I) está presente en un enlace éter o éster;

v es independientemente 0 a 3, preferiblemente 0 a 2;

w es 4;

cada uno de los grupos fenileno representados en la fórmula (I) incluye al menos un átomo de hidrógeno unido al anillo en una posición orto con respecto a los átomos de oxígeno representados;

cada R¹, si está presente, es independientemente un átomo o grupo que tiene preferiblemente un peso atómico de al menos 15 daltons que es sustancialmente no reactivo con un grupo epoxi;

R² es un grupo orgánico divalente que contiene de 4 a 15 átomos de carbono;

n es 1;

t es 1 y

dos o más grupos R¹ y/o R² pueden unirse para formar uno o más grupos cíclicos.

2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el polímero de poliéter incluye al menos el 25% en peso de grupos fenileno y cada uno de los grupos fenileno representados en la fórmula (I) incluye dos átomos de hidrógeno unidos al anillo en una posición orto con respecto al átomo de oxígeno representado.

3. La composición de revestimiento de cualquier reivindicación anterior, en donde el polímero de poliéter incluye al menos un 45% en peso de grupos fenileno.

4. La composición de revestimiento de cualquier reivindicación anterior, en donde R² es un grupo orgánico que tiene 8 o más átomos de carbono.

5. La composición de revestimiento de cualquier reivindicación anterior, en donde el átomo de oxígeno del éter de cada grupo fenileno representado en la fórmula (I) está situado en una posición para con respecto a R².

6. La composición de revestimiento de cualquier reivindicación anterior, en donde el compuesto diepóxido incluye uno o más segmentos de fórmula (I).

7. La composición de revestimiento de la reivindicación 6, en donde el extendedor comprende hidroquinona, catecol, resorcinol o una variante sustituida de los mismos.

8. La composición de revestimiento de cualquier reivindicación anterior, en donde el polímero de poliéter tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de al menos 60 °C antes del curado de la composición de revestimiento, en donde la Tg se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando la metodología descrita en la sección métodos de prueba.

9. La composición de revestimiento de cualquier reivindicación anterior, en donde el compuesto diepóxido no es genotóxico y deriva de un fenol dihidrico que incluye un segmento de fórmula (I) y presenta un valor logarítmico de

efecto proliferativo relativo en el ensayo de proliferación celular MCF-7 menor que -3.

10. La composición de revestimiento de cualquier reivindicación anterior, en donde el polímero no incluye unidades estructurales derivadas de un fenol dihidrico, u otro fenol polihídrico, que tenga una actividad agonista estrogénica mayor que la del 4,4'-(propano-2,2-diil)bis(2,6-dibromofenol).

5 11. La composición de revestimiento de cualquier reivindicación anterior, en donde R^2 incluye un grupo polar, en donde el grupo polar comprende un grupo seleccionado de una cetona, un carboxilo, un carbonato, un hidroxilo, un fosfato, un sulfóxido o una combinación de los mismos.

12. La composición de revestimiento de cualquier reivindicación anterior, en donde cada v es 0.

13. La composición de revestimiento de la reivindicación 12, en donde:

10 el polímero de poliéter tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 30 °C antes del curado de la composición de revestimiento y un peso molecular promedio numérico de al menos 2000, en donde la T_g se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando la metodología explicada en la sección métodos de prueba;

el segmento de fórmula (I) tiene un peso atómico menor que 600 daltons y

15 cada uno de los átomos de oxígeno representados en la fórmula (I) está presente en un enlace éter.

14. La composición de revestimiento de la reivindicación 13, en donde el extendedor incluye uno o más segmentos de fórmula (I) y el diepóxido es un diepóxido alifático.

15. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde R^2 incluye uno o más grupos cíclicos.

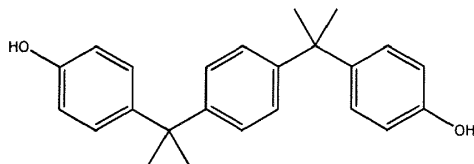
16. La composición de revestimiento de la reivindicación 15, en donde los grupos cíclicos son aromáticos.

20 17. La composición de revestimiento de la reivindicación 15, en donde los grupos cíclicos son alicíclicos.

18. La composición de revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en donde los grupos cíclicos incluyen heteroátomos.

19. La composición de revestimiento de la reivindicación 15, en donde uno o más grupos cíclicos de R^2 están presentes en un grupo colgante unido a una cadena que conecta los dos grupos fenileno representados en la fórmula (I).

25 20. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el polímero de poliéter se forma usando un compuesto de fenol polihídrico que tiene la fórmula:



30 21. Un artículo que comprende un contenedor de envase de alimentos o bebidas o una parte del mismo, que tiene la composición de revestimiento de cualquier reivindicación anterior aplicada como un revestimiento en contacto con los alimentos sobre una superficie interior con un espesor de revestimiento seco promedio global de 2 a 15 micrómetros.

22. Un método que comprende:

proporcionar un sustrato metálico y

aplicar la composición de revestimiento de cualquier reivindicación precedente sobre al menos una parte del sustrato.

35 23. El método de la reivindicación 22, en donde la composición de revestimiento se aplica por pulverización sobre una superficie interior de una lata metálica de comida o bebida que incluye una parte del cuerpo y una parte del extremo inferior.