



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) **PI0615638-0 A2**

(22) Data de Depósito: 24/08/2006
(43) Data da Publicação: 24/05/2011
(RPI 2107)



* B R P I 0 6 1 5 6 3 8 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C09D 167/00 2006.01
C08L 67/00 2006.01
C09D 175/06 2006.01
C08G 18/54 2006.01
C08G 18/40 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÃO, MÉTODO DE APLICAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ENDURECÍVEL EM UM SUBSTRATO METÁLICO, E, RECIPIENTE METÁLICO PARA ALIMENTOS**

(73) Titular(es): VALSPAR SOURCING, INC.

(72) Inventor(es): ALTMAN FRITZ, JAMES ROBINSON, PETER MAYR

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2006033083 de 24/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/030334 de 15/03/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO, MÉTODO DE APLICAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ENDURECÍVEL EM UM SUBSTRATO METÁLICO, E, RECIPIENTE METÁLICO PARA ALIMENTOS A invenção refere-se a sistemas de revestimento protetores derivados de uma resina de poliéster funcional, um reticulador e uma resina de fenol-formaldeído. É também apresentado um método de revestimento de um substrato metálico, utilizando os sistemas de revestimento protetores para produzir um revestimento protetor reticulado. E ainda apresentado um material composto, preparado com o sistema de revestimento e, em certas realizações, úteis na fabricação de recipientes metálicos para acondicionamento de alimentos. O material composto poderá ser especialmente útil na fabricação de recipientes para acondicionamento de alimentos e sistemas de fecho nas extremidades "fáceis de serem abertos", onde o revestimento protetor reticulado entra em contato com os alimentos.



PI0615638-0

“COMPOSIÇÃO, MÉTODO DE APLICAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ENDURECÍVEL EM UM SUBSTRATO METÁLICO, E, RECIPIENTE METÁLICO PARA ALIMENTOS”

CAMPO TÉCNICO

5 A invenção refere-se a composições de revestimento protetoras e a métodos para o revestimento de substratos metálicos úteis na fabricação, por exemplo, de recipientes para acondicionamento. A invenção se refere ainda a métodos para o revestimento de composições reticuláveis sobre substratos metálicos úteis na fabricação de recipientes metálicos para
10 acondicionamento de alimentos e sistemas de fecho na extremidade "fáceis de serem abertos" onde o revestimento protetor entra em contato com os alimentos.

FUNDAMENTOS

15 Os revestimentos protetores são aplicados no interior de recipientes metálicos de alimentos e bebidas (por exemplo, latas) para evitar que o conteúdo entre em contato com as superfícies metálicas dos recipientes. O contato do conteúdo do recipiente com a superfície metálica interior, e especialmente onde produtos acidulados, tais como refrigerantes e suco de tomate, estão envolvidos, pode levar à corrosão do recipiente metálico e
20 resultar em contaminação e deterioração do conteúdo. Os revestimentos protetores são também aplicados no interior de recipientes alimentícios e de bebidas para evitar a corrosão no espaço vapor do recipiente, entre a linha de enchimento do produto alimentício e a beirada do recipiente, o que é especialmente problemático com produtos alimentícios com alto teor de sal.

25 Os interiores dos recipientes metálicos tipicamente são revestidos com um filme fino termo-curado para proteger a superfície metálica interior do seu conteúdo. Várias resinas naturais e sintéticas e as suas misturas têm sido utilizados como revestimentos protetores interiores de latas, incluindo as resinas de cloreto de polivinila, resinas epóxi funcionais, resinas

alquídicas/aminoplásticas e materiais óleo-resinosos. Estas composições curáveis termicamente, usualmente são aplicadas como soluções ou dispersões de uma ou mais resinas em solventes orgânicos voláteis.

5 As composições de revestimento protetor curáveis termicamente geralmente deveriam apresentar adesão e flexibilidade suficientes para manter a integridade do filme durante a fabricação do recipiente. São também requeridos adesão e flexibilidade suficientes do revestimento para a composição de revestimento suportar as condições de processamento às quais o recipiente é submetido durante o acondicionamento
10 do produto. Outras características desejadas de desempenho dos revestimentos curados, incluem proteção suficiente contra corrosão e resistência química, abrasão e marinha. Os revestimentos usados no interior dos recipientes metálicos de alimentos, de preferência, também atendem aos critérios regulatórios governamentais.

15 Os sistemas de revestimento com camadas múltiplas, recentemente têm sido utilizados para revestir o interior de recipientes alimentícios e de bebidas, onde o revestimento superior ou de acabamento contém uma resina epóxi reticulada com uma resina fenólica. Tais "vernizes dourados" com base em epóxi, tipicamente, apresentam uma boa adesão e
20 podem ser utilizados para o armazenamento de alimentos e bebidas acidulados. No entanto, existe uma percepção de que alguns revestimentos com base em epóxi; contendo bisfenol A(BPA) móvel, bisfenol F (BPF), bisfenol A diglicidil éter (BADGE) e bisfenol F diglicidil éter (BFDGE); são menos desejados para o armazenamento de alimentos.

25 Atualmente, a indústria para acondicionamento de alimentos e grupos de consumidores estão procurando um artigos para acondicionamento metálicos revestidos preparados a partir de composições de revestimento isentas de BPA móvel, BPF, BADGE e BFDGE; apresentando excelente resistência à corrosão e resistência química; e com adesão e flexibilidade

aceitável durante a fabricação do recipiente. A técnica continua a procurar uma composição ideal de revestimento para uso como um revestimento protetor para recipientes metálicos de alimentos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

5 A invenção atual é direcionada para composições de revestimento protetor que podem ser endurecidas, a partir de substratos metálicos de revestimento. A invenção atual é também direcionada para composições de revestimento protetor, substancialmente isentas de BPA móvel, BPF, BADGE e BFDGE. A invenção atual é ainda direcionada para
10 métodos úteis na aplicação de revestimento protetor para revestimento interior de recipientes metálicos adequados para contato com alimentos. Por exemplo, uma composição curada de exemplo de revestimento da invenção atual demonstra propriedades físicas e químicas adequadas para uso como um sistema de revestimento protetor no interior de recipientes metálicos e com
15 sistemas de fecho nas extremidades "fáceis de serem abertos" usados no acondicionamento de alimentos e bebidas.

Um aspecto da invenção atual apresenta uma composição de revestimento para embalagem que pode ser endurecida, incluindo uma resina de poliéster hidroxila funcional, uma resina de poliéster carboxila funcional,
20 um reticulador e uma resina de fenol-formaldeído. Em certas realizações atualmente preferidas, a composição de revestimento para embalagem endurecível é substancialmente isenta de BPA móvel, BPF, BADGE e BFDGE.

Em outro aspecto, a invenção atual apresenta uma composição
25 de revestimento para embalagem endurecível, incluindo uma resina de poliéster funcional, um reticulador de isocianato bloqueado e uma resina de fenol-formaldeído. Em certas realizações atualmente preferidas, a composição de revestimento para embalagem endurecível inclui pelo menos uma resina de poliéster carboxila funcional e uma resina de poliéster hidroxila funcional.

Em uma realização especialmente preferida, a composição de revestimento para embalagem endurecível inclui ainda uma ou mais resinas de resol-formaldeído, um líquido carreador substancialmente não aquoso, um catalisador, ou um pigmento.

5 Em outro aspecto, a invenção atual apresenta um método para o revestimento de um substrato metálico com uma composição de revestimento para acondicionamento endurecível de acordo com a invenção atual. O método inclui a aplicação de uma primeira composição de revestimento endurecível em pelo menos uma superfície de um substrato
10 metálico; a aplicação de uma segunda composição de revestimento a endurecível sobre a primeira composição de revestimento endurecível, onde a segunda composição de revestimento endurecível inclui uma resina de poliéster hidroxila funcional, uma resina de poliéster carboxila funcional, um reticulador, e uma resina de fenol-formaldeído; e a cura da primeira e da
15 segunda composições de revestimento endurecíveis para produzir um revestimento compósito endurecido sobre a superfície metálica.

 Em algumas realizações, a composição química da primeira composição de revestimento endurecível é quimicamente diferente da composição química da segunda composição de revestimento endurecível.
20 Em uma realização atualmente preferida, a primeira composição de revestimento endurecível é substancialmente idêntica em composição química com a segunda composição de revestimento endurecível. Em outras realizações atualmente preferidas, cada uma das primeira e segunda composições de revestimento endurecível é aplicada com um peso de
25 revestimento de cerca de 6 a cerca de 12 g por m² sobre uma base sólida não volátil.

 Em outro aspecto da invenção atual, é apresentado um recipiente metálico para alimentos, onde pelo menos uma superfície do interior do revestimento é revestida com uma composição de revestimento

para acondicionamento endurecida de acordo com a invenção atual. De preferência, o recipiente metálico para alimentos é uma lata com várias partições, pelo menos um sistema de fecho na extremidade "fácil de ser aberto" tendo pelo menos uma superfície interior da lata e um sistema de fecho na extremidade revestido com as composições de revestimento para embalagem endurecidas de acordo com a invenção atual.

A composição de revestimento para acondicionamento compósita endurecida, de preferência, mantém uma inibição de corrosão do metal, apresenta resistência química durante a exposição a alimentos, e produz uma integridade do filme curado com boa adesão ao substrato metálico e flexibilidade suficiente para a fabricação do recipiente. Em certas realizações preferidas, a composição de revestimento composta endurecida também apresenta uma resistência melhorada a alimentos acidulados, e é especialmente útil na fabricação de recipientes tendo sistemas de fecho nas extremidades "fáceis de serem abertos".

Os detalhes de uma ou mais realizações da invenção são apresentados na descrição detalhada que se segue das realizações preferidas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS REALIZAÇÕES PREFERIDAS

Definições

Conforme usado aqui, os termos "BADGE e BFDGE" significam compostos escolhidos do grupo consistindo de bisfenol A diglicidil éter (BADGE) [2,2'-bis(4-hidroxifenil) propano bis(2,3-epoxipropil)éter], e bisfenol F diglicidil éter (BFDGE), ambos no estado curado e não curado.

O termo "substancialmente isento" de um composto específico móvel significa que as composições da invenção atual contêm menos de 100 partes por milhão (ppm) do composto móvel citado.

O termo "essencialmente isento" de um composto móvel específico, significa que a composição da invenção atual contêm menos de 5 partes por milhão do composto móvel citado.

O termo "completamente isento" de um composto móvel específico, significa que as composições da invenção atual contêm menos de 20 partes por bilhão (ppb) do composto móvel citado.

5 O termo "móvel" significa que o composto pode ser extraído do revestimento curado quando um revestimento (tipicamente de aproximadamente 1 mg/cm² de espessura) é exposto a uma solução de metanol a 10% em peso (i.e. 10%, peso/peso) durante 2h a 121°C seguido pela exposição durante 10 dias na solução a 49°C.

10 Se as frases mencionadas anteriormente são utilizadas sem o termo "móvel" (por exemplo, "substancialmente isenta de BPA, BPF, BADGE e BFDGE") então as composições da invenção atual contêm menos do que a quantidade mencionada anteriormente do composto, se o composto é móvel no revestimento ou é ligado a um constituinte do revestimento.

15 Conforme utilizado aqui, o termo "sistema de revestimento com revestimentos múltiplos" é definido como um sistema de revestimento requerendo a aplicação, pelo menos de duas camadas revestidas em uma superfície específica do substrato. As camadas revestidas poderão ser quimicamente distintas (por exemplo, "um sistema de revestimento com duas camadas" utilizando uma primeira composição de revestimento quimicamente
20 distinta da segunda composição de revestimento) ou quimicamente idênticas (por exemplo, "um sistema de revestimento com duas passagens" utilizando uma primeira composição de revestimento que tem uma composição química substancialmente idêntica à segunda composição de revestimento).

25 O termo "sistema de revestimento com duas camadas" é definido como um sistema de revestimento de camadas múltiplas no qual somente duas composições de revestimento quimicamente distintas são aplicadas em uma superfície específica do substrato.

O termo "primeira composição de revestimento" é definido como sendo a composição de revestimento a ser aplicada na superfície de um

substrato ou entre uma superfície de um substrato e uma "segunda composição de revestimento", e é sinônimo de revestimento básico, cobertura base ou encolamento de um sistema de revestimento com duas camadas.

5 O termo "composição da segunda camada" é definido como sendo a composição de revestimento a ser aplicada sobre uma primeira composição de revestimento aplicada, e é sinônimo do revestimento de topo ou acabamento para um sistema de revestimento de duas camadas.

10 O termo "composição de revestimento curada" é definido como sendo o revestimento (co)polimérico aderente colocado sobre um substrato resultante pelo menos parcialmente da cura ou endurecimento de uma composição de revestimento, por exemplo, pela formação de filme, reticulação, e semelhante.

15 O termo "sólidos de revestimento" é definido como incluindo todos os materiais não voláteis que permanecem na "composição de revestimento curada" sobre o substrato revestido depois da cura.

O termo "(co)polímero" é definido como um homopolímero macromolecular derivado de uma só entidade reativa (por exemplo, monômero) ou um copolímero macromolecular derivado de entidades reativas múltiplas, ou misturas dos mesmos.

20 O termo "resina de poliéster funcional" é definido como sendo um (co)polímero de poliéster, incluindo um ou mais grupos hidroxila e/ou um ou mais grupos carboxila.

25 O termo "dispersado em" com relação a um polímero "dispersado em" um líquido carreador, significa que o polímero pode ser misturado no líquido carreador para formar uma mistura fluida macroscopicamente uniforme, de fase única ou de fases múltiplas (por exemplo, sólido/líquido), e se destina a incluir soluções e misturas onde os solvatos líquidos do veículo, dilatam, e solubilizam completamente ou parcialmente o polímero dispersado.

O termo " líquido carreador substancialmente não aquoso" é usado para indicar um líquido carreador no qual a água, se presente, constitui menos de cerca de 5%, peso/peso, do líquido carreador.

5 O termo "reticulador" é usado para indicar um composto químico contendo dois ou mais grupos químicos capazes de sofrerem uma reação química inter- ou intra-molecular.

10 O termo "fáceis de serem abertos" com relação ao sistema de fecho na extremidade, refere-se à extremidade ou beirada do recipiente que é cortada parcialmente durante a fabricação, deixando intacto o revestimento protetor interior, para facilitar a abertura da lata pelo consumidor utilizando um abridor padrão ou semelhante. Tais recipientes poderão ser especialmente úteis para o armazenamento de alimentos embalados a vácuo.

Composições de revestimento de exemplo

15 A invenção atual refere-se a composições de revestimento endurecíveis e a sistemas de revestimento protetores para substratos metálicos, incluindo uma resina de poliéster funcional, um reticulador, e uma resina de fenol- formaldeído. Em realizações especialmente preferidas, a resina de poliéster funcional é uma mistura de uma resina de poliéster hidroxila funcional e uma resina de poliéster carboxila funcional, e o
20 reticulador é um reticulador de isocianato bloqueado, contendo pelo menos dois grupos de isocianato bloqueados. Em mais realizações preferidas, a composição de revestimento endurecível inclui uma ou mais resinas resol-formaldeído, um líquido carreador substancialmente não aquoso, um catalisador ou um pigmento. As composições de revestimento endurecíveis,
25 de preferência, são substancialmente isentas de BPA móvel, BFP, BADGE e BFDGE. Mais de preferência, as composições de revestimento são essencialmente isentas de BPA móvel, BFP, BADGE e BFDGE. Mais de preferência, as composições de revestimento são totalmente isentas de BPA móvel, BFP, BADGE e BFDGE.

A composição de revestimento contém pelo menos uma resina de poliéster funcional. Poderá ser utilizada uma só resina de poliéster funcional ou uma mistura de uma ou mais resinas de poliéster funcional, de acordo com a invenção atual. A resina de poliéster funcional ou mistura de resinas está tipicamente presente na composição de revestimento em uma quantidade de cerca de 50% a cerca de 99%, mais de preferência, de cerca de 50% a cerca de 99%, mais de preferência, de cerca de 70% a cerca de 95%, mais de preferência, de cerca de 75% a cerca de 90%, peso/peso, em uma base de sólidos não voláteis.

10 A composição química da resina de poliéster funcional inclui amplamente resinas de poliéster contendo um ou mais grupos hidroxila e/ou carboxila. Resinas de poliéster adequadas poderão ser saturadas, insaturadas, lineares ou ramificadas, desde que a resina contenha pelo menos um grupo funcional hidroxila ou carboxila. Em algumas realizações, poderá ser utilizada
15 uma resina única de poliéster funcional contendo pelo menos um grupo hidroxila e pelo menos uma carboxila. Em tais realizações, a resina de poliéster tipicamente apresenta um número de hidroxila de cerca de 5 a cerca de 150 mg de KOH/g de resina de poliéster funcional em uma base de sólidos não voláteis, e um número de carboxila de cerca de 50 a cerca de 250 mg de
20 KOH/g de resina de poliéster funcional em base de sólidos não voláteis.

Em certas realizações atualmente preferidas, são utilizadas misturas de uma resina de poliéster hidroxila funcional e uma resina de poliéster carboxila funcional, de preferência, com uma relação de peso entre a resina de poliéster hidroxila funcional e a resina de poliéster carboxila
25 funcional de cerca de 50 a 1 a cerca de 600 a 1 partes por peso, com base em sólidos não voláteis. De preferência, a quantidade de resina de poliéster carboxila funcional na composição de revestimento é de cerca de 0% a cerca de 5%, peso/peso, mais de preferência, de cerca de 0,1% a cerca de 1,5%, peso/peso, mais de preferência, de cerca de 0,3% a cerca de 0,5%, peso/peso,

da composição de revestimento, em base de sólidos não voláteis.

Quando uma mistura de uma resina de poliéster hidroxila funcional e uma carboxila funcional são utilizadas, a resina de poliéster hidroxila funcional, de preferência, apresenta um número de hidroxila de
5 cerca de 5 a cerca de 200 mg de KOH/g, mais de preferência, de cerca de 50 a cerca de 175 mg de KOH/g, mais de preferência, de cerca de 75 a cerca de 150 mg de KOH por grama de resina de poliéster funcional em uma base de sólidos não voláteis. Da mesma forma, a resina de poliéster carboxila funcional, de preferência, é escolhida para apresentar um número de ácido
10 (AN) de cerca de 100 a cerca de 300 mg de KOH/g, mais de preferência, de cerca de 150 a cerca de 275 mg de KOH/g, mais de preferência, de cerca de 180 a cerca de 250 mg de KOH/g de resina de poliéster funcional com base em sólidos não voláteis.

O número de ácido poderá ser determinado utilizando-se o
15 método titrimétrico descrito na ISO Standard XP-000892989. O número de hidroxila poderá ser determinado utilizando-se o mesmo método de teste standard, substituindo uma solução de ácido clorídrico em etanol pelo hidróxido de potássio no titulador de etanol, e expressando os equivalentes no ponto final da neutralização do ácido clorídrico em termos de equivalentes
20 molares de hidróxido de potássio.

As resinas de poliéster funcional preferidas, de acordo com a invenção atual, tipicamente são macromoléculas apresentando um peso molecular médio numérico de cerca de 500 a cerca de 10.000 Daltons (Da), mais de preferência, de cerca de 1000 a cerca de 7500 Da, mais de
25 preferência, de cerca de 2000 a cerca de 5000 Da. Em algumas realizações, a resina de poliéster funcional apresenta uma temperatura de transição vítrea (Tg) maior do que cerca de 50°C, mais de preferência, maior do que cerca de 60°C. De preferência, a resina de poliéster funcional apresenta uma Tg menor do que cerca de 100°C, mais de preferência, menor do que cerca de 90°C.

As resinas de poliéster funcional adequadas, tipicamente são preparadas por condensação (esterificação) de acordo com processos conhecidos [ver, por exemplo, Zeno Wicks, Jr., Frank N. Jones and S. Peter Pappas, *Organic Coatings: Science and Technology*, Vol. 1, pp. 122 - 132 (John Wiley & Sons: New York, 1992)]. A resina de poliéster funcional, usualmente é derivada de uma mistura de pelo menos um álcool polifuncional (poliol), geralmente um dihidroxi ou tri- hidroxi álcool, esterificado com excesso de equivalentes de uma mistura de pelo menos um ácido ou anidrido dicarboxílico, geralmente um ácido ou anidrido dicarboxílico aromático.

As resinas de poliéster funcional, tipicamente são preparadas a partir de um ácido ou anidrido policarboxílico aromático ou alifático, e um diol, triol ou poliol aromático ou alifático. O diol, ácido e/ou anidrido policarboxílico, são combinados nas proporções exatas e reagidos quimicamente utilizando-se procedimentos de esterificação standard (condensação) para produzir um poliéster tendo grupos funcionais nas extremidades terminais da resina de poliéster, de preferência, grupos hidroxila. Os grupos hidroxila podem ser colocados na extremidade terminal do poliéster utilizando-se excesso de diol, triol, ou poliol na reação. Um triol ou poliol é tipicamente utilizado para produzir um poliéster ramificado, ao invés de linear.

Exemplos de ácidos ou anidridos policarboxílicos adequados incluem, mas não são limitados a, anidrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, anidrido succínico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, anidrido ftálico, ácido 5-terc- butil isoftálico, anidrido tetraidroftálico, anidrido hexaidro- ftálico, anidrido endometilenotetraidroftálico, ácido azelaico, ácido sebácico, anidrido tetracloroftálico, ácido clorendico, ácido isoftálico, anidrido trimelítico, ácido tereftálico, ácido naftaleno dicarboxílico, ácido ciclo-hexano-dicarboxílico, ácido glutárico, e misturas dos mesmos. Também é entendido que um derivado esterificável de um ácido

policarboxílico, como um dimetil éster ou anidrido de um ácido policarboxílico, pode ser utilizado para preparar o poliéster.

Usualmente, os ácidos dicarboxílicos e seus derivados esterificáveis que são utilizados, são, por exemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4- ciclo-hexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido metiltetraidroftálico, ácido metilxaidroftálico, ácido tetraidroftálico, ácido dodecanodióico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido piromelítico e/ou ácidos graxos dímeros, anidridos ácidos dos mesmos e/ou alquil ésteres menores, por exemplo, metil ésteres. Ácidos tricarboxílicos, como por exemplo, ácido trimelítico, poderão também ser utilizados.

Os ácidos policarboxílicos preferidos e seus derivados esterificáveis contêm funcionalidade aromática. Exemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos preferidos são ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico e ácido graxo dímero; o ácido trimelítico é um ácido tricarboxílico aromático preferido. São especialmente preferidos o ácido tereftálico e o isoftálico. Os derivados de anidrido destes ácidos também podem ser utilizados se eles existem como anidridos.

De preferência, menos de 10%, peso/peso, do teor de ácido dicarboxílico é composto de outros ácidos carboxílicos alifáticos polifuncionais. Exemplos de outros ácidos carboxílicos polifuncionais alifáticos são ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácidos graxos dímeros, ácido maleico e ácidos graxos dímeros. Os hidroxí ácidos também podem ser incluídos no poliéster, como o ácido 12-hidroxi esteárico, ácido láctico e ácido 2-hidroxi butanóico.

Exemplos de dióis, trióis e polióis adequados, incluem, mas não são limitados a, etileno glicol, propileno glicol, 1,3- propanodiol, glicerol, dietileno glicol, dipropileno glicol, trietileno glicol, trimetilolpropano,

trimetiloletano, tripropileno glicol, neopentil glicol, pentaeritritol, 1,4-butanodiol, trimetilol propano, hexileno glicol, ciclo-hexano dimetanol, um polietileno ou polipropileno glicol tendo um peso molecular médio ponderal (Mw) de cerca de 500 Da ou menos, isopropilideno bis(p-fenileno-oxipropanol-2), e misturas dos mesmos.

A mistura de polioliol poderá incluir pelo menos um tri-hidroxi álcool (por exemplo, triol), mas é composto predominantemente de um ou mais di-hidroxi álcool (por exemplo, um glicol ou diol). Tri-hidroxi álcoois adequados incluem, por exemplo, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol e glicerol. Trióis preferidos são trimetiloletano e trimetilolpropano. Di-hidroxi álcoois incluem, por exemplo, etileno glicol, propileno glicol, 1,2- e/ou 1,3-propanodiol, dietileno glicol, dipropileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butil-etilpropanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, ciclohexanodimetanol, glicerol, 1,6-hexanodiol, neopentil glicol, pentaeritritol, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,4-benzildimetanol e etanol, 2,4-dimetil-2-etilhexano-1,3-diol. São mais preferidos os dióis que incluem etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, e neopentil glicol. Uma pessoa versada na técnica compreende que para produzir um poliéster com terminação hidroxila, o excesso de equivalente de polioliol em relação ao ácido dicarboxílico geralmente deve ser mantido em torno de 0,02 a cerca de 0,784 em uma base molar, e de preferência, cerca de 0,04 a cerca de 0,554 em base molar.

Da mesma forma, uma pessoa versada na técnica entende que para produzir um poliéster com terminação carboxila, usualmente é preferível utilizar-se um processo em duas etapas. Primeiramente, prepara-se um poliéster com funcionalidade hidroxila, e então reage-se os grupos hidroxila terminal com um excesso molar de ácido dicarboxílico. O excesso de equivalente de ácido dicarboxílico em relação ao polioliol geralmente deve ser

mantido em cerca de 0,2 a cerca de 0,784 em base molar, e de preferência, cerca de 0,04 a cerca de 0,554 em base molar. Uma quantidade modesta (por exemplo, 5%, peso/peso) de um monômero tri-funcional, por exemplo, anidrido trimelítico, poderá ser adicionado para aumentar a funcionalidade carboxila média numérica da resina de poliéster.

Varias resina de poliéster funcionais disponíveis comercialmente são adequadas para uso na invenção atual. Como exemplo, as resinas de poliéster de exemplo URALAC® (por exemplo, URALAC ZW5007SH®, uma resina de poliéster hidroxila funcional disponível da DSM Resins U.S., Inc., Augusta, GA), as resinas de poliéster de exemplo Phenodur® (por exemplo, Phenodur 1150/ 50 EPAC®, uma resina de poliéster carboxila funcional disponível da Cytec Surface Specialties, Inc., West Paterson, New Jersey), resinas de poliéster de exemplo VITEL® (por exemplo, resinas de poliéster carboxila funcionais e hidroxila saturadas VITEL® PE-100 e PE-200 disponíveis da Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, OH), e resinas de poliéster Dynapol® (por exemplo, resinas de poliéster hidroxila funcionais saturadas Dynapol® L e LH disponíveis da Degussa, Parsippany, N.J.).

As composições de revestimento de acordo com a invenção atual também contêm um reticulador, de preferência, com cerca de 0,1% a cerca de 10%, mais de preferência, cerca de 1% a cerca de 5%, mais de preferência, cerca de 2% a cerca de 4%, peso/peso, da composição de revestimento, em uma base de sólidos não voláteis (i.e. excluindo solventes ou veículos líquidos opcionais). O reticulador, de preferência, contém dois ou mais grupos funcionais capazes de sofrerem uma reação química com uma ou mais resina de poliéster hidroxila funcional, a resina de formaldeído, a resina de poliéster carboxila funcional e/ou a resina opcional de cresol-formaldeído.

A escolha do reticulador específico depende tipicamente do produto específico que está sendo formulado. Por exemplo, algumas

composições de revestimento são altamente coloridas (por exemplo, revestimento coloridos em ouro). Estes revestimentos poderão, tipicamente, ser formulados utilizando-se reticuladores que eles próprios tendem a ter uma cor amarelada. Ao contrário, os revestimentos brancos ou claros geralmente são formulados utilizando-se reticuladores que não são amarelados, ou com somente uma pequena quantidade de reticulador amarelado. Os reticuladores preferidos são substancialmente isentos de BPA móvel, BPF, BADGE e BFDGE.

O reticulador poderá ser uma só molécula, um dímero, um oligômero, um copolímero COO uma mistura dos mesmos. De preferência, o reticulador é um material polimérico, mais de preferência, um copolímero. Qualquer dos copolímeros bem conhecidos reticuláveis da classe amino-, isocianato funcionais ou hidroxila funcionais, pode ser utilizado. Por exemplo, as resinas reticuláveis aminoplast e fenoplast (i.e. fenólicas) contendo dois ou mais grupos ativos de hidrogênio (por exemplo, amino ou hidroxila) poderão ser utilizadas. De preferência, os reticuladores com isocianato bloqueado contendo dois ou mais grupos isocianato bloqueados, ou com um grupo isocianato e um grupo vinila, podem ser utilizados nas composições de revestimento.

Em certas realizações atualmente preferidas, o reticulador é escolhido tendo um isocianato bloqueado, tendo dois ou mais grupos funcionais de isocianato ou um grupo isocianato e um grupo vinila, capazes de reticulação com pelo menos um componente da composição de revestimento. De preferência, o isocianato bloqueado é um poliisocianato bloqueado alifático e/ou cicloalifático, por exemplo, HDI (hexametileno diisocianato), IPDI (isoforona diisocianato), TMXDI (bis[4[isocianatociclohexil]metano), H_{12} MDI (tetrametileno-m-xilideno diisocianato), TMI (isopropenil- dimetil-benzilisocianato) e dímeros ou trímeros dos mesmos. Agentes de bloqueio preferidos incluem, por exemplo, n-butanona oxima, ϵ -

caprolactama, dietil malonato, e aminas secundárias.

Reticuladores de isocianato bloqueados adequados são disponíveis comercialmente. Exemplos de reticuladores de isocianato bloqueados adequados disponíveis comercialmente incluem VESTANAT® B 1358 A, VESTANAT® EP B 1186 A, VESTANAT® EP B 1299 SV (todos disponíveis da Degussa Corp., Marl, Germany); e DESMODUR® VPLD 2078 e DESMODUR® BL 3175 (disponível da Bayer A.G., Leverkusen, Germany).

As resinas aminoplast reticuláveis poderão também ser utilizadas, por exemplo, os produtos de condensação de aldeídos, tais como formaldeído, acetaldeído, crotonaldeído, e benzaldeído, com substâncias contendo grupos amino ou amido, tais como uréia, melamina e benzoguanamina. Exemplos de reticuladores aminoplast adequados incluem, sem limitação, copolímeros contendo dois ou mais grupos funcionais amino. Os reticuladores aminoplast adequados são disponíveis comercialmente, e incluem copolímeros de benzoguanamina-formaldeído, copolímeros de melamina-formaldeído, copolímeros esterificados de melamina-formaldeído, e copolímeros de uréia-formaldeído. Um exemplo específico de um reticulador aminoplast útil é o copolímero de melamina-formaldeído totalmente alquilado disponível comercialmente da Cytec Industries (Cytec industries GMBH, Neuss, Germany) com a marca comercial CYMEL 303.

As resinas fenoplast reticuláveis poderão também ser utilizadas, como por exemplo, os produtos de condensação de aldeídos com fenóis. Formaldeído e acetaldeído são os aldeídos preferidos. Vários fenóis podem ser utilizados, tais como fenol, cresol, p-fenilfenol, p-terc-butilfenol, p-terc-fenol, e ciclopentilfenol. Exemplos de resinas fenoplast de reticulação adequadas (fenólicas) incluem copolímeros contendo dois ou mais grupos funcionais de hidroxila que são substancialmente isentos de BPA, BPF, BADGE e BFDGE.

Em certas realizações preferidas, reticuladores de fenol-formaldeído do tipo resol que poderão ser usados, são, por exemplo, do tipo fenol, butilfenol, xilenol e cresol-formaldeído, os tipos especificamente eterificados com butanol sendo preferidos para revestimentos de recipientes protetores [ver, por exemplo, Zeno Wicks, Jr., Frank N. Jones S. Peter Pappas, Organic Coatings; Science and Technology, vol. 1, pp. 184 - 186 (John Wiley & Sons: New York, 1992)].

Os reticuladores de fenoplast e aminoplast adequados são disponíveis comercialmente. Exemplos de resinas reticuláveis de fenol-formaldeído adequadas disponíveis comercialmente incluem aquelas conhecidas pelas marcas DUREZ® e VARCUM® da DUREZ Corp. (Dallas, Texas) ou Reichhold Chemical AG (Austria); (CO)POLYMEROX® da Monsanto Chemical Co. (St. Louis, Missouri); AROFENE® e AROTAP® da Ashland Chemical Co. (Dublin, Ohio); e BAKELITE® da Bakelite A.G. (Iserlohn, Germany).

Além da resina de poliéster funcional e do reticulador, a composição de revestimento também contém uma resina fenólica, de preferência, uma resina de fenol-formaldeído com cerca de 0,5% a cerca de 10%, mais de preferência, cerca de 1% a cerca de 5%, volume/volume, da composição de revestimento em base de sólidos não voláteis. A escolha da resina fenólica específica depende tipicamente do produto específico que está sendo formulado. Por exemplo, algumas composições de revestimento são altamente coloridas (por exemplo, revestimentos coloridos em ouro). Estes revestimentos poderão ser tipicamente formulados utilizando-se resinas de fenol-formaldeído que tendem a ter uma cor vermelha ou amarelada. Ao contrário, os revestimentos brancos ou claros, geralmente são formulados utilizando-se resinas resol-formaldeído não amareladas, ou somente uma pequena quantidade de resina amarelada. De preferência, as resinas de fenol-formaldeído são substancialmente isentas de PBA móvel, BPF, BADGE e

BFDGE.

De preferência, a resina de fenol-formaldeído é um material polimérico, mais de preferência, um copolímero. De preferência, a resina de fenol-formaldeído contém pelo menos dois grupos hidroxila capazes de sofrerem uma reação química com pelo menos uma ou mais resinas de poliéster funcional e/ou o reticulador, dessa forma efetuando a reticulação dentro da composição de revestimento durante a cura.

Resinas fenol-formaldeído adequadas são disponíveis comercialmente. Exemplos de resinas fenol-formaldeído disponíveis comercialmente incluem aquelas conhecidas pelas marcas DUREZ® e VARCUM® da DUREZ Corp. (Dallas, Texas) ou Reichhold Chemical AG (Austria); (CO)POLIMEROX® da Monsanto Chemical Co. (St. Louis, Missouri); AROFENE® e AROTAP® da Ashland Chemical Co. (Dublin, Ohio); e BAKELITE® da Bakelite A.G. (Iserlohn, Germany). Uma resina de fenol-formaldeído comercial atualmente preferida é a BAKELITE® PF6520 LB.

Em certas realizações atualmente preferidas, uma resina de resol-formaldeído não derivada de BPA ou Novolac diglicidil éter (NOGE) poderá ser utilizada em combinação com uma resina de fenol-formaldeído, para fornecer características melhoradas para a composição de revestimento protetora curada. Embora não desejando ser limitados por qualquer teoria específica, os solicitantes atualmente acreditam que uma resina de fenol-formaldeído poderá fornecer uma resistência melhorada contra ácido a uma composição de revestimento protetora curada, enquanto que uma resina de resol-formaldeído poderá fornecer uma flexibilidade melhorada para uma composição de revestimento protetora curada.

Uma resina de resol-formaldeído comercial atualmente preferida é a BAKELITE® HARZ 9989 LB. Mais de preferência, é utilizada uma combinação de BAKELITE® HARZ 9989 LB e BAKELITE® PF 6520

LB na composição de revestimento, de preferência, com uma relação em peso de cerca de 1 para 1 a cerca de 4 para 1, mais de preferência, de cerca de 2 para 1 a cerca de 3 para 1 em base de peso de BAKELITE® HARZ 9989 LB para BAKELITE® PF 6520 LB com base em sólidos não voláteis.

5 Conforme mencionado acima, em algumas realizações atualmente preferidas, a resina de fenol-formaldeído é também reticulável. Em outras realizações de exemplo, a resina de fenol-formaldeído poderá ser utilizada em conjunto com uma ou mais resinas aminoplast reticuláveis adequadas, como por exemplo: copolímeros de benzoguanamina-
10 formaldeído, copolímeros de melamina-formaldeído, copolímeros de melamina-formaldeído esterificados, e copolímeros de uréia-formaldeído. Um exemplo de uma resina aminoplast reticulável adequada é a CYMEL 303 (Cytec Industries, Neuss, Germany).

Ingredientes Opcionais

15 Os tipos de composições de revestimento que são encontrados como sendo mais efetivos na invenção atual são aqueles que combinam uma resina de poliéster funcional com um reticulador e uma resina fenólica na composição de revestimento. Um líquido carreador portanto não é um ingrediente essencial da composição de revestimento. Se é utilizado um
20 líquido carreador opcional, ele tipicamente é um solvente orgânico substancialmente não aquoso ou uma mistura de solvente, para efetuar uma remoção mais rápida do líquido carreador e efetuar uma cura mais rápida da composição embaixo do revestimento, após a aplicação no substrato.

25 Um solvente orgânico substancialmente não aquoso pode incluir uma quantidade relativamente pequena de água, como até cerca de 5% por peso total da composição de revestimento, sem afetar adversamente as propriedades de inibição da corrosão do metal da composição de revestimento por cima do revestimento, antes ou após a cura. A água pode ser adicionada intencionalmente na composição, ou pode estar presente na composição

inadvertidamente, como quando a água está presente em um componente específico incluído na composição de revestimento.

Os solventes orgânicos ou as misturas de solventes orgânicos substancialmente não aquosos, poderão ser utilizados vantajosamente como o líquido carreador, por exemplo, para a obtenção de reologia de revestimento mais favorável, para obter uma secagem ou tempo de cura mais rápido, ou para dissolver ou solubilizar efetivamente o outro componente da composição de revestimento (por exemplo, a resina de poliéster funcional ou o reticulador). Em geral, o líquido carreador substancialmente não aquoso é escolhido para ter uma volatilidade suficiente para evaporar essencialmente totalmente a composição de revestimento durante o processo de cura, como durante o aquecimento em torno de 175- 205°C durante cerca de 8 a cerca de 12 minutos.

Os solventes orgânicos que são especialmente úteis como veículos líquidos opcionais incluem hidrocarbonetos alifáticos (por exemplo, espíritos minerais, querosene, nafta com alto ponto de ignição, e semelhantes); hidrocarbonetos aromáticos (por exemplo, benzeno, tolueno, xileno, solvente de nafta 100, 150, 200 e semelhante); e álcoois (por exemplo, etanol, propanol, i-propanol, butanol, isobutanol e semelhante); cetonas (por exemplo, acetona, butanona, ciclo-hexanona, metil aril cetonas, e etil aril cetonas, metil isoamil cetonas, e semelhantes); ésteres (por exemplo, acetato de etila, acetato de butila e semelhantes); glicóis (por exemplo, butil glicol), glicol éteres (por exemplo metoxi- propanol); glicol éteres (por exemplo, etileno glicol monometil éter, etileno glicol monoetil éter, etileno glicol monobutil éter, propileno glicol monometil éter, e semelhantes); glicol ésteres (por exemplo, butil glicol acetato, metoxipropil acetato e semelhantes); e misturas dos mesmos.

A quantidade de veículo não aquoso incluída na composição de revestimento é limitada principalmente pelas propriedades reológicas

desejadas, ou necessárias, para a aplicação da composição no substrato. Usualmente, uma quantidade suficiente de veículo não aquoso é incluída na composição de revestimento para produzir uma composição que pode ser facilmente processada e que pode ser aplicada em um substrato metálico, facilmente e uniformemente, e que é suficientemente removida da composição de revestimento durante a cura dentro do tempo de cura desejado.

Assim sendo, essencialmente qualquer veículo substancialmente não aquoso é útil na composição de revestimento atual desde que o veículo substancialmente não aquoso disperse e/ou solubilize adequadamente os componentes da composição de revestimento; seja inerte com relação à interação com os componentes da composição; não afete adversamente a estabilidade da composição de revestimento ou a habilidade do revestimento de inibição de corrosão para inibir a corrosão do substrato metálico; seja evaporado rapidamente, e essencialmente totalmente, e relativamente rapidamente, para produzir uma composição de revestimento curada que inibe a corrosão do substrato metálico, demonstra boa adesão e flexibilidade, e tem boas propriedades químicas e físicas.

Um ingrediente opcional é um catalisador, para aumentar a velocidade de cura ou reticulação nas composições de revestimento. Geralmente, os catalisadores ácidos poderão ser utilizados para acelerarem a velocidade de cura das composições de revestimento. O catalisador, tipicamente está presente em uma quantidade de 0,05% a cerca de 5%, e de preferência, cerca de 0,1% a cerca de 1,5%, por peso de material não volátil.

Exemplos de catalisadores adequados incluem, mas não são limitados a, compostos amônio quaternários, compostos fosforosos, e compostos de estanho e zinco, como halogeneto de tetraalquil amônio, um iodeto ou acetato de tetraalquil ou tetraaril fosfônio, octoato de estanho, octoato de zinco, trifenil fosfina, e catalisadores semelhantes conhecidos pelas pessoas versadas na técnica.

Os catalisadores que poderão ser adequados para acelerarem a velocidade de cura da composição de revestimento incluem, por exemplo, a soluções de ácido fosfórico (por exemplo, uma solução de ácido fosfórico aquosa a 85% em butil glicol com uma relação em peso de 1:1), soluções de éster de ácido fosfórico (por exemplo, ADDITOL XK 406®, disponível da Cytec Surface Specialties Inc., West Paterson, New Jersey), ácido dodecil benzeno sulfônico (por exemplo, CYCAT 600® disponível da Cytec Surface Specialties, Inc., West Paterson, New Jersey), e catalisadores de alumínio (por exemplo, sec-butóxido de alumínio, AKSO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, Illinois).

Em certas realizações atualmente preferidas, os catalisadores de estanho são usados para acelerar a velocidade de cura da composição de revestimento, de preferência, uma mistura de mono- e di-octil mercaptídeos de estanho (por exemplo, TINSTAB OTS 17 MS® disponível da AKSO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, Illinois), ou dibutilestanho dilaurato (por exemplo, FASCAT® disponível da Atofina Chemicals, Inc., Philadelphia, PA). Um catalisador especialmente preferido é o RD4169 (Tegocoat 722®, disponível da Goldschmidt TIB GmbH, Mannheim, Germany @ 20%, peso/peso, no Solvente Aromático 100).

As composições de revestimento que devem ser utilizadas como revestimentos protetores para substratos metálicos, incluem opcionalmente um lubrificante natural ou sintético. Os lubrificantes adequados incluem, por exemplo, ceras alifáticas de cadeia longa, cera de carnaúba, dispersões de cera natural e sintética (por exemplo, Lanco Glidd 4518 V disponível da Lubrizol, Corp., Wickliffe, OH), ceras de poli(tetrafluoretileno), e misturas, ou dispersões das mesmas. Os lubrificantes preferidos incluem a dispersão de cera Luba-Print 887/C (uma dispersão de cera carnaúba disponível da L. P. Bader & Co., GmbH, Rottweil, Germany) e L16832 (um óleo de fritura parcialmente hidratado derivado de sementes de

girassol @ 20%, peso/peso, em solvente Nafta 150® disponível da Unilever, Corp., Austria).

Em algumas realizações, pode ser adicionado um pigmento nas composições de revestimento. Pigmentos adequados, como flocos de alumínio, dióxido de titânio e óxido de zinco, poderão ser adicionados para melhorarem a aparência do revestimento protetor, ou para atuarem como removedores de sulfeto de hidrogênio emitido por alimentos que atuam para manchar ou escurecer um revestimento protetor. Um pigmento, como flocos de alumínio, pode estar presente nas composições de revestimento, tipicamente em uma concentração de cerca de 2 a cerca de 15% em peso, mais tipicamente, de cerca de 5 a cerca de 10% em peso da composição em base de sólidos não voláteis. Um pigmento como dióxido de titânio também pode estar presente nas composições de revestimento, tipicamente, em uma quantidade de cerca de 35% a cerca de 50% em peso, mais tipicamente, de cerca de 40 a cerca de 45% em peso da composição de revestimento em uma base de sólidos não voláteis. O óxido de zinco também pode estar presente nas composições de revestimento, tipicamente em uma quantidade de cerca de 0,5% a cerca de 30% em peso, mais tipicamente, de cerca de 5 a cerca de 15% em peso da composição de revestimento em base de sólidos não voláteis.

Em algumas realizações, um ou mais componentes adicionais do copolímero poderão ser adicionados nas composições de revestimento. Copolímeros adequados incluem copolímeros de solução de vinila (PVC), copolímeros de solução de poli(vinila), copolímeros meta (acrílicos) dispersados ou em solução, e resinas de poliéster em solução. Polímeros adequados são disponíveis comercialmente, e incluem copolímeros vinílicos em solução UCAR® (disponíveis da Dow Chemical Co., Midland MI), copolímeros de poli(vinil) butiral em solução BUTVAR® (disponíveis da Solutia, Inc, Philadelphia, PA), copolímeros (meta)acrílicos em solução ELVACITE, e resinas de poliéster em solução VITEL®.

Dependendo da aplicação desejada, as composições de revestimento poderão incluir outros aditivos, tais como água, solventes coalescentes, agentes de nivelamento, tensoativos, agentes de umidificação, dispersantes (por exemplo, lecitina), eliminadores de espuma (por exemplo, (poli) siloxanos modificados, agentes de espessamento (por exemplo, metil celulose), aceleradores de cura, agentes de colocação em suspensão, promotores de adesão, agentes de reticulação, inibidores de corrosão, cargas (por exemplo, dióxido de titânio, ou óxido de zinco, alumínio), agentes opacificantes (por exemplo, sílica precipitada) e semelhantes. Aditivos atualmente preferidos incluem BYK- 357 (disponível da BYK-Chemie, GmbH, Wesel, Germany) e POLYSLIP VS 86 (disponível da Rohm & Haas Corp., Philadelphia, PA).

Disponível da Dow Chemical Co., Midland, MI).

Produção e Uso das Composições de Revestimento de Exemplo

A invenção atual também apresenta um método de revestimento de um substrato metálico com composições de revestimento endurecíveis, incluindo uma resina de poliéster funcional, um reticulador, e uma resina de fenol-formaldeído. Em certas realizações atualmente preferidas, as composições de revestimento endurecíveis incluem uma resina de poliéster funcional e um reticulador de isocianato bloqueado. Em certas realizações mais preferidas, as composições de revestimento endurecíveis incluem uma resina de poliéster hidroxila funcional, uma resina de poliéster carboxila funcional, um reticulador de isocianato bloqueado, e opcionalmente, uma resina de cresol-formaldeído. Um líquido carreador substancialmente não aquoso, um catalisador e um pigmento.

Nas realizações atualmente preferidas, é apresentado um método de revestimento de um substrato metálico para produzir um material composto, onde o material composto é completamente isento de BPA, BPF, BADGE e BFDGE. Em certas realizações preferidas, a composição de

revestimento é substancialmente isenta de BPA móvel, BPF, BADGE e BFDGE. O material composto é especialmente útil na fabricação de um recipientes para a estocagem de alimentos, incluindo recipientes com partições múltiplas tendo sistemas de fecho na extremidade "fáceis de serem abertos", onde o revestimento protetor endurecido contata os alimentos.

É ainda apresentado um recipiente de armazenagem de alimentos derivado de um substrato metálico tendo pelo menos uma superfície substancialmente revestida com a composição de revestimento endurecida que é substancialmente isenta de BPA móvel, BPF, BADGE e BFDGE. As composições de revestimento protetor do substrato metálico de exemplo da invenção atual poderão ser utilizadas como revestimentos protetores de superfície na fabricação de embalagens metálicas de chapas de estanho, chapas de estanho eletrolíticas, aço isento de estanho e alumínio. Sistemas de revestimento de exemplo poderão ser usados, tanto para o revestimento interior como para o exterior de recipientes de alimentos, metálicos, com três partes e que são profundos, mas são especialmente preferidos para o revestimento interior de recipientes de alimentos de sistemas de fecho na extremidade "fáceis de serem abertos", onde o revestimento protetor endurecido contata o alimento.

As composições de revestimento da invenção atual poderão ser preparadas por métodos convencionais, de várias formas. Por exemplo, as composições de revestimento poderão ser preparadas simplesmente pela mistura da resina de poliéster funcional, o reticulador, a resina de fenol-formaldeído, e qualquer ingrediente opcional, em qualquer ordem desejada, com agitação suficiente. A mistura resultante poderá ser misturada até que todos os ingredientes da composição estejam substancialmente misturados homogeneamente.

Alternativamente, as composições de revestimento poderão ser preparadas como uma solução ou dispersão líquida misturando-se em um

líquido carreador opcional substancialmente não aquoso a resina de poliéster funcional, o reticulador, a resina de fenol-formaldeído, e quaisquer ingredientes opcionais, em qualquer ordem desejada, com agitação suficiente. Uma quantidade adicional de um líquido carreador substancialmente não aquoso poderá ser adicionada nas composições de revestimento para o ajuste da quantidade de material não volátil na composição de revestimento, até um nível desejável para um revestimento efetivo. Por exemplo, a composição de revestimento poderá ser preparada adicionando-se o material de copolímero fenólico em uma solução da resina de poliéster em uma mistura de solvente que poderá incluir uma cetona, um éster, solventes aromáticos e uma pequena quantidade de água.

Onde, conforme seja preferido, a composição de revestimento é aplicada como um revestimento líquido, a composição de revestimento tipicamente é produzida através da mistura intensa das matérias-primas em temperaturas de cerca de 10°C a cerca de 40°C, mais de preferência, de cerca de 15°C a cerca de 35°C, para obter-se um líquido substancialmente homogêneo. Quando aplicada como um revestimento líquido, a composição de revestimento, tipicamente apresenta um teor de sólidos de cerca de 20% a cerca de 70% em peso de material não volátil, mais de preferência, de cerca de 25% a cerca de 50% em peso de material não volátil.

A composição de revestimento, de preferência, é aplicada como uma dispersão de sólidos em um líquido carreador substancialmente não aquoso, e de preferência, apresenta um teor de sólidos de cerca de 5% a cerca de 70%, mais de preferência, de cerca de 15% a cerca de 65% em peso, mais de preferência, de cerca de 25% a cerca de 50% em peso de material não volátil. Se as composições de revestimento são preparadas com componentes opcionais particulados, tais como um pigmento, as etapas de preparação poderão ser variadas adequadamente. Especialmente, a composição de revestimento, de preferência, poderá ser produzida através de mistura intensa

ou com moagem média das matérias-primas em temperaturas de cerca de 10°C a cerca de 40°C, mais de preferência, cerca de 15°C a cerca de 35°C, para obter-se uma dispersão sólida/líquida substancialmente homogênea. Em realizações da invenção atual que incorporam pigmentos, como flocos de 5 alumínio, óxido de zinco e dióxido de titânio, a composição de revestimento pigmentada resultante tipicamente tem uma relação entre o pigmento e o aglutinante em torno de 0,5:1 a cerca de 0,85:1, e mais tipicamente, cerca de 0,6:1 a cerca de 0,7:1. A relação entre o pigmento e o aglutinante é medida, com base no peso, como partes de um pigmento para cada parte de 10 copolímero, ou não pigmento, que inclui todos os componentes de revestimento que não são pigmentos e não são volatilizados após a etapa de cura.

As composições de revestimento endurecíveis da invenção atual são úteis como revestimentos protetores para evitar a contaminação de 15 alimentos contidos em um recipiente para acondicionamento metálico pelo metal para acondicionamento ou pelo verniz protetor, e para evitar o ataque dos alimentos sobre o recipiente metálico. As composições de revestimento protetoras da invenção são especialmente efetivas para o fornecimento de resistência ao ataque pelos alimentos e bebidas acidulados.

20 As composições são especialmente úteis no revestimento de latas para alimentos ou bebidas, especialmente os interiores de tais latas. Os seus níveis virtualmente não detectáveis de BPA, BPF, BADGE e BFDGE e as suas outras propriedades químicas, físicas e mecânicas, faz com que elas sejam composições especialmente desejáveis para o revestimento do interior 25 de recipientes de armazenagem de alimentos com partes múltiplas.

As composições de revestimento mencionadas anteriormente são especialmente bem adaptadas para uso como um revestimento interno da superfície para recipientes para acondicionamento de alimentos com partes múltiplas (por exemplo, latas com dois pedaços, latas com três pedaços, etc).

As latas com dois pedaços são fabricadas unindo-se um corpo de lata (tipicamente um corpo de metal estirado) com um sistema de fecho na extremidade da lata (tipicamente com uma extremidade metálica estirada). As composições de revestimento da invenção são bem adequadas para uso em situações de contato com alimentos que poderão ser utilizados no interior de tais latas e componentes usados na fabricação de recipientes para alimentos. Os sistemas de revestimento da invenção atual são especialmente bem adequados para produzirem um revestimento protetor na superfície interna dos sistemas de fecho nas extremidades "fáceis de serem abertos" utilizados na fabricação de recipientes para alimentos e bebidas, e especialmente alimentos embalados a vácuo.

Os revestimentos protetores para a fabricação de recipientes para alimentos e bebidas poderão ser aplicados nos substratos metálicos e curados em filmes em alta velocidade, em linhas de revestimento de alta velocidade (por exemplo, linhas de revestimento de rolos). Os agentes de revestimento são aplicados no processo de revestimento por rolo continuamente em linha de rolos ou em batelada, em linhas de revestimento de chapas, em metais finos como alumínio, placas de estanho, aço isento de estanho ou aço cromado, e então reagidos em altas temperaturas. Os metais revestidos assim produzidos são então formatados para formarem os artigos para acondicionamento de metal desejados, através de processos tais como, por exemplo, estiramento, estampagem, dobramento e reviramento de bordos. Este processamento requer uma flexibilidade muito elevada e uma adesão excelente dos agentes de revestimento utilizados. Os revestimentos protetores, portanto, de preferência, não devem experimentar nenhuma alteração na função protetora devido aos processos de reformatação e de preferência, devem apresentar uma boa adesão do substrato e superfícies intactas de filmes após o processamento em recipientes.

As linha modernas de revestimento de rolos em alta velocidade

requerem revestimentos que serão secos e curados dentro de alguns segundos quando aquecidos rapidamente até as temperaturas pico do metal de 420 ° F a 550 ° F (cerca de 215°C a cerca de 300°C). Vários artigos para acondicionamento metálicos, depois de serem cheios com os alimentos, são submetidos a altas temperaturas semelhantes em processos térmicos para a conservação do alimento (por exemplo, pasteurização ou esterilização). Depois destes processos térmicos de alta temperatura, os revestimentos protetores idealmente apresentam pouca ou nenhuma alteração com relação à função protetora, adesão, flexibilidade, aparência, ou composição química.

As composições de revestimento da invenção, geralmente poderão ser aplicadas como revestimentos em uma variedade de substratos metálicos, tais como chapas de estanho, aço isento de estanho, alumínio e suas ligas, e semelhantes. As composições poderão ser aplicadas como um filme através de meios convencionais, tais como escovamento, revestimento por rolo ou aspersão. O revestimento por rolo é um método preferido quando se faz o revestimento de rolos de chapas metálicas planas para a fabricação de latas, e a aspersão é tipicamente preferida quando se revestem latas previamente formadas.

De preferência, as composições de revestimento são aplicadas como uma camada ou filme substancialmente uniforme e contínuo, isento de defeitos, sobre o substrato metálico, apesar de, em algumas realizações, uma camada básica poder ser aplicada no substrato metálico antes da aplicação das composições de revestimento, de acordo com a invenção atual. De preferência, as composições de revestimento curadas são substancialmente isentas de defeitos na superfície, tais como, por exemplo, crateras, furos, e regiões desidratadas.

Os revestimentos metálicos geralmente são aplicados nas chapas metálicas em uma de duas maneiras, cada uma delas envolvendo condições diferentes de revestimento e cura. As chapas metálicas revestidas

poderão ser fabricadas como corpos ou extremidades de lata em uma etapa posterior na operação de fabricação. Um processo, chamado de processo de cozimento da chapa, envolve o revestimento por rolo de um grande chapa metálica. Estas chapas são então colocadas na posição vertical em suportes e os suportes são tipicamente colocados em fornos durante cerca de 10 minutos para atingirem as temperaturas de pico do metal em torno de 180°C a cerca de 205°C. Em um segundo processo conhecido como revestimento em rolo, grandes rolos com metal de espessura fina (por exemplo, aço ou alumínio) são desenrolados, revestidos por rolo, curados termicamente e re-enrolados. Durante o processo de revestimento em rolo, o tempo total de residência nos fornos de cura variará de cerca de 2 segundos a cerca de 20 segundos, com temperaturas de pico de metal tipicamente alcançando cerca de 215°C a cerca de 300°C.

A invenção atual poderá ser útil como um revestimento líquido aplicado por aspensão, para o interior de latas para alimentos, feitas de chapa de estanho com dois compartimentos, estiradas e revestidas (i.e. "latas de chapa de estanho D&I"). A invenção atual também oferece uma utilidade em outras aplicações de revestimento de substrato metálico. Estas aplicações adicionais incluem, mas não são limitadas a: revestimentos de rolo, revestimentos de chapas, e semelhantes.

Um revestimento de rolo é descrito como o revestimento de um rolo contínuo composto de um metal (por exemplo, aço ou alumínio). Tão logo seja revestido, o rolo de revestimento é submetido a um ciclo de cura térmico curto, e/ou ultra violeta e/ou eletromagnético, que leva à secagem e cura do revestimento. Os revestimentos de rolos produzem substratos metálicos revestidos (por exemplo, de aço e/ou alumínio) que podem ser fabricados em artigos formatados, tais como latas para alimentos estiradas com duas partes, latas para alimentos com três partes, terminais de latas para alimentos, latas estiradas e prensadas, extremidades de latas de bebidas e

semelhantes.

Um revestimento de chapa é descrito como o revestimento de partes separadas de uma variedade de metais (por exemplo, aço ou alumínio) que foram previamente cortadas em "chapas" quadradas ou retangulares. As dimensões típicas destas chapas são de aproximadamente 1 m². Tão logo sejam revestidas, cada chapa é curada. Tão logo sejam secadas e curadas, as chapas do substrato revestido são recolhidas e preparadas para a fabricação subsequente. Os revestimentos de rolo produzem um substrato metálico revestido (por exemplo, aço ou alumínio) que pode ser fabricado com sucesso em artigos prontos, tais como latas para alimentos estiradas com duas partes, latas para alimentos com três partes, extremidades de latas para alimentos, latas prensadas e estiradas, extremidades de latas para bebidas e semelhantes.

O método da invenção atual inclui a aplicação de uma primeira composição de revestimento endurecível em pelo menos uma superfície de um substrato metálico; a aplicação de uma segunda composição de revestimento endurecível sobre a primeira composição de revestimento endurecível, onde a segunda composição de revestimento endurecível inclui uma resina de poliéster hidroxila funcional, uma resina de poliéster carboxila funcional, um reticulador, e uma resina de fenol-formaldeído; e a cura da primeira e da segunda composições de revestimento endurecíveis para a produção de um revestimento compósito endurecido sobre o substrato metálico.

Uma pessoa versada na técnica entende que a primeira e a segunda composições de revestimento endurecíveis poderão ser aplicadas em um só passo, ou em passes múltiplos, ou em combinação com camadas adicionais de revestimento colocadas entre o substrato metálico e a primeira composição de revestimento endurecível (por exemplo, uma camada básica), ou sobre o topo da segunda camada de revestimento (por exemplo, um revestimento de colagem ou verniz). Em algumas realizações atualmente

preferidas, as composições de revestimento da invenção atual são aplicadas em dois ou mais passes em seqüência, para formar um revestimento compósito de camadas múltiplas. Nas realizações de exemplo, a primeira composição de revestimento endurecível tem uma composição química que é quimicamente distinta do segundo revestimento endurecível. Em certas realizações atualmente preferidas, a primeira composição de revestimento endurecível tem uma composição química que é substancialmente idêntica à composição química da segunda composição de revestimento endurecível.

Uma pessoa versada na técnica entende ainda que composições de revestimento "substancialmente idênticas" poderão ter pequenas variações na composição química com relação à natureza química e à concentração de ingredientes opcionais, tais como solventes, catalisadores, pigmentos, e semelhantes; e na percentagem geral de material não volátil nas composições de revestimento. No entanto, os constituintes reivindicados independentemente de cada composição de revestimento endurecível (por exemplo, as resinas de poliéster hidroxila funcional e carboxila funcional, o reticulador e a resina de fenol-formaldeído) de preferência, estão presentes com a mesma relação em peso relativa em base de sólidos não voláteis em composições de revestimento "substancialmente idênticas".

Em outras realizações atualmente preferidas, cada uma das primeira e segunda composições de revestimento endurecíveis apresenta, de preferência, um peso do revestimento seco de cerca de 6 a cerca de 12 g por metro quadrado (g/m^2) em uma base de sólidos não voláteis. O método preferido de aplicação da primeira e da segunda composição de revestimento endurecível no substrato metálico é o revestimento por rolo, por exemplo, através de revestimento direto por rolo, revestimento reverso por rolo, revestimento por roto-gravura e semelhantes. As composições de revestimento atuais geralmente podem ser revestidas por rolo para produzirem filmes compostos curados tendo pesos totais de revestimento seco de cerca de

12 g/m² a cerca de 24 g/m².

Em certas realizações atualmente preferidas, a primeira e a segunda composições de revestimento endurecíveis na superfície do substrato metálico são pelo menos parcialmente curadas (i.e. endurecidas ou reticuladas) através de exposição a calor, radiação actínica (por exemplo, cura através de ultra violeta ou infravermelho), radiação eletromagnética (por exemplo, cura através de feixe de elétrons), combinações dos mesmos e semelhantes. Em certas realizações mais preferidas, a primeira composição de revestimento endurecível sobre a superfície do substrato metálico é pelo menos parcialmente curada antes da aplicação da segunda composição de revestimento endurecível sobre a primeira composição de revestimento endurecível e a cura das camadas compostas para a produção de um revestimento compósito endurecido sobre o substrato metálico.

Em várias realizações de exemplo, cada uma das, ou de preferência, ambas a primeira e a segunda composições de revestimento endurecíveis, podem ser secadas e curadas através de aquecimento para expulsar pelo menos uma porção de qualquer líquido carreador opcional e para acelerar a reação de reticulação do reticulador com um ou mais dos componentes das composições de revestimento. As composições revestidas são tipicamente aquecidas até cerca de 150 - 220°C durante cerca de 1 a 20 minutos, para formar um filme endurecido e seco. Se o revestimento é aplicado utilizando-se um processo de cozimento da chapa, o substrato metálico revestido, de preferência, é curado em uma temperatura em torno de 175°C a cerca de 205°C durante cerca de 8 a cerca de 10 minutos. Ao contrário, quando o revestimento é executado utilizando-se um processo de revestimento de rolo, o substrato metálico revestido, de preferência, é curado através de aquecimento durante cerca de 2 a cerca de 20 segundos em uma temperatura em torno de 230°C a cerca de 300°C.

As composições de revestimento protetoras endurecidas da

invenção atual apresentam uma boa adesão, tanto no substrato metálico como dentro das camadas do composto revestido (i.e., adesão entre revestimentos). As composições de revestimento compostas endurecidas sobre o substrato metálico poderão ser formatadas mecanicamente para formarem recipientes para alimentos ou sistemas de fecho na extremidade "fáceis de serem abertos"; por exemplo, através de estiramento, dobramento e reviramento de bordos. Depois da formatação, os recipientes metálicos poderão ser cheios com o alimento, e então esterilizados. As composições de revestimento compostas endurecidas da invenção atual geralmente apresentam uma boa flexibilidade e resistência química, especialmente na presença de alimentos contendo ácido acético, ácido cítrico e/ou ácido láctico, usualmente sem apresentarem perda de adesão ou de cor.

Os exemplos que se seguem se destinam a ilustrar a preparação e uso da invenção descrita atualmente, mas não se destinam a ser limitantes de forma alguma.

Exemplos

Nos exemplos que se seguem, as composições de revestimento da invenção foram aplicadas em substratos metálicos, curadas e utilizadas para fabricarem recipientes de armazenagem de alimentos e especialmente sistemas de fecho metálicos para recipientes de alimentos ou de bebidas. O exemplo 1 ilustra uma composição de revestimento de exemplo de acordo com a invenção atual. A composição de revestimento do primeiro revestimento do exemplo é composta de uma resina de poliéster hidroxila funcional, uma resina de poliéster carboxila funcional, um reticulador e pelo menos uma resina de fenol-formaldeído.

Conforme mostrado na tabela 1, a composição de revestimento do primeiro revestimento do exemplo 1 inclui uma resina de poliéster hidroxila funcional (URALAC ZW 5007 SH, disponível da DSM Resins U.S., Inc., Augusta, GA); um reticulador IPDI bloqueado de caprolactama

(isocianato bloqueado) (DESMODUR VPLS 2078, disponível da Bayer A. G., Leverkusen, Germany); uma resina de fenol-formaldeído (BAKELITE PF 6520 LB, disponível da Bakelite A. G., Iserlohn, Germany); duas resinas opcionais resol-formaldeído (PHENODUR PR 285/55 IB/B, disponível da
5 CYTEC Industries, West Paterson, N.J.; e BAKELITE HARZ 9989 LB, disponível da Bakelite A. G., Iserlohn, Germany); uma resina de poliéster carboxila funcional (PHENODUR® VPM 1150/50 EPAC, disponível da CYTEC Industries, West Paterson, N.J.); veículos líquidos opcionais substancialmente não aquosos RHODIASOLV RPDE (disponível da Rhodia,
10 U.S.A., Cranbury, NJ), Aromatic 100 European (disponível da Exxon-Mobil Chemical Co., Houston, TX) e acetona (disponível da Dow Oxigenated Solvents, Midland, MI); e um catalisador opcional (R4169, uma mistura a 20%, peso/peso, de TEGOCOAT® 722, disponível da Goldschmidt TIB GmbH, Mannheim, Germany, em solvente Aromatic 100®, disponível da
15 Exxon-Mobil Chemical Co., Houston, TX); lubrificantes opcionais (LUBA-PRINT 887/C, disponível da L.P. Bader & Co., GmbH, Rottweil, Germany; e L16832, uma mistura a 20%, peso/peso, de óleo de fritura parcialmente hidratado derivado de semente de girassol, disponível da Unilever® GmbH, Austria, misturados em solvente Nafta 150®, disponível da Exxon-Mobil
20 Chemical Co., Houston, TX); e aditivos opcionais de revestimento (BYK 357, disponível da BYK-Chemie, GmbH, Wesel, Germany; e POLYSLIP VS 86, disponível da Rohm & Haas Corp., Philadelphia, PA).

As primeiras nove matérias-primas foram combinadas na ordem listada na tabela I, e então misturadas em uma temperatura abaixo de
25 40°C até que foi obtida uma mistura fluida, substancialmente homogênea. As quatro últimas matérias-primas foram então adicionadas com mistura adicional, e as composições de revestimento foram então imediatamente revestidas.

A composição de revestimento do exemplo I foi aplicada em

5 rolos de chapas de estanho galvanizadas como um sistema de revestimento de um só revestimento ou de dois revestimentos no qual o primeiro revestimento e o segundo revestimento eram composições quimicamente idênticas. Em ambos os exemplos de revestimento único e de dois revestimentos, as composições do primeiro revestimento foram curadas durante aproximadamente 12 minutos em torno de 200°C, e as composições do segundo revestimento foram curadas durante aproximadamente 10 minutos em torno de 190°C. As composições curadas do primeiro revestimento apresentaram um peso de revestimento de aproximadamente 8 g/m², e as composições curadas do segundo revestimento apresentaram um peso de revestimento de aproximadamente 8 - 12 g/m².

15 Os substratos metálicos revestidos compostos resultantes foram convertidos em sistemas de fecho na extremidade com diâmetro de 73 mm e latas metálicas, que foram testadas de acordo com os métodos de desempenho de filme curado descritos abaixo.

TABELA I: Composição de revestimento de poliéster reticulado de exemplo (Exemplo 1)

| Matéria-prima | Quantidade (kg) |
|---|-----------------|
| URALAC TM ZW 5007 SH | 90,00 |
| RHODIASOLVE TM RPDE | 30,00 |
| AROMATIC 100 EUROPEAN | 10,00 |
| DESMODUR TM VP LS 2078 | 10,00 |
| BAKELITE TM HARZ 9989 LB | 4,45 |
| BAKELITE TM PF 6520 LB | 2,80 |
| PHENODUR TM PR285/551B/B | 2,70 |
| PHENODUR TM VPM1150/50EPAC | 0,70 |
| BYK TM 357 | 1,35 |
| R4169 Catalyst | 0,85 |
| LUBA-PRINT TM 887/C Wax Dispersion | 1,75 |
| POLYSLIP TM VS 86 Lubricant | 1,75 |
| L16832 Lubricant | 0,75 |
| TOTAL: | 157,10 |
| Acetona | >100x |
| VPM 1150 (% em peso de sólidos não voláteis) | 0,446 |

O exemplo 2 ilustra uma composição de revestimento com dois revestimentos de exemplo, de acordo com a invenção atual. A

composição de revestimento do primeiro revestimento de exemplo do exemplo 2 é composta de uma ou mais resinas de poliéster funcional e uma ou mais resinas de fenol-formaldeído. Conforme mostrado na tabela 2, a composição de revestimento do primeiro revestimento de exemplo inclui uma

5 resina de poliéster saturado (URALAC ZW 5363 SN, disponível da DSM Resins, Zwolle, The Netherlands) misturada em uma mistura de veículos líquidos substancialmente não aquosos (éster dibásico (DBE) e veículos líquidos de 1-metoxi-propil-2 acetato, ambos disponíveis da Dow Oxygenated Solvents, Midland, MI); uma resina de fenol-formaldeído (BAKELITE 9989

10 LB, disponível da Bakelite A. G., Iserlohn, Germany), duas resinas opcionais de resol-formaldeído (BAKELITE 6581 LB, disponível da Bakelite A.G., Iserlohn, Germany; e PHENODUR PR 612, disponível da CYTEC Industries, West Paterson, N.J.); um líquido carreador opcional substancialmente não aquoso (butil glicol acetato, disponível da Dow Oxygenated Solvents,

15 Midland, MI); catalisadores opcionais (R 4149, 10%, peso/peso, de BYK® 310, disponível da BYK-Chemie, GmbH, Wesel, Germany e misturados em acetato PM (PMA); e 10%, peso/peso, de CYCAT® 600, disponível da CYTEC Industries, West Paterson, N.J., misturado com o solvente PM); e um aditivo opcional de revestimento (BYK 357, disponível da BYK-Chemie,

20 GmbH, Wesel, Germany).

A composição de revestimento do segundo revestimento de exemplo do exemplo 2, é composta de uma ou mais resinas de poliéster funcional, um reticulador de isocianato bloqueado e uma ou mais resinas de fenol-formaldeído. Conforme mostrado na tabela 2, a composição de exemplo

25 do segundo revestimento inclui uma mistura de duas resinas de poliéster saturadas funcionais (DYNAPOL® LH 826 -05A, uma mistura a 55%, peso/peso, em um líquido carreador substancialmente não aquoso disponível; e DYNAPOL® LS 436 - 12, uma mistura a 60%, peso/peso, em um líquido carreador substancialmente não aquoso, ambos disponíveis da Degussa,

GMbH, Frankfurt, Germany); um reticulador IPDI bloqueado de caprolactama (isocianato bloqueado) (DESMODUR VPLS 2078, disponível da Bayer A.G., Leverkusen, Germany); uma resina de fenol-formaldeído (PHENODUR® PR 308, uma mistura a 62%, peso/peso, em um líquido

5 carreador substancialmente não aquoso, disponível da CYTEC Industries, West Paterson, N.J.); veículos líquidos opcionais substancialmente não aquosos (RHODIASOLV® RPDE, disponível da Rhodia, U.S.A., Cranbury, NJ; e butil glicol acetato, disponível da Dow Oxigenated Solvents, Midland, MI); um catalisador opcional (R4165, uma mistura a 37,5%, peso/peso, de

10 METATIN® Kat. S26, disponível da Acima, Buchs, Switzerland; 12,5%, peso/peso, de FASCAT® 4102, disponível da CECA ATO, Paris, France; e 50%, peso/peso, de um líquido carreador substancialmente não aquoso, Solvesso® 150, disponível da Exxon-Mobil Chemical Co., Houston, TX); e um lubrificante opcional (LUBA-Print 887/C, disponível da L.P. Bader &

15 Co., GmbH, Rottweil, Germany); e aditivos opcionais de revestimento (BYK 357, disponível da BYK-Chemie, GmbH, Wesel, Germany; ARADUR® 3380-1, uma mistura a 35%, peso/peso, em PMA, disponível da Huntsmann GmbH, Frankfurt, Germany; e POLYSLIP VS 86, disponível da Rohm & Haas Corp., Philadelphia, PA).

20 As matérias-primas da composição do primeiro revestimento do exemplo 2 foram combinadas em um vaso na ordem listada na tabela 2, e então misturadas em uma temperatura abaixo de 40°C até ser obtida uma mistura fluida da composição do primeiro revestimento substancialmente homogênea. As matérias-primas da composição do segundo revestimento do

25 exemplo 2 foram combinadas em um vaso separado na ordem listada na tabela 2, e então misturadas em uma temperatura abaixo de 40°C, até que foi obtida uma mistura fluida, da composição da mistura do segundo revestimento substancialmente homogênea.

A composição de revestimento do primeiro revestimento de

exemplo do exemplo 2 foi aplicada nos rolos da chapa de estanho (ETP) galvanizada, e curada a aproximadamente 200°C durante aproximadamente 12 minutos. A composição de revestimento do segundo revestimento de exemplo do exemplo 2 foi então aplicada sobre a superfície da composição do primeiro revestimento e foi curada a aproximadamente 200°C durante aproximadamente 12 minutos. A composição do primeiro revestimento curada apresentou um peso de revestimento de aproximadamente 6 g/m², e a composição curada do segundo revestimento apresentou um peso de revestimento de aproximadamente 12 g/m². Os substratos metálicos revestidos compostos resultantes foram convertidos em sistemas de fecho com diâmetro de 99 mm e latas metálicas, que foram testadas de acordo com os métodos de desempenho de filme curado descritos abaixo.

Além da extensão da cura dos revestimentos e da sua aparência estética quando revestidos no substrato metálico, outras características importantes das composições curadas de revestimento da invenção atual incluem tipicamente: (1) a produção de um revestimento capaz de adesão ao substrato metálico, (2) a produção de um revestimento que apresenta a uma flexibilidade excelente, e (3) o aumento da inibição da corrosão do substrato metálico, especialmente sob condições de esterilização ou pasteurização e quando expostos a simuladores de alimentos acidulados.

TABELA II: COMPOSIÇÃO COM DOIS REVESTIMENTOS DE POLIÉSTER RETICULADO DE EXEMPLO (EXEMPLO 2)

| Matéria-prima | Quantidade relativa (%, peso/peso) |
|---|---------------------------------------|
| Composição do primeiro revestimento | - |
| URALAC TM ZW 5007 SH | 72,072 |
| Éster Dibásico | 3,917 |
| 1-Metóxi-propil-2-acetato | 3,917 |
| BAKELITE TM HARZ 9989 LB | 6,737 |
| BAKELITE TM 6581 LB | 4,622 |
| PHENODUR TM PR612 | 2,546 |
| Byk TM 357 | 1,175 |
| Byk TM 310 @ 10% w/w in PMA | 0,470 |
| CYCAT TM 600 @ 20% w/w in PM | 0,627 |
| Acetato de Butil glicol | 3,916 |

| Composição do segundo revestimento | - |
|--|--------|
| DYNAPOL TM LH 826-05A | 57,754 |
| DYNAPOL TM LS 436-12 | 5,348 |
| RHODIASOLVE TM RPDE | 8,556 |
| BYK TM 357 | 0,428 |
| DESMODUR TM VP LS 2078 | 10,267 |
| ARADUR TM 3380-1 (35% p/p em PMA) | 2,139 |
| R4165 Catalisador | 0,250 |
| LUBA-PRINT TM 887/C Dispersão de cera | 0,980 |
| POLYSLIP TM VS 86 Lubricant | 0,980 |
| L16832 (Betafrit TM 20% p/p em S150) | 0,606 |
| PHENODUR TM PR308 | 1,996 |
| Acetato de Butil glicol | 10,695 |

Assim sendo, os revestimentos compósitos curados dos exemplos 1 e 2 foram testados em relação a adesão ao substrato metálico, flexibilidade, habilidade de inibir a corrosão do substrato metálico e resistência química a alimentos de modelo e a condições de esterilização. Os seguintes métodos de teste são oferecidos para auxiliar o entendimento da invenção atual e que não devem ser considerados como limitando o escopo da mesma. Os substratos metálicos compostos revestidos, os sistemas de fecho nas extremidades "fáceis de serem abertos" e os recipientes para alimentos com partes múltiplas, preparados nos exemplos 1 e 2 foram avaliados de acordo com um ou mais dos testes seguintes de desempenho de filme curado.

O método de teste de porosidade e uniformidade do revestimento determina a quantidade de superfície de substrato metálico que não foi efetivamente revestida pelo revestimento protetor antes da esterilização. A extensão da exposição do metal para substratos metálicos (por exemplo, latas ou extremidades) foi determinada utilizando-se um dispositivo de avaliação de verniz WACO (Wilkins-Anderson Co., Chicago, IL) no modo de 4 segundos utilizando uma solução de eletrólito consistindo de 989,7 g de água deionizada, 10 g de cloreto de sódio (NaCl) e 0,3 g de Aerosol OT-B (disponível da CYTEC Industries, West Paterson, N.J.).

Se qualquer metal não revestido está presente sobre a superfície do substrato metálico, então é passada uma corrente entre estas duas sondas e é registrado como um valor no mostrador LED. O mostrador

LED mostra as correntes induzidas em miliamps, ou mais comumente referidas como "mAs". A corrente que é passada é diretamente proporcional à quantidade de metal que não foi efetivamente coberto com o revestimento. O objetivo é alcançar 100% de cobertura do revestimento sobre o substrato metálico, o que resultaria em uma leitura LED de 0,0 mAs.

Para avaliar a adesão, as latas e os sistemas de fecho na extremidade das latas são submetidos a vários testes para a determinação da adesão do revestimento ao substrato metálico, incluindo, por exemplo, o teste de adesão de hachura (CHA). Os testes de adesão de hachura foram executados geralmente de acordo com o método de teste ASTM D 3359 - Método de teste B. A escala de avaliação da adesão, para o exemplo 1, é "A-E", com "A" significando que 100% do revestimento nesta área manteve a adesão, e "E" significando que 100% do revestimento foi removido da área testada, e assim por diante.

Para avaliar a resistência à corrosão dos filmes curados, as extremidades das latas foram esterilizadas em NaCl a 1%, peso/peso, em água deionizada, ácido láctico a 2%, peso/peso, em água deionizada, e ácido acético a 3%, peso/peso, em água deionizada, durante cerca de 60 minutos a cerca de 31°C e em uma pressão de 15 libras por polegada quadrada (em torno de 1 atmosfera), depois do que foi determinada a porosidade, de acordo com o método acima.

Adicionalmente, as latas foram cheias com vários simuladores de alimentos e esterilizadas durante cerca de 60 minutos a 128°C e pressão de 15 libras por polegada quadrada (cerca de 1 atmosfera). Estes simuladores de alimentos incluíram:

2% de NaCl, peso/peso, em água de bica;

2% de NaCl/ácido acético, peso/peso, em água deionizada

1% de ácido láctico, peso/peso, em água deionizada

3% de ácido acético, peso/peso, em água deionizada

"R" (2% de ácido cítrico, peso/peso, e 0,5% de ácido ascórbico em água deionizada);

Cloridreto de cisteína

5 Depois da esterilização, a aparência visual dos revestimentos protetores foi avaliada com relação a alterações, a partir da observação inicial ("não alterado" significa nenhuma alteração a partir da observação inicial, i.O) com relação à aparência da rugosidade superficial (a rugosidade da superfície lisa do revestimento protetor), branqueamento (perda de cor em determinados pontos da superfície do revestimento protetor), e aparição de
10 manchas sulfurosas (escurecimento da superfície do revestimento protetor) quando exposto ao cloridreto de cisteína. A escala de avaliação visual para cada parâmetro é qualitativa e é definida como se segue: **nenhum**: nenhuma ocorrência visual; **ligeiramente**: ligeira ocorrência visual; **moderado**: ocorrência visual freqüente; e **pesado**: ocorrência visual pesada. A adesão de
15 hachura (CHA) foi também determinada sobre os revestimentos protetores esterilizados.

Conforme mostrado na tabela III, a composição de revestimento da invenção do exemplo 1 é isenta de BPA, BPF, BADGE e BFDGE, quando aplicada a um substrato metálico como um revestimento
20 protetor de um só passe ou dois passes (i.e. onde a primeira composição de revestimento tem uma composição química substancialmente idêntica à composição química da segunda composição de revestimento) e convertida para um sistema de fecho na extremidade "fácil de ser aberto"; exibiu uma boa adesão, baixa porosidade, excelente resistência à corrosão, mesmo após a
25 esterilização e sob condições altamente aciduladas.

Conforme mostrado na tabela IV, a composição de revestimento da invenção do exemplo 2 é isenta de BPA, BPF, BADGE e BFDGE, quando aplicada a um substrato metálico como um revestimento protetor com dois revestimentos (i.e., onde a primeira composição de

revestimento é quimicamente diferente da segunda composição de revestimento) e convertido para um sistema de fecho na extremidade "fácil de ser aberto"; também exibiu uma boa adesão, baixa porosidade, e excelente resistência à corrosão, mesmo após a esterilização sob condições aciduladas.

5 **TABELA III: Desempenho dos revestimentos de poliéster reticulado de exemplo de um só passe e de dois passes**

| Sistema de fecho na extremidade de 73 mm Porosidade (mA) | Exemplo 1 |
|--|-------------------------------|
| Antes da esterilização: | 0,2 |
| Após a esterilização Ácido acético a 3% durante 1 hora @ 131°C | 0,4 |
| Aparência | ligeiramente áspero |
| Um só passe Porosidade (mA) Após a esterilização durante 1 hora @ 128°C | - |
| NaCl a 2%/água deionizada (CHA) | A |
| Aparência: | não é alterado |
| NaCl a 2%/ácido acético a 3% (CHA) | A |
| Aparência: | não é alterado |
| "R" (CHA) | A |
| Aparência: | não é alterado |
| Cisteína HCl (CHA) | A |
| Aparência: | mancha sulfurosa |
| Dois passes: Porosidade (mA) Após a esterilização durante 1 hora @ 128°C | - |
| NaCl a 2%/água deionizada (CHA) | A |
| Aparência: | não é alterado |
| NaCl a 2%/ácido acético a 3% (CHA) | A |
| Aparência: | não é alterado |
| "R" (CHA) | A |
| Aparência: | não é alterado |
| Cisteína HCl (CHA) | A |
| Aparência: | mancha ligeiramente sulfurosa |

TABELA IV: Desempenho do revestimento de poliéster reticulado de exemplo com dois revestimentos

| Sistema de fecho na extremidade de 73 mm: Porosidade (mA) | Exemplo 2 |
|--|------------------|
| Antes da esterilização | 0,6 |
| Após a esterilização durante 1 hora @ 131°C | - |
| NaCl a 1%/água deionizada | 3,9 |
| Ácido láctico a 2%/água deionizada | 2,7 |
| Ácido acético a 3%/água deionizada | 9,7 |

| | |
|--|---|
| Adesão de hachura Depois de esterilização durante 1 h @ 128°C NaCl 2%/ água deionizada (CHA) | - A |
| Aparência: NaCl a 2%/ácido acético a 3% (CHA) | não alterado A |
| Aparência: "R" (CHA) | Pequenas bolhas na produção de grânulos A |
| Aparência: Cisteína HCl (CHA) | não alterado A |
| Aparência: | escurecimento |

A especificação acima, exemplos e dados fornecem uma descrição escrita das composições de revestimento endurecíveis isentas de BPA, BPF, BADGE e BFDGE da invenção atual, assim como dos métodos de produção e dos métodos de utilização do sistema de revestimento de substrato metálico para a produção de recipientes metálicos de estocagem de alimentos e de sistemas de fecho nas extremidades de acordo com a invenção atual. Várias realizações preferidas da invenção foram também descritas. Estas e outras realizações da invenção estão dentro do escopo das reivindicações que se seguem.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de ser composta de:
uma resina de poliéster hidroxila funcional,
uma resina de poliéster carboxila funcional apresentando um
5 número de ácido de cerca de 100 a cerca de 300 mg de KOH/g,
um reticulador, e
uma ou mais resinas de fenol-formaldeído;
onde a composição está na forma de uma composição de
revestimento endurecível.
- 10 2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada
pelo fato da composição ser substancialmente isenta de BPA, BPF, BADGE e
BFDGE.
- 15 3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada
pelo fato da resina de poliéster hidroxila funcional apresentar um número de
hidroxilas de cerca de 5 a cerca de 200 mg de KOH/g.
4. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada
pelo fato da resina de poliéster hidroxila funcional apresentar um peso
molecular médio numérico de cerca de 1000 a cerca de 7500 Daltons.
- 20 5. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada
pelo fato da resina de poliéster hidroxila funcional estar presente em uma
quantidade de cerca de 75 a cerca de 90% em peso da composição de
revestimento endurecível com base em sólidos não voláteis.
- 25 6. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada
pelo fato da resina de poliéster carboxila funcional apresentar um peso
molecular médio numérico de cerca de 2000 a cerca de 5000 Daltons.
7. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada
pelo fato da resina de poliéster carboxila funcional estar presente em uma
quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso da composição de
revestimento endurecível com base em sólidos não voláteis.

8. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato do reticulador ser escolhido de um ou mais do grupo consistindo de um reticulador fenoplast, um reticulador aminoplast e um reticulador de isocianato bloqueado.

5 9. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato do reticulador ser um reticulador de isocianato bloqueado, presente em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 5% em peso da composição de revestimento endurecível em base de sólidos não voláteis.

10 10. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato da resina de fenol-formaldeído estar presente em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 5% em peso do da composição de revestimento endurecível em base de sólidos não voláteis.

15 11. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ser ainda composta de uma resina de resol-formaldeído.

12. Composição de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato da resina de resol-formaldeído estar presente em uma quantidade de cerca de 2 a cerca de 5% em peso da composição de revestimento endurecível em base de sólidos não voláteis.

20 13. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ser ainda composta de um líquido carreador substancialmente não aquoso.

25 14. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ser ainda composta de cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso de um catalisador em base de sólidos não voláteis.

15. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ser ainda composta de um pigmento.

16. Composição, caracterizada pelo fato de ser composta de:
uma ou mais resinas de poliéster funcional, em que pelo menos

uma dentre uma ou mais resinas de poliéster funcionais inclui pelo menos uma resina de poliéster carboxila funcional apresentando um número de ácido de cerca de 100 a cerca de 300 mg de KOH/g,

um reticulador de isocianato bloqueado, e

5 uma ou mais resinas de fenol - formaldeído;

onde a composição está na forma de uma composição de revestimento endurecível.

17. Composição de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de uma ou mais resinas de poliéster funcional ser
10 composta de um ou mais grupos funcionais escolhidos de grupos hidroxila e carboxila.

18. Método de aplicação de uma composição de revestimento endurecível em um substrato metálico, caracterizado pelo fato de compreender:

15 aplicação de uma primeira composição de revestimento endurecível em pelo menos uma superfície de um substrato,

a aplicação de uma segunda composição de revestimento endurecível sobre a primeira composição de revestimento endurecível, a referida segunda composição de revestimento endurecível incluir:

20 uma resina de poliéster hidroxila funcional,

uma resina de poliéster carboxila funcional apresentando um número de ácido de cerca de 100 a cerca de 300 mg de KOH/g,

um reticulador, e

uma resina de fenol-formaldeído; e

25 a cura da primeira e da segunda composições de revestimento endurecíveis para produzir um revestimento compósito endurecido sobre o substrato.

19. Método de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato da primeira composição de revestimento endurecível ser

substancialmente idêntica em composição química à segunda composição de revestimento endurecível.

5 20. Método de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de cada uma das primeira e segunda composições de revestimento endurecíveis ser aplicada com um peso de revestimento de cerca de 6 a cerca de 12 g por metro quadrado em base de sólidos não voláteis.

10 21. Recipiente metálico para alimentos, caracterizado pelo fato de ter pelo menos uma superfície interior revestida com uma composição de revestimento endurecida produzida de acordo com o método como definido na reivindicação 18.

15 22. Recipiente metálico para alimentos de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato do recipiente metálico para alimentos ser uma lata com partições múltiplas tendo pelo menos um sistema de fecho na extremidade fácil de ser aberto, com pelo menos uma superfície interna revestida com uma composição de revestimento endurecida de acordo com o método como definido na reivindicação 18.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO, MÉTODO DE APLICAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ENDURECÍVEL EM UM SUBSTRATO METÁLICO, E, RECIPIENTE METÁLICO PARA ALIMENTOS”

5 A invenção refere-se a sistemas de revestimento protetores derivados de uma resina de poliéster funcional, um reticulador e uma resina de fenol-formaldeído. É também apresentado um método de revestimento de um substrato metálico, utilizando os sistemas de revestimento protetores para produzir um revestimento protetor reticulado. É ainda apresentado um
10 material composto, preparado com o sistema de revestimento e, em certas realizações, úteis na fabricação de recipientes metálicos para acondicionamento de alimentos. O material composto poderá ser especialmente útil na fabricação de recipientes para acondicionamento de alimentos e sistemas de fecho nas extremidades "fáceis de serem abertos",
15 onde o revestimento protetor reticulado entra em contato com os alimentos.