



(10) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) **Número de Publicação:** PT 93231 B

(51) **Classificação Internacional:** (Ed. 6)
C09K003/10 A

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1990.02.22	(73) Titular(es): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT 38, CARL-BOSCH-STRASSE, D-67 063 LUDWIGSHAFEN	DE
(30) Prioridade: 1989.02.23 DE 3905545		
(43) Data de publicação do pedido: 1990.08.31	(72) Inventor(es): KLAUS-MARKUS WASCHINSKI ARNO SCHMITZ UTE RUBARTSCH	DE DE DE
(45) Data e BPI da concessão: 01/96 1996.01.23	(74) Mandatário(s): JOÃO DE ARANTES E OLIVEIRA RUA DO PATROCÍNIO 94 1350 LISBOA	PT

(54) **Epígrafe:** PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE FECHOS PARA RECIPIENTES DE EMBALAGEM

(57) **Resumo:**

[Fig.]

Descrição referente à patente de invenção de BASF Lacke + Aktiengesellschaft, alemã, industrial e comercial, com sede em Max-Winkelmann-Strasse 80, 4400 Münster, República Federal Alemã (inventores: Klaus-Markus Waschinski, Dr. Arno Schmitz e Ute Rübartsch, residentes na Alemanha Ocidental), para "PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE FECHOS PARA RECIPIENTES DE EMBALAGEM".

Descrição

O objectivo da presente invenção é um processo para a fabricação de fechos para o fecho hermético de recipientes de embalagem, no qual se aplica e se seca por calor uma massa vedante na superfície interna do fecho.

A invenção refere-se também a fechos para recipientes de embalagem nos quais se aplicou e se secou por calor sobre a superfície interna uma massa vedante, assim como a recipientes de embalagem contendo estes fechos.

O objectivo dos diversos materiais de embalagem é o fecho hermético do conteúdo isolando-o da influência do ambiente, e também designadamente em condições extremas, como as que se verificam por exemplo na esterilização por calor de produtos alimentares. Para garantir este isolamento dos bens embalados do ambiente, aplicam-se nas tampas e fechos com que se fecham os recipientes de embalagem massas vedantes apropriadas. As massas vedantes para fechos comerciais, isto é, economicamente satisfatórias, têm que possuir um certo número de propriedades

críticas, razão pela qual exigem composições e instrumentos altamente especializadas. Além disso, as propriedades exigidas a estas massas vedantes são também ditadas em função da finalidade de utilização da embalagem.

Assim, nas embalagens de bens alimentares é particularmente importante a estabilidade das massas vedantes relativamente aos bens embalados, tanto na esterilização como na pasteurização, assim como na armazenagem dos produtos alimentares embalados, que frequentemente se prolonga por anos. No que se refere às embalagens técnicas, trata-se frequentemente de produtos embalados bastante reactivos ou agressivos, relativamente aos quais as massas vedantes têm igualmente que ser estáveis. Habitualmente utilizam-se para fechos e tampas de embalagens de vidro e metal massas vedantes de plastisois de PVC contendo plastificantes, como se encontram descritas no caso de fechos para recipientes de vidro por exemplo na patente DE-AS 2003 693. Os plastisois de PVC utilizados como massas vedantes consistem, em regra, num policloreto de vinilo apto a formar pasta, que se caracteriza especialmente por um poder de intumescência no plastificante definido, formado por um ou mais plastificantes e eventualmente cargas, estabilizadores, pigmentos e substâncias auxiliares do processamento do policloreto de vinilo.

A formulação de plastisois de PVC plastificados, a sua preparação e processamento estão amplamente descritos em K. Weinmann, Beschichten mit Lacken und Kunststoffen, 1967, editora Verlag W.A. Colomb, Estugarda.

Sabe-se que nestas massas vedantes de PVC, sob a influência dos bens embalados, especialmente por substâncias gordas e oleosas, e por solicitações térmicas (pasteurização, esterilização) não se pode impedir basicamente uma migração do plastificante das massas vedantes, assim como uma dissolução e intumescência das massas vedantes na presença de produtos embalados contendo dissolventes. A migração do plastificante pode ser ultrapassada, na maioria dos casos, por processos aprovados para os bens alimentares, actualmente em vigor, e que se encontram na discussão. Além disso, a migração do plastificante em

determinadas circunstâncias origina uma perda de vácuo no caso de embalagens pasteurizadas e esterilizadas, assim como uma perda de dissolventes através de uma maior permeabilidade aos gases no caso de embalagens técnicas. Neste último caso das embalagens técnicas há ainda a considerar essencialmente o problema da contaminação dos bens embalados através da migração do plastificante e do intumescimento ou dissolução do policloreto de vinilo. Um outro inconveniente destas massas vedantes é o facto de a eliminação de resíduos contendo PVC não só se torna um problema cada vez mais difícil de solucionar, como os seus custos são também crescentes.

Além das massas vedantes de PVC, habitualmente utilizadas, são também conhecidas massas vedantes à base de poliuretano. Assim, por exemplo, na patente americana 3 971 785 e na patente britânica 1 374 745 estão descritas massas vedantes para recipientes de embalagem, que contêm prépolímeros de poliisocianato, eventualmente bloqueados, e que contêm como agente reticulante aminas bloqueadas com dióxido de carbono. Das especificações DE-OS 1957 827 e DE-OS 2 203 730 são igualmente conhecidas massas vedantes que contêm polímeros com grupos hidroxilo e poliisocianatos ou prépolímeros bloqueados, assim como um activador com polímeros contendo grupos hidroxilo e compostos de aluminosilicato.

A presente invenção resulta pois do problema de se revelar um processo para a fabricação de fechos para o fecho hermético de recipientes de embalagem, no qual as massas vedantes aplicadas sobre a face interna do fecho em comparação com as massas vedantes correntemente utilizadas à base de plásticos de PVC, não apresentam qualquer sinal de migração do plastificante e possuem uma migração o mais reduzida possível de outros constituintes do material vedante para os bens embalados. No caso de embalagens de produtos alimentares as massas vedantes são pois estáveis, especialmente nas condições da esterilização e da pasteurização, e não passam para os bens embalados. Para as embalagens técnicas exige-se em particular a estabilidade química.

.
.
.

Simultaneamente, o processo deve ser realisável da forma mais simples possível e com os menores custos. Assim, as massas vedantes deverão poder ser aplicadas nas mesmas instalações de aplicação dos tradicionais plastisois de PVC. Para cumprir a exigência de um manuseamento sem problemas deve tratar-se de um sistema de um só componente termoreactivo, isento de dissolventes, com boa estabilidade à armazenagem. Finalmente, as massas vedantes devem também possuir uma boa aderência sobre o fecho, que possa ser coberto tanto com um verniz corrente na indústria das embalagens como ficar também a descoberto.

Surpreendentemente, este problema é solucionado através de um processo para a fabricação de fechos para o fecho hermético de recipientes de embalagem, no qual se aplica sobre a face interna do fecho uma massa vedante que se endurece por calor. O processo caracteriza-se por a massa vedante compreender:

- A) 65 a 93% em peso de um diisocianato bloqueado, líquido,
 - B) 2 a 15% em peso de uma diamina e/ou poliamina líquida
 - C) 0 a 25% em peso de pigmentos e/ou cargas
 - D) 0 a 20% em peso de um ou mais diluentes reactivos,
 - E) 0 a 8% em peso de substâncias auxiliares e aditivos,
- sendo a soma das partes em peso dos componentes A a E sempre de 100% em peso.

Constituem também objecto da presente invenção os fechos fabricados segundo o processo da invenção, assim como recipientes de embalagem contendo estes fechos.

Actualmente são também conhecidos da especificação DE-OS 1 644 813, nomeadamente, vernizes para secagem por calor, que são igualmente constituídos à base de diisocianato de toluíleno bloqueado e de um reticulador da amina, mas aquele documento não dá qualquer indicação de que os vernizes termoenduríveis possam ser utilizados como massas vedantes. Também o especialista não encontra ali qualquer referência à solução do problema que está na origem do presente Pedido de Patente. A Especificação DE-OS 1 644 813 prende-se muito mais com o problema de revelar um processo para a preparação de soluções de

verniz estáveis à armazenagem.

É ainda conhecido da literatura de informação do produto "Desmodur^(R) BL 1100" da firma Bayer AG que com este isocianato "Desmodur^(R) BL 1100" - um poliisocianato aromático bloqueado líquido - em combinação com diaminas cicloalifáticas como parceiros da reacção, podem ser produzidas películas com um carácter elástico do tipo da borracha. Mas também este documento não fornece nem recomendações sobre a utilização destes sistemas como massas vedantes na fabricação de fechos para recipientes de embalagem, nem tão pouco indicações para o especialista comum para a solução dos problemas que fundamentam a presente invenção. Pelo contrário, a má estabilidade aos solventes dos revestimentos ali referida contrapõe-se à utilização destes sistemas como massas vedantes de fechos para recipientes de embalagem.

Serão agora elucidados mais pormenorizadamente, em primeiro lugar, as massas vedantes utilizadas no processo de acordo com a invenção. Como componente A das massas vedantes são apropriados todos os diisocianatos bloqueados que sejam líquidos à temperatura ambiente. Além disso deverá garantir-se que, no caso de embalagens para produtos alimentares, não ocorrem contaminações do produto embalado por resíduos, eventualmente ainda existentes, do agente de bloqueio nem a migração destes resíduos para o produto embalado.

São exemplos de agentes de bloqueio apropriados do componente A lactames, como por exemplo ϵ -caprolactame, δ -valerolactame, oximas como por exemplo acetonaoxima, dietilcetoxima, acetofenonaoxima, ciclohexanonaoxima, ciclopantanonaoxima, metiletilcetoxima, butanonaoxima, benzofenonaoxima, formaldoxima, acetaldoxima, bem como fenois. São utilizados de preferência caprolactames, sendo especialmente preferido ϵ -caprolactame.

São apropriados como componente isocianato todos os diisocianatos cuja forma reagida completamente com um dos agentes de bloqueio acima referidos é líquida, e que conduzem a sistemas que possuem de preferência durezas Shore-A (DIN 53 505).

compreendidas entre 20 e 80. Como exemplos de diisocianatos apropriados mencionam-se diisocianato de 2,4-toluileno e 2,6-toluileno, bem como misturas destes isómeros.

O componente A é empregue nas massas vedantes numa quantidade de 65 a 93% em peso, de preferência 70 a 90% em peso, sempre referidas à composição global.

Os compostos apropriados para a recticulação dos isocianatos bloqueados (componente B) que são utilizados numa quantidade de 2 a 15% em peso, de preferência 6 a 12% em peso, referidas sempre à composição global, são diaminas e/ou poliaminas líquidas, especialmente diaminas cicloalifáticas líquidas, como por exemplo 4,4-diamino-3,3-dimetildiciclohexilmetano, 4,4-diaminodiciclohexilmetano, polioxipropilenotriamina com um peso molecular médio M_w de 400 a 450, assim como poliaminoamidas líquidas, como por exemplo o produto comercial "Versamid 100" da firma Schering AG, e poliaminoamidas líquidas preparadas por condensação de ácidos gordos dímeros e trímeros com aminas alifáticas. Os grupos amino dos compostos aminados utilizados são de natureza primária e/ou secundária.

As massas vedantes contêm ainda como outros constituintes 0 a 25% em peso, de preferência 0 a 20% em peso, sempre referidos à composição global, de pigmentos e/ou cargas, como por exemplo dióxido de titânio, óxidos de ferro sintéticos, pigmentos orgânicos como por exemplo ftalocianinas, tartrazina, azul ultramar, pigmento amarelo 83, pigmento laranja 43, pigmento laranja 5, pigmento vermelho 4, bem como silicatos de magnésio e alumínio, sílica amorfa e pirogénea, sulfato de bário, negro de fumo, talco, caolino e grez.

Para o ajustamento de uma viscosidade adequada à aplicação as massas vedantes podem conter ainda 0 a 20% em peso, de preferência 0 a 10% em peso, sempre referidos à composição global, de um ou mais diluentes reactivos (componente D). Os exemplos de compostos apropriados são poliois, como por exemplo propilenoglicol e dietilenoglicol.

Finalmente, as massas vedantes utilizadas de acordo com a invenção podem conter ainda 0 a 8% em peso, referida à

composição global, de outras substâncias auxiliáres e aditivos (componente E). São exemplos destes os lubrificantes para o ajustamento do valor correcto do momento de rotação em fechos que têm que ser enroscados ou rodados. Os lubrificantes apropriados incluem ácidos gordos, como ácido esteárico e ácido oleico, óleos de silicone como dimetilpolissiloxano e metilhidrogenopolissiloxano. Ainda como componente E podem ser utilizadas ceras e sílica para a obtenção de determinados comportamentos de escoamento, e no caso de massas vedantes espumadas podem ainda incorporar-se agentes propulsantes, como por exemplo azodicarbonamida ou sulfohidrazida.

As massas vedantes espumadas, devido à sua maior elasticidade em comparação com as massas vedantes não espumadas, são utilizadas em tampas de baldes, tampas de barris e tampas de embalagens "Hobbock", enquanto que para fechos de recipientes de vidro e garrafas as massas vedantes em geral não são espumadas. Genericamente a espumação das massas vedantes causa um abaixamento da dureza Shore-A (medida de acordo com DIN 53505) um aumento da flexibilidade, um aumento de volume e a obtenção de uma melhor função de vedação através de uma melhor deformabilidade.

A fabricação das massas vedantes é realizada por mistura dos componentes individuais, adicionando-se eventualmente primeiro os componentes insolúveis, por exemplo pigmentos, ao componente A, e - sempre que necessário - dispersando-os com dispositivos de dispersão correntes na indústria das tintas. Na fabricação de massas vedantes não espumadas a mistura ou dispersão são realizadas geralmente mediante vácuo. As massas vedantes assim produzidas possuem em geral valores de dureza Shore-A (DIN 53505) compreendidos entre 20 e 80, de preferência entre 25 e 70.

A quantidade a aplicar da massa vedante depende da geometria da parte do fecho, da finalidade de utilização da embalagem, assim como do facto de a massa vedante ser ou não espumada.

Para a fabricação de fechos de acordo com o processo

da invenção as massas vedantes acima descritas são aplicadas na face interna do fecho, de preferência por meio do processo conhecido designado por "processo de injecção". Neste processo a massa vedante é expulsa por pressão ou injectada na parte do fecho, a uma temperatura moderadamente elevada, geralmente cerca de 40°C, num estado pastoso não endurecido, a partir de um ou mais bocais que são deslocados em movimento rotativo com elevada velocidade de rotação, com a parte interna para cima, sobre a uma cúpula de aspiração ou semelhante. Devido à intensidade da força centrífuga a massa vedante é posta na forma e contorno pretendidos. Depois desta injecção estar completa tem lugar o endurecimento das massas vedantes a temperaturas compreendidas entre 170 e 190°C, durante um período de secagem de 2 a 10 minutos. A secagem e os dispositivos utilizados para o efeito já são conhecidos e não precisam por conseguinte de ser aqui descritos mais pormenorizadamente.

Por fechos a cobrir com as massas vedantes entendem-se todas as partes do material de embalagem que estão em ligação com o corpo da embalagem, por exemplo tampas de coroa, por exemplo em garrafas de cerveja, de sucos de frutos e bebidas gaseificadas, tampas de garrafas e recipientes de vidro, assim como outros fechos para latas, baldes barris, etc, utilizados correntemente na indústria de embalagens.

Estes fechos podem ser construídos de metal, como por exemplo alumínio, chapa zincada, chapa estanhada e diversas ligações de ferro, que estão eventualmente dotadas de uma camada de passivação à base de compostos de níquel, de crómio e de zinco. As massas vedantes podem ser aplicadas, no processo de acordo com a invenção, sobre fechos revestidos ou não revestidos. Como agentes de revestimento interessam na indústria de embalagem, vernizes correntes à base de resina de epoxi-fenol, de resina de acrilato, de resina de poliéster ou organossais. Estes vernizes são no entanto já conhecidos (ver por exemplo H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band IV, Lack- und Beschichtungssysteme, Formulierung, Verlag W.A., Colomb em H. Heenemann GmbH, Berlin-Oberschondorf 1976) e por conseguinte não serão aqui referidos mais pormenorizadamente.

Além do revestimento com vernizes, também se utilizam revestimentos de duas camadas, especialmente para produtos embalados ácidos, ou quando o conteúdo é carne, com uma camada de base de uma resina epoxi-fenol e uma camada de cobertura de organossol, poliéster ou acrilato.

Os fechos fabricados de harmonia com o processo da invenção possuem em particular a vantagem de as massas vedantes em comparação com as massas vedantes de PVC correntes, não apresentarem sinais de migração do plastificante e possuirem uma boa resistência a solventes e produtos químicos, boa estabilidade nas condições da pasteurização e esterilização, assim como uma boa aderência aos substratos revestidos e também, especialmente, aos substratos correntes não revestidos.

A invenção será elucidada com maior pormenor com base em exemplos de realização. Desde que nada seja expressamente indicado em contrário, todas as indicações sobre partes e percentagens referem-se a valores em peso.

Preparam-se primeiro as massas vedantes A a F a partir dos componentes indicados no quadro 1. Destas massas vedantes A a F mede-se a viscosidade com auxílio de um copo de escoamento DIN de 8 mm (baseado na norma DIN 53211) bem como a dureza Shore-A (norma DIN 53505) de provetes de ensaio. Os resultados destes ensaios estão igualmente indicados no quadro 1.

Para o ensaio do comportamento de migração das massas vedantes de acordo com a invenção, em comparação com massas vedantes à base de plásticos de PVC, aplicou-se primeiro a massa vedante E sobre uma chapa metálica com uma espessura de camada que corresponde ao peso normal de aplicação em fechos (ver quadros 6 a 14) e procedeu-se ao endurecimento durante 5 minutos a 190°C. Para o teste de migração pôs-se em contacto, em cada caso, 1 cm² da superfície da massa vedante com 2 ml da solução de ensaio. As quantidades de substâncias estranhas deslocadas foram determinadas como migrados globais na forma do resíduo seco. Foi igualmente determinada a fração dos resíduos secos solúveis em clorofórmio. Os resultados destes ensaios estão indicados no quadro 3. Os migrados foram ainda ensaiados qualitativa e quan-

titativamente quanto a azoto orgânico, fenol, formaldeído e metais pesados. Os resultados estão indicados no quadro 4.

Realizou-se também adicionalmente um ensaio sensorial deixando-se actuar em cada caso 10 ml ou 2 ml de diversas soluções de ensaio (água corrente, água mineral, suco de maçã) sobre 1 cm² de cada uma das diversas massas vedantes, nas condições indicadas no quadro 4. As soluções de ensaio foram analisadas por diversos provadores, independentemente uns dos outros num ensaio triangular relativamente a soluções de controle que não tinham estado em contacto com o material de vedação. A avaliação foi realizada com base na norma DIN 10 955. Os resultados dos ensaios estão indicados no quadro 5.

Para comparação ensaiou-se também a massa vedante V à base de um plastisol de PVC plastificado, analogamente às massas vedantes A a E. A composição desta massa vedante V está indicada no quadro 2 e os resultados dos ensaios estão indicados nos quadros 3 a 5.

Adicionalmente as massas vedantes foram ainda ensaiadas, no que se refere à sua estabilidade, propriedades de aderência e acção vedante, por utilização em fechos de coroa (ver quadros 6 e 7) em tampas roscadas de frascos (ver quadro 8), em tampas de recipientes de vidro (ver quadros 9 e 10) em tampas de recipientes "Hobbock" (ver quadros 11 e 12) em tampas de baldes (ver quadros 13 e 14) e em tampas de barris (ver quadro 15) para diversas solicitações (por exemplo esterilização). Para o efeito aplicou-se primeiro a massa vedante, na quantidade indicada para cada caso, por meio de um autómato de pulverização corrente na indústria de recipientes de embalagem e secou-se a 190°C durante 5 minutos. Para o ensaio das propriedades, nos casos de embalagens de produtos alimentares, cada um dos recipientes (garrafas, garrafas de vidro, etc, consoante o tipo de fecho) foi cheio com as diversas soluções de ensaio (água, solução de cloreto de sódio a 3%, solução de cloreto de sódio a 2% e ácido acético a 3%, solução de ácido láctico a 1% e a 2%, solução de ácido oxálico a 4% e solução de 0,5 g de cisteína em 1 litro de água) e esterilizaram-se 45 minutos a 125°C. Segui-

damente ensaiaram-se e avaliaram-se quantitativamente a estabilidade das massas vedantes, a aderência e a acção vedante. Para simulação de conteúdos técnicos as embalagens foram cheias com metiletilcetona, tricloroetileno, cloreto de metíleno e etanol, e armazenaram-se à temperatura ambiente, fechadas, durante 3 meses. Seguidamente ensaiaram-se as propriedades técnicas das massas vedantes.

A seguir descreve-se mais pormenorizadamente cada um dos métodos de ensaio:

Ensaio de aderência

A massa vedante é riscada e procura-se retirar manualmente a massa vedante:

- boa aderência: a massa vedante só é retirável com destruição,
- aderência utilizável: a massa vedante é levantada com grande custo (grande resistência) como anel ou em pedaços
- má aderência: fácil eliminação da massa vedante de fechos revestidos ou não revestidos.

Comprovação da função de vedação

Verifica-se se depois de estabelecido o vácuo se este permanece ou se há saída do conteúdo.

Comprovação da qualidade

Avalia-se se a massa vedante permanece funcional e/ou se se torna quebradiça, fendida ou intumescida, ou se o substrato (chapa) é visível.

•
•
•

Quadro 1: Massas vedantes ensaiadas

	A	B	C	D	E	F
Isocianato ¹⁾	92	92	74,5	76	69,6	68,2
Poliamina ²⁾	8	7	6	6	5,5	5,4
Dióxido de titânio	-	-	0,8	0,8	0,7	0,7
Sulfato de bário	-	-	7,3	7,6	7,0	6,9
Silicato de alumínio	-	-	7,4	8,6	8,0	7,8
Dimetilpolisiloxano (M _w > 100)	-	-	4	-	-	2,0
Azodicarbonamida a 50% em Propilenoglicol	-	1	-	1,0	-	-
Propilenoglicol	-	-	-	-	9,2	9,0
Viscosidade (s) ³⁾	110	100	130	130	50	50
dureza Shore-A	55	30-35	65	35	50-55	50-55

1) = disociante de toluieno bloqueado com ϵ -caprolactame

2) = 4,4 Diamino-3,3-dimetildiclohexilmetano

3) medido no copo DIN de 8 mm a 40°C

Quadro 2: composição de uma massa vedante V à base de um plástisol de PVC plastificado

43,0 partes de policloreto de vinilo (PVC) com o valor K de 70¹⁾
7,7 partes de ftalato de dioctilo
31,5 partes de óleo de soja epoxidado
1,5 partes de ésteres gordos de octilo
1,0 partes de dióxido de titânio
8,8 partes de sulfato de bário
3,1 partes de silicato de alumínio
0,4 partes de estearato de cálcio/zinco
1,7 partes de amidas gordas
1,3 partes de óxido de silicone

1) determinado de acordo com a norma DIN 53726

Quadro 3: resultados de teste de migração

	massa vedante V		massa vedante E	
	TR ¹⁾	CA ²⁾	TR	CA
água destilada 10 d 40°C	4,4	1,4	15,1	4,1
ácido acético a 3% 10 d 40°C	3,5	1,3	7,7	4,3
Etanol a 15% 10 d 40°C	3,2	1,9	38,8	8,2
n-Heptano 2 h/50°C 2 h/65°C	-	-	53,1	17,4
	778	761	-	-

1) TR: resíduo seco do migrado (mg/100 cm²)

2) CA: fracção do resíduo seco solúvel em clorofórmio (mg/100 cm²)

•
•
•

Quadro 4: Ensaio dos migrados (2 h 70°C)

Substância investigada	Solução de ensaio	Massas vedantes	
		V	E
azoto orgânico (mg/100 cm ²)	água destilada	0,16	1,8
	ácido acético a 3%	0,15	2,3
	Etanol a 15%	0,13	1,5
Fenol	água destilada	n.d. ¹⁾	n.d.
	ácido acético a 3%	n.d.	n.d.
Formaldeído	água destilada	n.d.	n.d.
	ácido acético a 3%	n.d.	n.d.
Chumbo, arsénio, antimónio	água destilada	n.d.	n.d.
	ácido acético a 3%	n.d.	n.d.
Zinco	água destilada	n.d.	n.d.
	ácido acético a 3%	0,07	n.d.

n.d. = não detectável

Quadro 5: Resultados dos ensaios sensoriais

massas vedantes	V	A	B	C	D	E	F
água corrente 10 d 40°C:	Aspecto Cheiro Paladar	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0
água mineral 10 d 40°C:	Aspecto Cheiro Paladar	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0
Sumo de maçã 2 h 50°C	Aspecto Cheiro Paladar	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0

0 = sem diferença apreciável; 1 = diferença minimamente apreciável,
 2 = diferença fraca, 3 = diferença nítida, 4 = diferença forte
 primeiro valor: 10 ml da solução de ensaio/cm², segundo valor = 2 ml
 de solução de ensaio/cm²

Quadro: 6: Propriedades das massas vedantes para tampas de coroa
depois da pasteurização (30 min, 90°C)

Exemplos	1	2	3	4	5	6
Massa vedante	B	B	B	B	B	B
Substrato	ECCS 1)	ECCS 3)	ECCS 4)	TP ²⁾	TP	TP
Base	não revest.	EP 3)	0 ⁴⁾	não revest.	EP	0
Massa aplicada (g)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Qualidade	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.
Aderência	boa	boa	boa	boa	boa	boa
Vácuo	i.O. ⁵⁾	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.

- 1) ECCS = "Electrolytic chromium - coated steel" (aço cromado)
- 2) TP = "tin plated" = chapa estanhada E 2,8/2,8 (DIN 1616)
- 3) EP = Verniz à base de resina epoxi-fenol
- 4) 0 = Verniz de organosol
- 5) i.O. = em ordem

Quadro: 7: Propriedades de massa vedante D para tampas de coroa
após pasteurização (30 min, 90°C)

Exemplos	7	8	9	10	11	12
Massa vedante	D	D	D	D	D	D
Substrato	ECCS ¹⁾	ECCS ²⁾	ECCS ³⁾	ECCS ⁴⁾	TP ²⁾	TP ²⁾
Base	não revest.	EP 0	EP 0	não revest.	EP 0	TP 0
Massa aplicada (g)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Qualidade	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.
Aderência	boa	boa	boa	boa	boa	boa
Vácuo	i.O. ⁵⁾	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.

- 1) ECCS = "Electrolytic chromium - coated steel" (aço cromado)
- 2) TP = "tin plated" = chapa estanhada E 2,8/2,8 (DIN 1616)
- 3) EP = Verniz à base de resina epoxi-fenol
- 4) 0 = Verniz de organosol
- 5) i.O. = em ordem

Quadro 8:

Propriedades das massas vedantes em tampas roscadas de garrafas
após pasteurização (30 min, 95°C)

Exemplos	13	14	15	16
Massa vedante	C	C	F	F
Substrato	Alumínio	Alumínio	Alumínio	Alumínio
Base	0 ¹)	2 S ²)	0	2S
Massa aplicada (g)	0,5	0,5	0,5	0,5
-	-	-	-	-
Qualidade	i.O. 3)	i.O.	i.O.	i.O.
Aderência	boa	boa	boa	boa
Vácuo	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.

1) 0 = Verniz de organosol

2) 2S = Verniz de 2 camadas: base: verniz de resina epoxi-fenol: cobertura organosol

3) i.O. = em ordem

Quadro 9: Propriedades das massas vedantes de tampas de recipientes de vidro depois da esterilização (45 min, 125°C)

Exemplos	17	18	19	20	21	22
Massa vedante	C	C	C	C	C	C
Substrato	TFS ¹⁾ O ⁴⁾	TFS 2S5)	TP ²⁾ 0	TP 2S	A1 ³⁾ 0	A1 2S
Base						
Massa aplicada						
(g)						
Ø 65 mm	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ø 76 mm	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Qualidade	i.O. 6)	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.
Aderência	boa	boa	boa	boa	boa	boa
Vácuo	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.

1) TFS = "tin free steel" = aço sem estanho

2) TP = "tin plated" = chapa estanhada E 2,8/2,8 (DIN 1616)

3) Al = Alumínio

4) O = verniz de organosol

5) 2 S = Verniz de 2 camadas: base: resina epoxi-fenol:
abertura: organosol

6) i.O.= em ordem

Quadro 10: Propriedades das massas vedantes em tampas de recipientes
de vidro após a esterilização (45 min, 125°C)

Exemplos	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Massa vedante	E	E	E	E	E	E	F	F	F
Substrato	TFS ¹⁾ 0 ₄₎	TFS ¹⁾ 2S ₅₎	TP ²⁾ 0	TP 2S	A1 ³⁾ 0	A1 2S	TFS 2S	TP 2S	A1 2S
Base	0	2S	0	2S	0	2S	2S	2S	2S
Massa aplicada (g)									
Ø 65 mm	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ø 76 mm	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

(6)

Qualidade	i.o.								
Aderência	boa								
Vácuo	i.o.								

- 1) TFS = "tin free steel" = aço sem estanho
- 2) TP = "tin plated" = chapa estanhada E 2,8/2,8 (DIN 1616)
- 3) A1 = Alumínio
- 4) O = Verniz de organosol
- 5) 2 S = Verniz de 2 camadas: base: resina epoxi-fenol: abertura: organosol
- 6) i.o. = em ordem

Quadro 11: Propriedades das massas vedantes de tampas
de recipientes "Hobbock" (\varnothing 34,5 cm) após
armazenagem, com conteúdos técnicos

Exemplos 32 33 34 35

Massa vedante	B ECCS ¹⁾	B ECCS não revest. ³⁾	B TP ²⁾ não revest. ³⁾	B TP
Substrato				
Base				
Massa aplicada (g)	12	12	12	12
Qualidade	i.o. boa	i.o. boa	i.o. boa	i.o. boa
Aderência	-	-	-	-

- 1) ECCS = "Electrolytic chromium-coated steel"
(aço cromado)
- 2) TP = "tin plated" = chapa estanhada E 2,8/2,8 (DIN 1616)
- 3) EP = Verniz à base de resina epoxi-fenol
- 4) i.O. = em ordem



Quadro 12: Propriedades da massa vedante D em tampas de recipientes "Hobbock" (\varnothing 34,5 cm) após armazenagem com conteúdos técnicos

Exemplos	36	37	38	39
Massa vedante	D	D	D	D
Substrato	ECCS ¹⁾	ECCS	TP ²⁾	TP
Base	não revest.	EP ³⁾	não revest.	EP
Massa aplicada (g)	12	12	12	12
Qualidade	i.o. ⁴⁾	i.o.	i.o.	i.o.
Aderência	boa	boa	boa	boa

1) ECCS = "Electrolytic chromium-coated steel" (aço cromado)

2) TP = "tin plated" = chapa estanhada E 2,8/2,8 (DIN 1616)

3) EP = Verniz à base de resina epoxi-fenol

4) i.o. = em ordem

Quadro 13: Propriedades da massa vedante B em tampas
de baldes (\varnothing 24 cm)

Exemplos	40	41	42	43
Massa vedante	B	B	B	B
Substrato	TP ¹⁾	TP	TP	TP
Base	não revest.	não revest.	EP ²⁾	EP
Massa aplicada				
(g)	7	7	7	7
conteúdo	técnico	técnico	PA ³⁾	PA
Qualidade	i.O. ⁴⁾	i.O.	i.O.	i.O.
Aderência	boa	boa	boa	boa

1) TP = "tin plated" = chapa estanhada E 2,8/2,8 (DIN 1616)

2) EP = Verniz à base de resina epoxi-fenol

3) PA = Produto alimentar

4) i.O. = em ordem

Quadro 14: Propriedades da massa vedante D em tampas de baldes (\varnothing 24 cm) após armazenagem com contúdos técnicos

Exemplos	44	45	46	47
Massa vedante	D	D	D	D
Substrato	TP ¹⁾	TP	TP	TP
Base	não revest.	não revest.	EP ²⁾	EP
Massa aplicada (g)	7	7	7	7
conteúdo	técnico	técnico	PA ³⁾	PA
Qualidade	i.o. ⁴⁾	i.o.	i.o.	i.o.
Aderência	boa	boa	boa	boa

1) TP = "tin plated" = chapa estanhada E 2,8/2,8 (DIN 1616)

2) EP = Verniz à base de resina epoxi-fenol

3) PA = Produto alimentar

4) i.o. = em ordem

Quadro 15: Propriedades das massas vedantes em tampas de barris (\varnothing 60 cm)

Exemplos	48	49	50	51
Massa vedante	B	B	D	D
Substrato	TFS ¹⁾	TFS	TFS	TFS
Base	não revest. EP ²⁾		não revest. EP	
Massa aplicada (g)	160	160	160	160
Qualidade	i.o. ³⁾	i.o.	i.o.	i.o.
Aderência	boa	boa	boa	boa

1) TFS = "tin free steel" = aço não estanhado

2) EP = Verniz à base de resina epoxi-fenol

3) i.o.= em ordem

Resumo dos resultados dos ensaios

O ensaio qualitativo e quantitativo dos migrados, tendo em vista a migração específica, no que se refere ao azoto orgânico, fenol, formaldeído e metais pesados, não revelou qualquer indício sobre a presença de fracções inaceitáveis do ponto de vista da saúde e consequentemente, revelam a aptidão das massas vedantes para utilização na embalagem de produtos alimentares. Ao contrário das massas vedantes à base de plasti-sol de PVC, também não se verifica o arrastamento por dissolução do plastificante devido a gorduras e óleos (simulados por n-heptano) (as massas vedantes A a F não contêm plastificante) de modo que a função de vedação também não é prejudicada com conteúdos desta natureza, ao contrário da massa vedante V convencional. Devido aos resultados dos ensaios sensoriais, no caso da utilização das massas vedantes em embalagens de produtos alimentares, não são de esperar quaisquer alterações de olfacto e paladar e os conteúdos aquosos, ácidos ou fracamente alcoólicos não foram prejudicados. Os ensaios realizados com uma acção de 2 ml de uma solução de ensaio por cm^2 da superfície da massa vedante é na verdade uma solicitação muito superior do que a que interessa na utilização prática das massas vedantes e, mesmo nestas condições não se verificou qualquer influência sobre o olfacto e paladar das soluções de ensaio. Além disso também não se notaram, nas condições dos ensaios, qualquer turvação ou coloração das soluções de ensaio empregues.

O ensaio prático das massas vedantes nos mais diversos tipos de fechos (tampas de coroa, tampas de recipientes de vidro, tampas de recipientes "Hobbock", tampas de baldes, tampas de barris e tampas rosadas de garrafas) e para as mais diversas solicitações - que simulam as solicitações encontradas na aplicação como embalagens para bens alimentares e conteúdos técnicos - forneceram igualmente excelentes resultados.

A simulação das solicitações, no caso de embalagens de bens alimentares, por aquecimento das embalagens cheias com diversas soluções de ensaio aquosas, e em seguida a avaliação das massas vedantes, revelou uma excelente função de vedação

... sem perdas nas várias solicitações, associada a boas propriedades de aderência.

Além disso as massas vedantes, no caso da acção de conteúdos reactivos, como por exemplo dissolventes e óleos, distinguem-se por uma estabilidade excepcionalmente boa em relação a estas substâncias. Ao contrário das massas vedantes plastificadas à base de um plastisol de PVC, a função de vedação e a elasticidade das massas vedantes de acordo com a invenção - devido a esta boa estabilidade - permanecem inalteradas, apesar da acção destas substâncias reactivas.

REIVINDICAÇÕES

- 1^a -

Processo para a fabricação de fechos para o fecho hermético de recipientes de embalagem, no qual se aplica e se seca por calor uma massa vedante na superfície interna do fecho, a qual é constituída por

- A) 65 a 93% em peso de um diisocianato bloqueado, líquido,
 - B) 2 a 15% em peso de uma diamina e/ou poliamina líquida,
 - C) 0 a 25% em peso de pigmentos e/ou cargas,
 - D) 0 a 20% em peso de um ou mais diluentes reactivos,
 - E) 0 a 8% em peso de substâncias auxiliares e aditivos,
- sendo sempre a soma das partes em peso dos componentes A a E de 100% em peso.

- 2^a -

Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual se aplica e se seca por calor uma massa vedante que é constituída por

- A) 70 a 90% em peso de um diisocianato bloqueado, líquido,
- B) 6 a 12% em peso de uma diamina e/ou poliamina líquida,
- C) 0 a 20% em peso de pigmentos e/ou cargas,
- D) 0 a 10% em peso de um ou mais diluentes reactivos,

E) 0 a 8% em peso de substâncias auxiliares e aditivos, sendo sempre a soma das partes em peso dos componentes A a E de 100% em peso.

- 3^a -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 ou 2, no qual se aplica e se seca por calor uma massa vedante que contém como componente A diisocianato de toluileno bloqueado.

- 4^a -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3, no qual se aplica e se seca por calor uma massa vedante que contém como componente A diisocianato bloqueado com ϵ -caprolactame.

- 5^a -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, no qual se aplica e se seca por calor uma massa vedante que contém como componente B 4,4-diamino-3,3-dimetil-diciclohexilmetano e/ou polioxipropileno-triamina com um peso molecular médio M_w de 400 a 450.

- 6^a -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, no qual se reveste primeiro o fecho com um verniz antes de se aplicar e se secar por calor a massa vedante.

- 7^a -

Recipiente de embalagem com um fecho no qual se aplicou e se secou por calor uma massa vedante na superfície interna do fecho, a qual é constituída por

- A) 65 a 93% em peso de um diisocianato bloqueado, líquido,
B) 2 a 15% em peso de uma diamina e/ou poliamina líquida,
C) 0 a 25% em peso de pigmentos e/ou cargas,
D) 0 a 20% em peso de um ou mais diluentes reactivos,
E) 0 a 8% em peso de substâncias auxiliares e aditivos,
sendo sempre a soma das partes em peso dos componentes A a E
de 100% em peso.

- 8^a -

- Recipiente de embalagem de acordo com a
reivindicação 7 no qual a massa vedante é constituída por
A) 70 a 90% em peso de um diisocianato bloqueado, líquido,
B) 6 a 12% em peso de uma diamina e/ou poliamina líquida,
C) 0 a 20% em peso de pigmentos e/ou cargas,
D) 0 a 10% em peso de um ou mais diluentes reactivos,
E) 0 a 8% em peso de substâncias auxiliares e aditivos,
sendo sempre a soma das partes em peso dos componentes A a E
de 100% em peso.

- 9^a -

Recipiente de embalagem de acordo com qualquer
das reivindicações 7 ou 8 no qual a massa vedante contém como
componente A diisocianato de toluileno bloqueado.

- 10^a -

Recipiente de embalagem de acordo com qualquer
das reivindicações 7 a 9 no qual a massa vedante contém como
componente A diisocianato bloqueado com ϵ -caprolactame.

- 11^a -

Recipiente de embalagem de acordo com qualquer
das reivindicações 7 a 10 no qual a massa vedante contém como
componente B 4,4-diamino-3,3-dimetil-diciclohexilmetano e/ou

polioxipropileno-triamina com um peso molecular médio M_w de 400 a 450.

- 12^a -

Recipiente de embalagem de acordo com qualquer das reivindicações 7 a 11, no qual se revestiu primeiro o fecho com um verniz antes de se ter aplicado e seco por calor a massa vedante.

- 13^a -

Fecho para recipientes de embalagem, caracterizado por ter sido fabricado por um processo de acordo com as reivindicações 1 a 6.

A requerente reivindica a prioridade do pedido alemão apresentado em 23 de Fevereiro de 1989, sob o nº P 39 05 545.0.

Lisboa, 22 de Fevereiro de 1990

Maria da Conceição GOMES



RESUMO

"PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE FECHOS PARA RECIPIENTES DE EMBALAGEM"

A invenção refere-se a um processo para a fabricação de fechos para o fecho hermético de recipientes de embalagem, no qual se aplica e se seca por calor uma massa vedante na face interna do fecho, em que a referida massa vedante conter

- A) 65 a 93% em peso de um diisocianato bloqueado, líquido,
 - B) 2 a 15% em peso de uma diamina e/ou poliamina líquida,
 - C) 0 a 25% em peso de pigmentos e/ou cargas,
 - D) 0 a 20% em peso de um ou mais diluentes reactivos,
 - E) 0 a 8% em peso de substâncias auxiliares e aditivos,
- sendo a soma das partes em peso dos componentes A a E sempre de 100% em peso.

A invenção refere-se também aos fechos fabricados segundo o processo de acordo com a invenção, assim como a recipientes de embalagem que contêm estes fechos.