

(11) Número de Publicação: **PT 1558687 E**

(51) Classificação Internacional:

C09D 7/12 (2006.01) **C08K 5/00** (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01) **C09D 5/02** (2006.01)
C09D 133/06 (2006.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2003.10.24**

(30) Prioridade(s): **2002.11.05 US 288394**

(43) Data de publicação do pedido: **2005.08.03**

(45) Data e BPI da concessão: **2007.05.09**
052/2007

(73) Titular(es):

PPG INDUSTRIES OHIO, INC.
3800 WEST 143RD STREET CLEVELAND, OH
44111 US

(72) Inventor(es):

ROBERT L. MCVAY US

(74) Mandatário:

JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO
R DO SALITRE 195 RC DTO 1250-199 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **ADITIVOS PARA REVESTIMENTOS AQUOSOS COM BAIXO VOC**

(57) Resumo:

RESUMO

"ADITIVOS ~~PARA~~ REVESTIMENTOS AQUOSOS COM BAIXO VOC"

Descrevem-se revestimentos aquosos com baixo VOC que possuem excelente capacidade de humidificação. As composições incluem uma resina que forma um filme em conjunto com um aditivo que inclui um ácido carboxílico, uma amina, e um álcool. São também descritos métodos para se fabricarem e para se utilizarem estas composições, bem como os aditivos eles próprios.

DESCRIÇÃO

"ADITIVOS PARA REVESTIMENTOS AQUOSOS COM BAIXO VOC"

A invenção presente diz respeito a aditivos para serem utilizados em composições aquosas de revestimentos com baixo VOC. Mais especificamente, os aditivos incluem um ácido carboxílico, uma amina e um álcool; estes aditivos diminuem a tensão superficial quando são utilizados em sistemas de base aquosa.

Estado dos Conhecimentos a Data da Invenção

Os revestimentos são tipicamente aplicados no interior de contentores metálicos para bebidas e alimentos, para impedir que os seus conteúdos entrem em contacto com a superfície metálica do contentor. O contacto com determinados alimentos, em especial com produtos ácidos, pode causar corrosão no contentor. Esta corrosão origina uma contaminação do alimento e uma deterioração do aspecto e do sabor do produto alimentar ou da bebida.

O revestimento interno protector aplicado nas latas metálicas é tipicamente um produto com baixo teor de extractáveis, para evitar a contaminação do conteúdo. O revestimento também deveria ser substancialmente isento de defeitos, e deveria possuir uma resistência elevada a uma grande diversidade de produtos alimentares e bebidas. Uma

boa adesão às superfícies metálicas também é pretendida, bem como boas propriedades de humidificação, para assegurar uma cobertura completa do metal e para proteger o metal durante as operações de cozimento e enformagem. As temperaturas elevadas que são necessárias para se obterem velocidades de cura rápidas, no entanto, resultam amiúde no aparecimento de bolhas no revestimento. O aparecimento de bolhas ocorre tipicamente quando a temperatura de cura ultrapassa o ponto de ebulição da água, e pode resultar numa cobertura incompleta, ou enfraquecida, do interior da lata.

Para além disto, depois de fabricada a lata, o revestimento aquoso deve aguentar as condições de temperatura e pressão relativamente altas a que as latas são submetidas durante o processamento de alimentos, para poder proporcionar o grau de resistência a corrosão que é necessário nas latas, depois de feito o seu enchimento.

Descrição Resumida da Invenção

A invenção presente diz respeito a um aditivo para revestimentos aquosos com baixos VOC, incluindo um ácido carboxílico e uma amina, em conjunto com um álcool. Pode incorporar-se o aditivo num revestimento aquoso líquido, incluindo um que seja pigmentado. Estes revestimentos e os métodos de os fabricar também se encontram abrangidos pelo âmbito da invenção presente.

Os aditivos da invenção presente servem para diminuir a tensão superficial dos revestimentos aquosos aos quais são adicionados. Desta diminuição resulta uma melhor "molha" da superfície aquosa pelo revestimento. "Molha"^{tr}, ou "Humidificação", é um termo utilizado na técnica para referir a capacidade de um revestimento, em especial um revestimento proveniente de um meio aquoso, para recobrir um substrato com um filme contínuo, substancialmente isento de defeitos. A utilização de composições incluindo o aditivo presente permite obter-se um recobrimento muito completo da superfície metálica da lata, em especial um sobre qualquer fluido de lavagem que tenha molhado o interior das latas e sobre a área dos rebordos das latas, que têm sido os pontos nos quais historicamente tem sido difícil assegurar um revestimento que assegure uma cobertura adequada. Um melhor revestimento correlaciona-se com uma maior resistência a corrosão. De forma significativa, os aditivos presentes aumentam o desempenho do revestimento sem terem nenhum impacto negativo sobre o próprio revestimento. É difícil encontrar aditivos que não afectem de forma negativo o desempenho do revestimento, porque as propriedades necessárias para a aplicação de um revestimento são rigorosas; utiliza-se uma cura muito rápida e a muito alta temperatura quando se revestem as latas, e as latas são submetidas a temperaturas e pressões muito elevadas depois do seu enchimento. As latas revestidas com os revestimentos ~~que~~ contenham os aditivos presentes também apresentam um desempenho excelente quando submetidas a um dispositivo de avaliação do esmalte, o que

confirma que as latas se encontram substancialmente revestidas. Uma vantagem adicional das composições presentes é que apresentam um baixo conteúdo em compostos orgânicos voláteis (VOC). A sua utilização é portanto benéfica, de um ponto de vista ambiental.

Descrição Pormenorizada da Invenção

A invenção presente diz respeito a um aditivo que inclui um ácido carboxílico, uma amina, e um álcool.

O ácido carboxílico pode conter qualquer número de átomos de carbono entre 2 e 18. Deve entender-se que os ácidos carboxílicos contendo entre 2 e 7 átomos de carbono são em geral mal cheirosos, e que a sua utilização em determinadas aplicações pode ser portanto indesejável. Os ácidos carboxílicos contendo entre 8 e 18 átomos de carbono são portanto tipicamente mais adequados, em especial para aplicação nas latas contendo alimentos. O ácido carboxílico pode ser derivado de, ou estar contido em, um óleo ou uma gordura animal ou vegetal, isto é, ser um ácido gordo. Incluem-se nos exemplos dos ácidos adequados, sem que eles se limitem a estes, os ácidos gordos oleico, capríco, enântico, caprílico, cáprico, isodecílico, pelargónico, láurico, mirístico, palmítico, linoleico, linolénico, esteárico, isoesteárico, behénico, araquídico, araquidónico, erúcico, azelaico, ácidos de coco, de soja, de resina líquida, de sebo, de banha, de patas de bovinos, de alperce, de gérmen de trigo, de milho, de semente de

algodão, ácido ricínico, ricinoleico, de Óleo de colza, de palmiste, ácidos de resina, ácidos diméricos, ácidos triméricos, ácidos ozonizados, diácidos, triácidos, e misturas de todos estes, bem como outros ácidos provenientes de produtos naturais, ou de síntese. São especialmente adequados o ácido oleico e o ácido caprílico e as suas misturas. Numa concretização, o ácido carboxílico é misturado com um solvente, tal como o pentanol e/ou o butanol. Os ácidos carboxílicos encontram-se comercialmente disponíveis em muitos fornecedores.

O ácido carboxílico é utilizado com uma amina, de acordo com a invenção presente, tal como uma alquilamina ou uma alcanolamina. Incluem-se nos exemplos de aminas adequadas, a monoetanolamina, a dietanolamina, a trietanolamina, a metilamina, a dimetilamina, a trimetilamina, a etilamina, a dietilamina, a trietilamina, a dietiletanolamina, a propilamina, a isopropilamina, a dipropilamina, a di-isopropilamina, a tripropilamina, a tri-isopropilamina, ou algumas outras alquilaminas ou alcanolaminas contendo entre um e cerca de 12 átomos de carbono, ou amoníaco, ou misturas de quaisquer destes. É especialmente adequada a dimetiletanolamina ("DMEA"); a DMEA proporciona uma boa estabilidade e uma boa resistência a formação de bclhas.

De acordo com a invenção presente também se utiliza um álcool.. Pode utilizar-se qualquer álcool compatível com o ácido carboxílico. O álcool pode ser

ramificado ou não ramificado. Numa concretização, o álcool tem pelo menos quatro átomos de carbono, e noutra concretização o álcool tem entre 5 e 7 átomos de carbono. Se o número de átomos de carbono exceder cerca de 8, isso pode comprometer a resistência a formação de bolhas. Portanto, um especialista da técnica pode seleccionar o álcool adequado com base nas necessidades do utilizador.

Em geral, a razão molar entre o ácido carboxílico, a amina e o álcool será de entre 1,5-3,5:11-14,5:43-92, tal como 1,8-3,1:12-13,5:45-88. Deve entender-se que em algumas concretizações da invenção presente, se poderá introduzir alguma amina através de uma resina epoxídica acrílica, e se poderá introduzir algum álcool através de um agente fenólico de estabelecimento de ligações cruzadas.

Numa concretização, a composição exclui especificamente as amidas de ácidos gordos.

Os aditivos presentes encontram aplicação específica nos revestimentos de latas metálicas para alimentos. A expressão "latas para alimentos" é utilizada neste documento para referir latas, contentores ou quaisquer outros tipos de receptáculos metálicos destinados a conter qualquer tipo de alimento ou bebida. Incluem-se nos metais típicos o aço revestido a estanho, o aço isento de estanho, e o aço negro revestido, embora a invenção não se limite à utilização com estes metais.

A invenção presente diz também respeito a uma composição aquosa para revestimento que inclua uma resina que forme um filme, um ácido carboxílico, uma amina, e um álcool. Pode utilizar-se de acordo com a invenção presente qualquer resina adequada para utilização com alimentos e que forme um filme. Incluem-se nos exemplos dos polímeros úteis para formar a resina os copolímeros acrílicos contendo funções hidroxilo ou ácido carboxílico, os poliésteres poliméricos contendo funções hidroxilo ou ácido carboxílico, os poliuretanos poliméricos contendo funções isocianato ou hidroxilo, e as poliureias contendo funções amina ou isocianato. Estes polímeros são também descritos da linha 7 da coluna 7, a linha 2 da coluna 8 da Pat. U.S. Nº. 5.939.491; esta patente, bem como as patentes nela referidas, são incorporadas neste documento por citação. Uma resina que forma um filme e é especialmente apropriada é uma resina acrílica epoxídica tal como a descrita na Patente U.S. Nº. 4.212.781, incorporada neste documento por citação. Podem também utilizar-se outros acrílicos epoxídicos. A patente '491 também descreve agentes para a cura destas resinas, nas linhas 6 a 62 da coluna 6; os agentes de estabelecimento de ligações cruzadas que são especialmente adequados, em particular para resina acrílicas epoxídicas, incluem agentes de estabelecimento de ligações cruzadas tais como a melamina e os fenólicos. Deve entender-se "fenólico" como referindo polímeros produzidos a partir de um ou mais monómeros fenólicos, tais como fenol, bisfenol A, t-butil-fenol, e outros semelhantes, que se fizeram reagir com formaldeído. Podem utilizar-se

misturas de agentes de cura.

Entender-se-á que os revestimentos em questão são revestimentos líquidos e mais em particular são revestimentos líquidos aquoso ou provenientes de uma fase aquosa. Preferem-se os revestimentos aquosos em relação aos que são baseados num solvente, por razões ambientais. Deve no entanto entender-se que o termo "aquoso", tal como se utiliza neste documento, significa que os revestimentos são predominantemente constituídos por água; podem incluir-se pequenas quantidades, tais como quantidades inferiores a 20%, em peso, de solventes convencionais (com base no peso total dos voláteis), tais como álcoois, mantendo-se a aplicação adentro do âmbito da invenção presente. De facto, a inclusão de uma pequena quantidade de álcool está claramente compreendida no âmbito da invenção presente.

De forma significativa, as composições presentes podem também incluir um pigmento. Pode utilizar-se qualquer pigmento adequado, incluindo TiO_2 , ZnO e MgO . Os pigmentos são adicionados para dar cor, e também para esconder e resistir a manchas nos revestimentos para latas que conterão alimentos com elevados conteúdos em sulfureto, tais como carnes.

As composições da invenção presente também podem conter outros aditivos convencionais, tais como corantes, ceras, lubrificantes, agentes contra as espumas, agentes humidificantes, plastificadores, fortificadores e

catalisadores. Pode utilizar-se como catalisador qualquer catalisador de ácido inorgânico ou sulfônico. São especialmente adequados para aplicações em latas para alimentos o ácido fosfórico e o ácido dodecilbenzenossulfônico.

A resina que forma um filme está habitualmente presente na composição de revestimento aquoso numa quantidade superior a 11 por cento, em peso, tal como superior a cerca de 12 por cento, em peso, e inferior a 16 por cento, percentagens ponderais estas que são baseadas no peso total do revestimento. Quando se utiliza um agente de cura, ele estará em geral presente numa quantidade que pode atingir 50 por cento, em peso; esta percentagem ponderal é referida ao total de sólidos na resina. A água, ou a mistura de água com solvente, pode estar presente em quantidades na gama de entre 60 e 77 por cento, em peso, tais como entre 62 e 74 por cento, em peso, baseando-se esta percentagem ponderal no peso total do revestimento. Estará presente ácido carboxílico na composição, numa quantidade que assegure eficácia. "Quantidade eficaz", quando utilizada referindo-se ao ácido(s) carboxílico(s), significa a quantidade de ácido(s) carboxílico(s) que, quando adicionada a um revestimento, melhora a capacidade de molha do revestimento. Pode determinar-se a capacidade de molha por meios conhecidos na técnica, tais como o teste de avaliação de esmaltes que se descreve neste documento. Entender-se-á que vários revestimentos conhecidos na técnica utilizam quantidades vestigiais de ácidos

carboxílicos (isto, é, $\leq 0,1$ por cento, em peso) devido a sua adição por inadvertência com diversos aditivos. Essas quantidades não servem no entanto para melhorar as propriedades de molha da composição, e não são portanto "quantidades eficazes" na acepção utilizada neste documento. Em geral, a percentagem ponderal em ácido carboxílico será de entre 1,0 e 3,5, tal como entre 1,5 e 2,0, sendo a percentagem ponderal também baseada no total de sólidos resínicos, embora se possam utilizar, em determinadas formulações, percentagens que são mesmo inferiores. A percentagem ponderal em amina varia em geral entre 17 e 23, tal como entre 19 e 21, sendo esta percentagem ponderal referida ao peso total do solvente orgânico. A percentagem ponderal do álcool pode variar entre 50 e 62, tal como entre 52 e 58, sendo a percentagem ponderal referida ao peso total de solvente orgânico. Os pigmentos e outros aditivos podem representar entre 11 e 15 por cento, em peso, tal como entre 12 e 14 por cento, em peso, da composição, percentagem ponderal esta que se baseia no peso total do revestimento. Em geral, as composições contêm entre 24 e 34 por cento de sólidos e entre 76 e 66 por cento de voláteis. Tal como se utiliza neste documento, o termo "voláteis" inclui a água.

Uma concretização especialmente adequada é uma composição na qual se utilize ácido caprílico, por si só ou em conjunto com ácido oleico, com uma resina acrílica epoxídica e com um agente fenólico de estabelecimento de ligações cruzadas. Quando se utilizar tanto ácido caprílico

como ácido oleico, a razão molar de ácido oleico para ácido caprílico encontra-se em geral na gama de 1,0-2,5:1,0-7,5. Verificou-se, de forma surpreendente, que a utilização de ácido caprílico permite um aumento significativo de conteúdo em sólidos na formulação para revestimento. A quantidade de ácido que se utiliza na formulação é tal como se descreveu acima. Por exemplo, um conteúdo em sólidos de 22 por cento, em peso, pode ser aumentada para 24, 25, 26 ou mesmo um valor superior, por cento, em peso, de sólidos, por intermédio da utilização do ácido caprílico. Um produto com um teor elevado de sólidos com este (isto é, com mais do que 22 por cento de sólidos, em peso) pode ser aplicado sobre uma lata numa quantidade ponderal de cerca de 250 mg, sem que apareçam bolhas. Este resultado é significativo. Os revestimentos acrílicos epoxídicos com um conteúdo de sólidos de cerca de 22 por cento, em peso, são tipicamente aplicados apenas a uma taxa ponderal de entre cerca de 210 e 220 mg por lata, e mesmo assim ocorre formação de bolhas. Neste caso, verificou-se de forma surpreendente que ao utilizar-se a composição presente numa quantidade superior contribui de facto para diminuir, ou mesmo eliminar, a formação de bolhas. A invenção presente diz portanto respeito também a um revestimento para latas para alimentos, que contenha 24 por cento, em peso, de sólidos, ou mais, e que inclua ácido caprílico. Uma lata para alimentos revestida e cozida com 250 mg desta composição e sem formação substancial de bolhas também está abrangida pelo âmbito da invenção presente.

O ácido carboxílico, a amina e o álcool podem ser incorporados no revestimento aquoso em qualquer moendo adequado durante a formação do revestimento. Numa concretização especialmente adequada, o ácido carboxílico e a amina são adicionados em separado durante a dispersão do pigmento. Adiciona-se primeiro a amina, opcionalmente adicionando-se em seguida um agente anti espumas, e depois adiciona-se o(s) ácido(s) carboxílico(s). A amina e o(s) ácido(s) carboxílico(s) não são previamente misturados, de modo que quaisquer sais de amina do(s) ácido(s) carboxílico(s) que se possam formar não são intencionais. A adição do(s) ácido(s) carboxílico(s) e da amina a dispersão do pigmento proporciona uma boa humidificação do pigmento e a dispersão do pigmento por todo o revestimento. Caso se utilize outro meio de humidificar e dispersar o pigmento, os aditivos presentes podem ser incluídos na composição *a posteriori*. Em qualquer dos casos, o revestimento terá excelentes propriedades de molha quando for aplicado sobre um substrato metálico. Uma vantagem adicional do primeiro método é que os aditivos presentes ajudam a formulação do revestimento por facilitarem a dispersão do pigmento. Se não estiver presente nenhum ácido carboxílico na invenção presente, pode ser necessário diminuir mais as dimensões das partículas da pasta moída, o que é mais caro e dispendioso em tempo, do que os métodos presentes.

O álcool utilizado como componente do aditivo presente pode ser introduzido nas composições aquosas por via da própria resina que forma um filme, caso o álcool

faça parte do solvente que contém a resina. Em alternativa, pode adicionar-se o álcool em separado em qualquer altura durante a formulação.

A invenção presente diz portanto também respeito a um método de se preparar uma composição aquosa pigmentada para revestimento, incluindo moer-se o pigmento com uma "componente de ácido carboxílico" que inclua um ácido carboxílico e uma amina, e misturar-se o pigmento moído a uma "componente de resina" que inclua uma resina que forme um filme; quer a componente de ácido carboxílico, quer a componente de resina, inclui também um álcool. Podem ser utilizados os métodos habituais para moer um pigmento. O pigmento moído pode então ser misturado na resina que forme um filme por qualquer modo conhecido na técnica; um método especialmente adequado emprega um misturador de tipo Cowles. Incluem-se noutros tipos de moinhos especialmente adequados os moinhos de areias e os moinhos horizontais.

A invenção presente diz também respeito a um método para se preparar uma composição aquosa pigmentada para revestimento, incluindo adicionar-se a uma resina pigmentada, que forme um filme, uma composição que inclua um ácido carboxílico e uma amina, em que quer a componente de resina, quer a componente de ácido carboxílico, contenha também um álcool.

A invenção presente diz também respeito a um método para inibir a corrosão de uma lata metálica para

alimentos, que inclua aplicar-se ao interior da lata qualquer uma das composições para revestimento que se descreveram acima. Pode aplicar-se o revestimento por qualquer método convencional da técnica, tal como uma dispersão isenta de ar a alta pressão, o revestimento por rolos, ou revestimento por enrolamentos. É especialmente adequada uma dispersão isenta de ar e a alta pressão. O revestimento pode ser aplicado de modo a se obter a espessura pretendida para o filme seco ("DFT"). Uma DFT de entre cerca de 5 e 7 μM (mícron) é tipicamente adequada.

Tal como se afirmou acima, qualquer substrato metálico pode ser utilizado para a lata destinada a conter alimentos, de acordo com a invenção presente. As latas para alimentos podem ser quer latas em duas peças, quer latas em três peças. Um especialista da técnica entenderá que uma "lata em duas peças" se refere a uma lata que foi enformada ("DWI"). Uma "lata três peças" para alimentos será entendida pelos especialistas da técnica como referindo-se a uma lata que é revestida enquanto folha plana, fabricada e soldada. Normalmente a lata em duas peças é revestida após a sua fabricação, e a lata em três peças é fabricada após o seu revestimento.

Os métodos da invenção presente, empregando as composições que se descreveram acima, e permitem assegurar uma excelente molhabilidade da superfície interior da lata, Na preparação de latas DWI para alimentos, aplica-se amiúde um revestimento a parte exterior da lata, o qual se

projecta para o interior d lata; este revestimento é denominado um revestimento por lavagem, e contém em geral uma quantidade considerável de cera. De forma significativa, as composiyões presentes molham mesmo sobre o revestimento de lavagem que conseguiu entrar para dentro da lata para alimentos.

A capacidade de um revestimento para cobrir ou "molhar" o interior de uma lata para alimentos é medida em geral utilizando um teste de qualidade do esmalte. Este teste envolve em geral verter-se água salgada para dentro da lata e fazer correr uma corrente eléctrica através da água; se a lata estiver completamente revestida, o instrumento de medição da qualidade do esmalte deve dar uma leitura de zero miliampére. Leituras de até cerca de 25 miliampére são habitualmente toleradas. Os revestimentos da invenção presente podem permitir obter consistentemente leituras no avaliador de qualidade de esmalte que são inferiores a 25, tais como inferiores a 4 ou mesmo inferiores a 1.

Para além das excelentes propriedades de molhagem dos revestimentos presentes, os revestimentos também têm a vantagem adicional de serem ambientalmente inócuos. Mais especificamente, os revestimentos apresentam um baixo VOC tal como determinado pelo cálculo de VOC menos água. O VOC dos revestimentos presentes é tipicamente inferior ou igual a cerca de 383,4 g (3,2 libras) de solvente por litro (galão), menos a água. Podem conseguir-se consistentemente

valores de VOC de entre 359,5 383,4 (3,0 a 3,2), sendo possível obterem-se valores de VOC tão baixos como 323,5 (2,7) ou mesmo 287,6 (2,4), de acordo com a invenção presente.

Tal como se utiliza no documento presente, e a não ser quando se especificar algo em contrário, todos os números tais como os que expressam valores, gamas, quantidades ou percentagens, podem ser lidos como se fossem antecidos pela expressão "cerca de", mesmo se esta expressão não estiver expressamente incluída. Para além disto, qualquer gama numérica que se descrever neste documento deve ser entendida como incluindo qualquer outra gama nela contida. Tal como se utiliza neste documento, o termo "polímero" refere-se a oligómeros e tanto a homopolímeros como a copolímeros, e o prefixo "poli" refere-se a dois ou mais.

EXEMPLOS

Os exemplos seguintes destinam-se a ilustrar a invenção, e não devem ser interpretados como se constituíssem a invenção de uma forma qualquer.

Exemplo 1

As amostras 1-5, todas as quais obtidas por aspersões interiores brancas isentas de ar, foram preparadas em geral como se segue, utilizando os

ingredientes e quantidades (em libras) que se listam na Tabela 1. A dispersão epoxi-acrílica (solução com 65 por cento de sólidos em solvente, levada com água a cerca de 24 por cento de sólidos) foi colocada num tanque de Cowles. Ligou-se o agitador e adicionaram-se sequencialmente a dimetiletanolamina, o SURFDNYL 104, e o ácido oleico (Amostras 1, 2, 3, 5) ou ácido cáprico/butil celossolve a 50/50 (Amostra 4). Depois adicionou-se o ácido caprílico (Amostras 1, 4, 5), ácido cáprico/butil celossolve (Amostra 2) ou ácido capróico (Amostra 3); quando se adicionou esta componente a viscosidade da mistura diminuiu substancialmente e formou-se um vórtice, o que permitiu uma agitação excelente e a dispersão do pigmento. Adicionou-se então dióxido de titânio. Misturou-se a pasta a alta velocidade durante cerca de 1 hora até se obter uma dimensão pequena das partículas ("F.O.G.") inferior a 7. Depois de se conseguir uma dispersão adequada do pigmento, adicionaram-se a melamina e água desionizada. Bombeou-se então a dispersão de Cowles para um tanque de sedimentação, que continha mais quantidade da dispersão epoxi-acrílica, melamina, pentanol (Amostras 1-4) ou 2-etil-hexanol (Amostra 5), emulsão de carnaúba, ácido oleico (Amostras 1-3 e 5) ou ácido cáprico/butil celossolve (Amostra 4), e água.

O VOC dos revestimentos era de cerca de 300 g/L (2,5 lb/gal), menos a água. Podem fazer-se aspersões com os revestimentos em condições de alta pressão e sem ar, para se obter um filme uniforme com excelente molhagem de aço

galvanizado, com valores baixos no avaliador de esmaltes, e com bom desempenho em embalagens de alimentos vegetais.

Tabela 1

Componente	1	2	3	4	5
Dispersão epoxi- acrílica ²	9,21	8,17	8,46	8,67	8,63
Dimetiletanolamina	0,16	0,14	0,15	0,15	0,15
Tensioactivo ²	0,42	0,37	0,38	0,40	0,39
Ácido oleico ³	0,16	0,13	0,14	-	0,15
Ácido caprílico ⁴	0,19	-	-	0,18	0,18
Ácido cáprico/butil celossolve ⁵	-	0,35	-	0,29	-
Ácido capróico ⁶	-	-	0,17	-	-
Dióxido de titânio	13,38	11,86	13,97	12,59	12,62
Melamina ⁷	1,16	1,01	1,06	1,09	1,09
Água desionizada	4,48	4,49	5,60	5,97	5,97
Dispersão epoxi- acrílica	47,32	41,94	43,43	44,5	44,59
Melamina	5,83	5,17	5,35	5,49	5,50
Pentanol	1,21	1,07	1,11	0,99	-
2-etil-hexanol	-	-	-	-	0,99
Emulsão ae Carnaúba ⁸	0,19	0,18	0,19	0,19	0,19
Ácido Oleico	0,03	0,03	0,03	-	0,03

(continuação)

Componente	1	2	3	4	5
------------	---	---	---	---	---

Ácido Caprílico/butil celossolve	-	-	-	0,06	-
Água	16,26	25,09	19,96	19,43	19,46
Conteúdo em sólidos ⁸ (%)	32,24	27,23	30,70	29,09	29,09
Viscosidade (segundos) ¹⁰	49	28	28	26	26
VOC ¹¹ (lb/galão) g/L	(2,5) 300	(2,7) 324	(2,7) 324	(2,6) 312	(2,7) 324
⁸ A dispersão pode ser feita dissolvendo resina epoxídica em solvente e depois fazendo reagir o oxirano com os carboxilos num acrílico previamente formado utilizando uma amina como catalisador, ou dissolvendo resina epoxídica num solvente e depois polimerizando monómeros acrílicos na presença da resina epoxídica, o que permite a dispersão do produto epoxídico em água quando o acrílico é neutralizado com uma amina. 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol obtido junto da Acme Hardesty Co. De qualidade alimentar, kosher, obtido junto da Acme Hardesty Co. Obtido junto da Acme Hardesty Co. Ácido cáprico e butil celossolve a 50/50, obtido junto da Acme Hardesty Co. Obtido junto da Acme Hardesty Co. Obtido junto da Cytec Industrie, Inc., sob a designação de CYMEL 301. ⁹ obtido junto da Carrol Scientific. ⁹ Determinado pela ASTM durante 1 hora a (230°F) 110°C. ¹⁰ Determinado utilizando um Viscosímetro de Ford Nº 4 a (77°F) 25°C. ¹¹ Determinado como sólidos ASTM e água, e utilizando o VC calculado menos água.					

Exemplo 2

Revestiram-se as Amostras 1, 2 e 4, preparadas de acordo com o Exemplo 1, a um peso seco de filme de 300 a

350 mg, sobre latas 300*407. As latas eram em aço galvanizado, em duas peças, e o revestimento havia sido aplicado por aspersão a alta temperatura e isenta de ar. As latas revestidas foram então submetidas ao teste no avaliador de esmalte. O teste foi levado a cabo utilizando um dispositivo de avaliação WACO da Wilkens-Anderson Co. de Chicago, Ill., seguindo as instruções do fabricante. Verteu-se a solução para dentro da lata, isto é, o electrólito, a qual era a 1% em NaCl e a 1% em NH₄SCN. Listam-se os resultados na Tabela 2. Tal como pode ser visto na tabela, todos os resultados foram claramente inferiores a 25 e em média inferiores a 1,3 para a Amostra 1, menos do que 1,0 para a Amostra 2 e 0,7 para a Amostra 4. Isto indica que se consegue, com a invenção presente, uma cobertura notável das latas com as composições.

Tabela 2

Amostra	AVALIAÇÃO de ESMALTE numa lata 307x407
1	0; 0; 0; 0,3; 1,3; 4,1; 0,1; 6,5; 3,5; 0,1; 0; 0,5; 0,9; 0; 1,7
2	0,1; 0,5; 0,8; 1,6; 1,0; 1,4; 0,6; 1,3
4	0; 0; 0; 0,4; 0,1; 4,0

Exemplo 3

Submeteram-se latas preparadas tal como se descreveu no Exemplo 2 utilizando a Amostra i e submeteram-se a testes da embalagem nos quais as latas sofreram um

enchimento a quente com alimentos, a 77°C (170°F) e depois esterilizadas com vapor a 121°C (250°F) durante 1,5 horas. Apresentam-se nas Tabelas 3 e 4 os resultados para duas latas diferentes. Tal como se pode ver na tabelas, o revestimento feito no Exemplo 1 é comparável, ou melhor do que, um controlo obtido comercialmente (643E503, comercialmente disponível na ICI) no que toca tanto a adesão espacial como a corrosão no espaço de cabeça numa lata em duas peças em milho de tipo cremoso, em sopa de frango com massa, e em massas. A adesão foi determinada removendo a tampa da lata e cortando a lata ao longo do seu comprimento. Colou-se fortemente fita adesiva 610 da 3M sobre a parte superior do espaço de cabeça (partindo do topo e prolongando-se para baixo até cerca de 19,1 mm (3/4 de polegada). A fita foi então removida arrancando-a rapidamente de uma vez, e pode ser inspeccionada para verificar a presença de revestimento remanescente. Um "dez" indica que não foi removido revestimento. A corrosão foi também determinada por inspeção visual; as áreas nas quais a fita removeu revestimento são em geral consideradas como estando corroídas.

Tabela 3

Tinta	Meio Contido	Armazenagem a 49°C (120°F)	Adesão no espaço de cabeça*	Corrosão no espaço de cabeça*
Amostra 1	Milho creme	7 dias	24,4	4,4
ICI 643E503 branco	Milho creme	7 dias	4,6	4,6
Amostra i	Frango e massa	7 dias	4,6	4,6
ICI 643E503 branco	Frango e massa	7 dias	2,3	2,3
Amostra 1	Massa	7 dias	10,10	10,10
ICI 643E503 branco	Massa	7 dias	10,10	10,10
*Nota: a escala de classificação é baseada no seguinte: 10 = excelente, sem perda, 0 = perda total.				

Tabela 4

Tinta	Meio Contido	Armazenagem a 49°C (120°F)	Adesão no espaço de cabeça*	Corrosão no espaço de cabeça*
Amostra 1	Milho creme	17 dias	2,3	2,3
ICI 643E503 branco	Milho creme	17 dias	2,4	4,6
Amostra 1	Frango e massa	17 dias	4,4	4,4
ICI 643E503 branco	Frango e massa	17 dias	2,2	2,2
Amostra 1	Massa	17 dias	10,10	10,10
ICI 643E503 branco	Massa	17 dias	10,10	10,10
*Nota: a escala de classificação é baseada no seguinte: 10 = excelente, sem perda, 0 = perda total.				

Exemplo 4

Preparou-se um revestimento dourado para latas de acordo com a invenção presente dissolvendo produto epoxídico em butanol e butil celossolve, e polimerizando os monómeros acrílicos na presença do produto epoxídico.

Adicionou-se então ao fabrico dimetiletanolarnina. Adicionou-se então o fabrico a um tanque de sedimentação contendo água e arrefeceu-se desde 82°C (180°F) até cerca de 66°C (150°F). Adicionaram-se sequencialmente, o ácido oleico, o ácido caprílico e o produto fenólico. Manteve-se o fabrico a uma temperatura de entre 60°C (140°F) e 66°C (150°F), altura em que se adicionou o SURFYNOL 104. Arrefeceu-se então o fabrico a uma temperatura inferior a 43°C (110°F) e adicionou-se a cera, uma emulsão de carnaúba. Ajustou-se a viscosidade com água utilizando um viscosímetro de Ford N° 4, ate a gama de viscosidades pretendida. Determinou-se que o conteúdo em sólidos no produto final era de 28 por cento (de acordo com a ASTM D2360 a 110°C (230°F) durante uma hora) e 25 por cento (de acordo com um processo idêntico, mas levado a cabo a 230°C (400°F) durante cinco minutos). A viscosidade do produto era de entre 22 e 30 segundos, tal como determinada utilizando um viscosímetro de Ford N° 4. Aplicou-se o revestimento a uma lata 300x407, numa quantidade de 250 mg, e processou-se numa zona quatro comercial do interior de um forno estando a primeira zona a uma temperatura de 99°C (211°F), a segunda a 236°C (457°F), a terceira a 226°C (438°F) e a quarta a 226°C (438°F); para um tempo total de cinco a seis minutos no forno. O revestimento não deu origem a bolhas.

Tabela 5

Componente	Quantidade em percentagem ponderal, com base na composição ponderal total
Sólidos de resina epoxi-acrílica	13,50
Butanol	3,5
Butil celossolve	1,79
Dimetilmetanolamina	1,35
Água	60,53
Ácido oleico	0,22
Ácido caprílico	0,22
Fenólico ¹²	18,40
SURFYNOL 104	0,49
¹² Bisfenol A - cresol, disponível comercialmente junto da Schenectady International sob a designação de HRJ 12632.	

Embora se tenham descrito acima descrições específicas desta invenção com o propósito de ilustração, será evidente para os especialistas da técnica que se podem fazer inúmeras alterações dos pormenores da invenção presente sem que isso represente afastamento em relação à invenção, tal como é definida nas reivindicações apensas.

Lisboa, 25 de Julho de 2037

REIVINDICAÇÕES

1. Um aditivo que inclua:

a) um ácido carboxílico;

b) uma amina; e

c) um álcool;

em que a razão molar de a:b:c seja de 1,5-3,5:11,0-14,5:43-92.

2. O aditivo da Reivindicação 1, em que o ácido carboxílico tenha entre 2 e 18 átomos de carbono.

3. O aditivo da reivindicação 2, em que o ácido carboxílico tenha entre 8 e 18 átomos de carbono.

4. O aditivo da reivindicação 3, em que o ácido carboxílico seja ácido oleico, ácido caprílico ou uma mistura destes.

5. O aditivo da reivindicação 1, em que a amina seja a dimetiletanolamina.

6. O aditivo da reivindicação 1, em que o álcool tenha pelo menos 4 átomos de carbono,

7. O aditivo da reivindicação 6, em que o álcool tenha entre 4 e 7 átomos de carbono.

8. O aditivo da reivindicação 6, em que o álcool seja o pentanol.

9. Uma composição aquosa para revestimento, que inclua:

a) uma resina que forme um filme;

b) uma quantidade eficaz de ácido carboxílico;

c) uma amina; e

d) um álcool.

10 A composição da reivindicação 9, em que a resina que forma um filme seja uma resina acrílica epoxídica.

11 A composição da reivindicação 9, contendo também um pigmento.

12. A composição da reivindicação 11, em que o pigmento seja dióxido de titânio.

13. Um método para inibir a corrosão numa lata

metálica para alimentos, que inclua aplicar-se ao interior da lata referida uma composição das reivindicações 9-12.

14. O método da reivindicação 14, em que a lata para alimentos seja seleccionada de uma lata para alimentos em duas peças e uma lata para alimentos em três peças.

15. Um método para preparar uma composição aquosa pigmentada para revestimento, que inclua:

a) moer-se o pigmento com a componente de ácido carboxílico, incluindo um ácido carboxílico e uma amina; e

b) misturar-se o pigmento moído do passo a) com uma componente de resina que inclua uma resina que forme um filme; e em que quer a componente de ácido carboxílico, quer a componente de resina, também contenham álcool.

16. O método da 15, em que a componente de ácido carboxílico também inclua o álcool.

17. O método da 15, em que a componente que forma o filme também inclua o álcool.

18. Um método para se preparar uma composição aquosa pigmentada para revestimento, que inclua adicionar-

se a uma composição que inclua uma resina pigmentada que forme um filme, um aditivo que inclua uma quantidade eficaz de ácido carboxílico e uma amina, em que quer a resina que forma um filme, quer o aditivo, também incluem álcool.

19. O método da reivindicação 18, em que a resina que forma um filme inclua uma resina acrílica epoxídica.

20. Uma composição para revestimento de latas para alimentos de acordo com as reivindicações 9 e 10, que tenha um conteúdo em sólidos de 26 por cento, em peso, ou superior, determinado pela ASTM D2360 a 230°F durante uma hora, incluindo ácido caprílico.

21. A composição para revestimento da reivindicação 20, em que o conteúdo em sólidos seja de 28 por cento.

22. A composição para revestimento da reivindicação 22, contendo também ácido oleico.

23. A composição para revestimento reivindicação 27, em que a razão molar de ácido oleico para ácido caprílico seja de 1,0-2,5:1,0-7,5.

24. Uma lata para alimentos revestida e cozida com 250 mg da composição para revestimento da Reivindicação 20, em que a lata para alimentos revestida seja

substancialmente isenta de formação de bolhas.

25. A composição para revestimento da reivindicação 9, contendo também um agente de formação de ligações cruzadas, de preferência seleccionado de entre melamina e um agente fenólico de estabelecimento de ligações cruzadas.

Lisboa, 25 de Julho de 2007