

(11) Número de Publicação: **PT 2714535 E**

(51) Classificação Internacional:

B65D 25/14 (2015.01) **B65D 25/34** (2015.01)
C08G 63/692 (2015.01) **C09D 133/08** (2015.01)
C09D 167/00 (2015.01) **C09D 201/00** (2015.01)

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

(22) Data de pedido: 2012.05.22	(73) Titular(es): PPG INDUSTRIES OHIO, INC. 3800 WEST 143RD STREET CLEVELAND, OH 44111 US
(30) Prioridade(s): 2011.05.23 US 201113113130	
(43) Data de publicação do pedido: 2014.04.09	(72) Inventor(es): YOUSSEF MOUSSA US CLAUDIA KNOTTS US
(45) Data e BPI da concessão: 2015.09.30 239/2015	(74) Mandatário: JOÃO LUÍS PEREIRA GARCIA RUA CASTILHO, 167 2º 1070-050 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **POLIÉSTERES FOSFATIZADOS E COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO CONTENDO OS MESMOS**

(57) Resumo:

UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO COMPREENDENDO UM LIGANTE RESINOSO E ATÉ 10 POR CENTO DE UM POLIÉSTER FOSFATIZADO. AS COMPOSIÇÕES SÃO ÚTEIS PARA REVESTIR RECIPIENTES DE TODOS OS TIPOS TAIS COMO RECIPIENTES DE COMIDA OU BEBIDA, E O POLIÉSTER FOSFATIZADO PROPORCIONA ADESÃO POTENCIADA DO REVESTIMENTO AO RECIPIENTE SUBSTRATO. AS COMPOSIÇÕES PODEM SER FORMULADAS PARA SER SUBSTANCIALMENTE ISENTAS DE BISFENOL A (BPA) E ÉTER DIGLICIDÍLICO DE BISFENOL A (BADGE).

RESUMO

POLIÉSTERES FOSFATIZADOS E COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO CONTENDO OS MESMOS

Uma composição de revestimento compreendendo um ligante resinoso e até 10 por cento de um poliéster fosfatizado. As composições são úteis para revestir recipientes de todos os tipos tais como recipientes de comida ou bebida, e o poliéster fosfatizado proporciona adesão potenciada do revestimento ao recipiente substrato. As composições podem ser formuladas para ser substancialmente isentas de bisfenol A (BPA) e éter diglicidílico de bisfenol A (BADGE).

DESCRIÇÃO

POLIÉSTERES FOSFATIZADOS E COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO CONTENDO OS MESMOS

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a poliésteres fosfatizados e a composições de revestimento contendo tais poliésteres. As composições são úteis para revestir recipientes de vários tipos tais como recipientes de comida e bebida.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Uma ampla variedade de revestimentos tem sido utilizada para revestir as superfícies de recipientes de comida e bebida. Por exemplo, as latas de metal são algumas vezes revestidas utilizando operações de revestimento com bobina ou revestimento com lâmina, ou seja, um plano ou bobina ou lâmina de um substrato adequado, por exemplo, aço ou alumínio, é revestido com uma composição adequada e curado. O substrato revestido é então formado no corpo enlatado ou extremidade enlatada. Alternativamente, a composição de revestimento pode ser aplicada, por exemplo, através de pulverização e imersão, à lata formada e posteriormente curada. Os revestimentos para recipientes de comida e bebida devem preferentemente ser capazes de aplicação a velocidade elevada ao substrato e de proporcionar as propriedades necessárias quando curados para desempenhar numa utilização final exigente. Por exemplo, o revestimento deve ser seguro para contacto com comida e ter excelente adesão ao substrato.

Muitas das composições de revestimento para recipientes de comida e bebida têm base em resinas epóxi que são os éteres poliglicidílicos de bisfenol A. O bisfenol A em revestimentos de embalagens, como o próprio bisfenol A (BPA) ou como derivados do mesmo, tais como éteres diglicidílicos de bisfenol A (BADGE), resinas epóxi novolac e poliois preparados com

bisfenol A e bisfenol F, são problemáticos. Embora o balanço de evidência científica disponível até à data indique que pequenas quantidades vestigiais de BPA ou BADGE que possam ser libertadas a partir de revestimentos existentes não supõem riscos de saúde para seres humanos. Estes compostos são não obstante percebidos por algumas pessoas como sendo nocivos para a saúde humana. Consequentemente, existe um forte desejo de eliminar estes compostos dos revestimentos para recipientes de comida e bebida. Consequentemente, o que é desejado é uma composição de revestimento de embalagens para recipientes de comida ou bebida que não contenha quantidades extraíveis de BPA, BADGE ou outros derivados de BPA e ainda assim tenha excelentes propriedades tais como excelente adesão ao substrato.

O documento EP 1 964 898 divulga misturas para revestimentos interiores de latas compreendendo resinas fenólicas e poliésteres saturados, em que os poliésteres compreendem blocos de construção derivados a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos, álcoois cicloalifáticos diídricos, álcoois alifáticos lineares ou ramificados diídricos e ácidos contendo fósforo selecionados a partir do grupos consistindo em ácido ortofosfórico, ácidos pirofosfóricos, ácido de fósforo, e ésteres dos mesmos. Os poliésteres têm um número de ácidos de menos de 10 mg/g e um número de hidroxilos de menos de 30 mg/g.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção proporciona uma composição de revestimento compreendendo um ligante resinoso e até 10 por cento em peso de um poliéster fosfatizado e a artigos revestidos com a composição de revestimento.

O poliéster fosfatizado compreende o produto de reação de:

- (a) um poliéster tendo uma Mn de 200 a 10.000, um número de hidroxilos de 20 a 75, e um valor de ácidos de 15 a 25; o poliéster sendo um policondensado de:

- (i) um componente poliol compreendendo uma mistura de dióis e trióis,
- (ii) um componente poliácido compreendendo um ácido alfa, beta-policarboxílico etilenicamente insaturado, e
- (b) um ácido de fósforo.

O artigo revestido compreende:

- (a) um substrato, e
- (b) um revestimento depositado no mesmo a partir da composição de revestimento mencionada imediatamente acima.

A composição de revestimento pode ser formulada de tal forma a ser substancialmente isenta de bisfenol A (BPA) e derivados do mesmo tais como éter diglicidílico de bisfenol A (BADGE).

DESCRIÇÃO DETALHADA

Conforme utilizado no presente documento, a não ser que expressamente especificado de outra forma, todos os números tais como aqueles expressando valores, intervalos, quantidades ou percentagens podem ser lidos como se precedidos pelas palavras "cerca de", inclusive se o termo não aparecer expressamente. Além disso, deve ser notado que termos e/ou frases em plural abrangem os seus equivalentes singulares e vice-versa. Por exemplo, "um" polímero, "um" agente de reticulação, e qualquer outro componente refere-se a um ou mais destes componentes.

Ao referir qualquer intervalo numérico de valores, tais valores são entendidos como incluindo todos e cada número e/ou fração entre o mínimo e o máximo do intervalo mencionado.

Conforme empregue no presente documento, o termo "poliol" ou variações do mesmo refere-se amplamente a um material tendo uma média de dois ou mais grupos hidroxilo por molécula. O termo "ácido policarboxílico" refere-se aos ácidos e derivados funcionais dos mesmos, incluindo derivados de anidrido onde existam, ésteres de alquila inferiores tendo 1-4 átomos de carbono.

Conforme utilizado no presente documento, o termo "polímero" refere-se amplamente a prepolímeros, oligómeros e

tanto homopolímeros como copolímeros. O termo "resina" é algumas vezes utilizando indistintamente com "polímero".

Os termos "acrílico" e "acrilato" são utilizados indistintamente (a menos que fazê-lo alterasse o significado pretendido) e incluem ácidos acrílicos, anidridos, e derivados dos mesmos, tais como os seus ésteres de alquilos C_1-C_5 , ácidos acrílicos de alquilos inferiores substituídos, por exemplo, ácidos acrílicos C_1-C_2 substituídos, tais como ácido metacrílico, ácido etacrílico, etc., e os seus ésteres de alquilos C_1-C_5 , a menos que claramente indicado de outra forma. Os termos "(met)acrílico" ou "(met)acrilato" pretendem abranger tanto as formas acrílico/acrilato como metacrílico/metacrilato do material indicado, por exemplo, um monómero de (met)acrilato. O termo "polímero acrílico" refere-se a polímero preparados a partir de um ou mais monómeros acrílicos.

Conforme utilizado no presente documento, "um" e "o pelo menos um" e "um ou mais" são utilizados indistintamente. Como tal, por exemplo, uma composição de revestimento que compreende "um" polímero pode ser interpretada como significando que a composição de revestimento inclui "um ou mais" polímeros.

Conforme utilizado no presente documento, as massas moleculares são determinadas através de cromatografia de permeação por gel utilizando um padrão de poliestireno. A menos que seja de outro modo indicado, as massas moleculares encontram-se numa base média numérica (M_n).

O poliéster fosfatizado é preparado através da reação de uma resina de poliéster precursora com um ácido fosfórico. A resina de poliéster contém tanto funcionalidade de hidroxilo como funcionalidade de ácido carboxílico. A resina de poliéster tem tipicamente um número de hidroxilos de 20 a 75 mg KOH por grama de resina de poliéster e um valor de ácido de 10 a 20 mg KOH por grama de resina de poliéster; cada um medido numa base sólida não volátil.

As resinas de poliéster têm massas moleculares médias

numéricas (Mn) de 2000 a 10.000 g/mol.

Resinas de poliéster adequadas são preparadas tipicamente através de condensação (esterificação) de acordo com processos conhecidos (veja-se, por exemplo, Zeno Wicks, Jr., Frank N. Jones e S. Peter Pappas, *Organic Coatings: Science and Technology*, Vol. 1, pp. 122-132 (John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1992)]. A resina de poliéster é habitualmente derivada a partir de uma mistura de pelo menos um álcool polifuncional (poliol), geralmente uma mistura de dióis e trióis esterificados com um poliácido ou anidrido. O componente poliácido compreende um ácido alfa, beta-policarboxílico ou anidrido etilenicamente insaturado.

As resinas de poliéster são preparadas tipicamente a partir de uma mistura do ácido alfa, beta-policarboxílico etilenicamente insaturado, normalmente com um ácido policarboxílico aromático e/ou alifático, e um componente poliol, tipicamente uma mistura de um diol e triol. O poliol e o ácido policarboxílico são combinados em proporções desejadas e feitos reagir quimicamente utilizando procedimentos de esterificação (condensação) padrão para proporcionar um poliéster tendo tanto grupos hidroxilo como ácido carboxílico na resina de poliéster. É tipicamente utilizado um triol para proporcionar um poliéster ramificado, em oposição de linear.

Exemplos de ácidos ou anidridos policarboxílicos adequados incluem, mas não estão limitados a, anidrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido ftálico, anidrido ftálico, ácido isoftálico, anidrido trimetílico, ácido tereftálico, ácido naftaleno dicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido succínico, ácido sebácico e várias misturas dos mesmos.

Quando utilizado, o ácido policarboxílico aromático e/ou alifático é utilizado em quantidades de até 70 por cento em peso, tipicamente 50 a 65 por cento em peso com base na massa total do ácido policarboxílico ou anidrido.

Exemplos de dióis, trióis e poliois adequados incluem, mas não estão limitados a, etilenoglicol, propilenoglicol, 1,3 propanodiol, glicerol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano, tripropilenoglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,4-butanodiol, trimetilol propano, hexilenoglicol, ciclohexano dimetanol, e polietileno ou polipropilenoglicol.

Conforme mencionado acima, o componente poliol é uma mistura de um diol e um triol. A razão entre a massa de diol e de triol varia tipicamente desde 0,5 até 10 até 1.

A razão de equivalentes entre o componente poliol e o ácido policarboxílico é desde 0,9 a 1,1 a 1,0.

O ácido de fósforo que é feito reagir com a resina de poliéster pode ser um ácido fosfínico, um ácido fosfónico ou é preferentemente ácido fosfórico. O ácido fosfórico pode estar sob a forma de uma solução aquosa, por exemplo, uma solução aquosa de 85 por cento em peso, ou pode ser ácido fosfórico ou ácido superfosfórico a 100%. O ácido é proporcionado em quantidades de cerca de 0,2-0,5 equivalentes de ácido fosfórico por equivalente de hidroxilo da resina de poliéster, isto é, 0,2-0,45 grupos P-OH por grupo hidroxilo.

A reação do ácido de fósforo com a resina de poliéster é levada a cabo tipicamente em solvente orgânico. O solvente orgânico é tipicamente um solvente aromático, uma cetona ou um éster tendo um ponto de ebulição de 65 a 250°C. Exemplos de solventes adequados incluem metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetato de butilglicol e acetato de metoxipropilo. O solvente orgânico para a reação encontra-se tipicamente presente em quantidades de 20 a 50 por cento em peso com base na massa total de ácido de fósforo, resina de poliéster e solvente orgânico.

Os reagentes e o solvente orgânico são tipicamente misturados a uma temperatura entre 50 °C e 95 °C e uma vez postos em contacto os reagentes, a mistura de reação é mantida a uma temperatura preferentemente entre 90 °C e 200 °C. A reação é

tipicamente deixada proceder durante um período de 45 minutos a 6 horas.

O poliéster fosfatizado é utilizado, tipicamente em pequenas quantidades, numa composição de revestimento onde proporciona adesão melhorada do revestimento resultante ao substrato. O poliéster fosfatizado encontra-se tipicamente presente na composição de revestimento em quantidades até 10 por cento em peso, preferentemente 0,1 a 5 por cento em peso com base na massa de sólidos de resina na composição de revestimento. Quantidades menores do que 0,1 por cento resultam em adesão inferior da composição de revestimento ao substrato enquanto quantidades maiores do que 10 por cento em peso não proporcionam qualquer vantagem adicional.

Para além do poliéster fosfatizado, a composição de revestimento compreende um veículo resinoso, solvente orgânico e ingredientes opcionais adicionais.

O veículo resinoso é preferentemente um polímero acrílico e/ou um polímero de poliéster. O polímero acrílico é preferentemente um polímero derivado a partir de um ou mais monómeros acrílicos. Além disso, podem ser utilizadas misturas de polímeros acrílicos. Monómeros preferidos são ácido acrílico, metilacrilato, etilacrilato, propilacrilato, butilacrilato, pentaacrilato, hexilacrilato, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, pentametacrilato e metacrilato de hexilo. O polímero acrílico pode também conter grupos hidroxilo que são tipicamente derivados a partir de ésteres de ácido acrílico ou metacrílico substituído por hidroxilo. Exemplos incluem acrilato de hidroxietilo e metacrilato de hidroxipropilo. A massa molecular média ponderada (M_w) do componente de polímero acrílico é preferentemente pelo menos 5.000 g/mol, mais preferentemente desde 15.000 até 100.000 g/mol.

O polímero acrílico tem tipicamente um valor de ácido de 30 a 70, tal como 40 to 60 mg KOH/g; um valor de hidroxilo

de 0 a 100, tal como 0 a 70 mg de KOH/g e uma temperatura de transição vítrea (Tg) de -20 a +100 °C., tal como +20 a + 70°C.

Os polímeros de poliéster são preparados através de processos bem conhecidos na técnica conforme mencionado acima compreendendo a reação de polimerização de condensação de um ou mais ácidos policarboxílicos com um ou mais polióis. Exemplos de ácidos policarboxílicos adequados são ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido metiltetraidroftálico, ácido metilexaidroftálico, ácido tetraidroftálico, ácido dodecanodióico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido naftileno dicarboxílico, ácido piromelítico, ácidos gordos diméricos e/ou ácido trimelítico.

O componente de polioli é, por exemplo, selecionado a partir de dióis ou trióis. Exemplos de polióis adequados incluem etilenoglicol, 1,3 propanodiol, dietilenoglicol, dipropilenoglicol, trietilenoglicol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano e glicerol. O polímero de poliéster tem preferentemente uma massa molecular média numérica entre 1000 e 20.000 g/mol.

Os polímeros de poliéster têm tipicamente um valor de ácido entre 0 a 20, tal como 0 a 5 mg de KOH/g, um número de hidroxilos entre 50 e 200, tal como 70 a 150 mg de KOH/g, uma temperatura de transição vítrea (Tg) entre -20 °C e +50 °C, tal como -10 °C e +40 °C.

Tipicamente estão presentes agentes curantes no veículo resinoso, que são reativos com os polímeros acrílicos e de poliéster. Agentes curantes adequados são fenolplastos ou resinas de fenol-formaldeído e aminoplastos ou resinas de triazina-formaldeído. As resinas de fenol-formaldeído são preferentemente do tipo resol. Exemplos de fenóis adequados são o próprio fenol, butilfenol, xilenol e cresol. São frequentemente utilizadas resinas de cresol-formaldeído, os

tipos tipicamente eterificados com butanol. Para a química de preparação de resinas fenólicas, é feita referência a "The Chemistry and Application of Phenolic Resins or Phenolplasts", Vol. V, Parte I, editado pelo Dr. Oldring; John Wiley & Sons/Cita Technology Limited, Londres, 1997. Exemplos de resinas fenólicas disponíveis comercialmente são PHENODUR® PR285 e BR612 e aquelas resinas comercializadas sob a marca comercial BAKELITE®, tipicamente BAKELITE 6581 LB.

Exemplos de resinas de aminoplasto são aquelas que são formadas através da reação de uma triazina tal como melamina ou benzoguanamina com formaldeído. Preferentemente, estes condensados são eterificados tipicamente com metanol, etanol, butanol incluindo misturas dos mesmos. Para a química, preparação e utilização de resinas de aminoplasto, veja-se "The Chemistry and Applications of Amino Crosslinking Agents or Aminoplast", Vol. V, Parte II, página 21 e segs., editado pelo Dr. Oldring; John Wiley & Sons/Cita Technology Limited, Londres, 1998. Estas resinas encontram-se comercialmente disponíveis sob a marca comercial MAPRE- NAL® tal como MAPRENAL MF980 e sob a marca comercial CYMEL® tal como CYMEL 303 e CYMEL 1128, disponíveis da Cytec Industries.

Tipicamente, o polímero acrílico e/ou o polímero de poliéster é utilizado em quantidades de 40 a 90, preferentemente 30 a 70 por cento em peso, e o agente de reticulação encontra-se presente em quantidades de 5 a 50, preferentemente 20 a 40 por cento em peso, as percentagens em peso sendo baseadas na massa de sólidos de resina totais na composição de revestimento.

Podem ser incluídos ingredientes opcionais na composição de revestimento. Tipicamente, a composição de revestimento conterá um diluente, tal como água, ou um solvente orgânico ou uma mistura de água e solvente orgânico para dissolver ou dispersar o ligante resinoso e o poliéster fosfatizado. O solvente orgânico é selecionado para ter suficiente volatilidade para evaporar essencialmente

completamente a partir da composição de revestimento durante o processo de cura tal como durante o aquecimento desde 175-205 °C durante 5 a 15 minutos. Exemplos de solventes orgânicos adequados são hidrocarbonetos alifáticos tais como essências minerais e nafta VM&P com ponto de inflamação elevado; hidrocarbonetos aromáticos tais como benzeno, tolueno, xileno e solvente nafta 100, 150, 200 e semelhantes; álcoois, por exemplo, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol e semelhantes; cetonas tais como acetona, ciclohexanona, metilisobutilcetona e semelhantes; ésteres tais como acetato de etilo, acetato de butilo, e semelhantes; glicóis tais como butilglicol, éteres de glicol tais como metoxipropanol e éter monometílico de etilenoglicol e éter monobutílico de etilenoglicol e semelhantes. Podem também ser utilizadas misturas de vários solventes orgânicos. Para composições aquosas, o veículo resinoso tem tipicamente grupos ácidos, tais como polímero acrílicos funcionais ácidos, que são pelo menos parcialmente neutralizados com uma amina para auxiliar a dispersão ou dissolução no meio aquoso. Quando presentes, os diluentes são utilizados nas composições de revestimento em quantidades de 20 a 83, preferentemente 30 a 70 por cento em peso com base na massa total da composição de revestimento.

Podem ser incluídas resinas adjuvantes tais como polióis de poliéter e polióis de poliuretano nas composições de revestimento para maximizar determinadas propriedades do revestimento resultante. Quando presente, a resina adjuvante encontra-se presente em quantidades de até 50, preferentemente 2 a -50 por cento em peso com base na massa de sólidos de resina da composição de revestimento.

Outro ingrediente opcional que se encontra tipicamente presente na composição de revestimento é um catalisador para aumentar a taxa de cura ou reticulação das composições de revestimento. Pode ser utilizado catalisador geralmente ácido e encontra-se tipicamente presente em quantidades de 0,05 a 5 por cento em peso. Exemplos de catalisadores adequados são

ácido dodecilbenzenossulfônico, ácido metanossulfônico, ácido paratoluenossulfônico, ácido dinonilnaftalenossulfônico e ácido fenilfosfônico. Foi constatado que a quantidade de catalisador ácido nas composições de revestimento da invenção é tão grande como será normalmente esperado devido à presença do poliéster fosfatizado. Este produto de reação é ácido e foi constatado como contribuindo à cura da composição de revestimento.

Outro ingrediente opcional útil é um lubrificante, por exemplo, uma cera que facilita o fabrico de encerramentos metálicos atribuindo lubricidade às lâminas do substrato metálico revestido. Lubrificantes preferidos incluem, por exemplo, cera de carnaúba e lubrificantes de tipo polietileno. Se utilizado, o lubrificante encontra-se preferentemente presente nas composições de revestimento de pelo menos 0,1 por cento em peso com base na massa de sólidos de resina na composição de revestimento.

Outro ingrediente opcional útil é um pigmento tal como dióxido de titânio. Se utilizado, o pigmento encontra-se tipicamente presente nas composições de revestimento em quantidades não superiores a 70 por cento em peso, preferentemente não superiores a 40 por cento em peso com base na massa total dos sólidos na composição de revestimento.

Podem ser opcionalmente adicionados tensioativos à composição de revestimento para auxiliar no fluxo e humedecimento do substrato. Exemplos de tensioativos aceitáveis incluem, mas não estão limitados a, poliéter de nonil fenol e sais. Se utilizado, o tensioativo está presente em quantidades de pelo menos 0,01 por cento e não superiores a 10 por cento com base na massa de sólidos de resinas na composição de revestimento.

Em determinadas formas de realização, as composições utilizadas na prática da invenção, são substancialmente isentas, podem ser essencialmente isentas e podem ser totalmente isentas de bisfenol A e derivados ou resíduos do

mesmo, incluindo bisfenol A ("BPA") e éter diglicidílico de bisfenol A ("BADGE"). Tais composições são algumas vezes referidas como "BPA não intencionado" já que o BPA, incluindo derivados ou resíduos do mesmo não são intencionalmente adicionados mas podem estar presentes em quantidades vestigiais devido à contaminação inevitável por parte do ambiente. As composições podem também ser substancialmente isentas e podem ser essencialmente isentas e podem ser totalmente isentas de Bisfenol F e derivados ou resíduos do mesmo, incluindo bisfenol F ("BPF") e éter diglicidílico de bisfenol F ("BPFG"). O termo "substancialmente isento" conforme utilizado neste contexto significa que as composições contêm menos de 1000 partes por milhão (ppm), "essencialmente isento" significa menos de 100 ppm e "totalmente isento" significa menos de 20 partes por bilhão (ppb) de quaisquer dos compostos, derivados ou resíduos dos mesmos mencionados acima.

As composições de revestimento da presente invenção podem ser aplicadas a recipientes de todos os tipos e estão particularmente bem adaptadas para utilização em latas de comida e bebida (por exemplo, latas de duas peças, latas de três peças, etc.). Para além de recipientes de comida e bebida, as composições de revestimento podem ser aplicadas a recipientes para aplicações de aerossol tais como desodorizante e laca de cabelo.

As latas de duas peças são fabricadas unindo um corpo de lata (tipicamente um corpo metálico extrudido) com uma extremidade de lata (tipicamente uma extremidade metálica extrudida). Os revestimentos da presente invenção são adequados para utilização em situações de contato com comida e bebida e podem ser utilizadas no interior ou no exterior de tais latas. São adequadas para revestimentos aplicados através de pulverização, líquidos, revestimentos por imersão, revestimentos com lâmina, sobre revestimentos com verniz e revestimentos por costuras laterais.

O revestimento através de pulverização inclui a

introdução da composição de revestimento no interior de um recipiente de embalagem preformado. Recipientes de embalagem preformados adequados para revestimento através de pulverização incluem latas de comida, recipientes para cerveja e bebidas, e semelhantes. O pulverizador utiliza preferentemente um bocal de pulverização capaz de revestir de maneira uniforme o interior do recipiente de embalagem preformado. O recipiente preformado pulverizado é então submetido a calor para remover os solventes residuais e endurecer o revestimento.

Um revestimento de bobina é descrito como o revestimento, tipicamente através de uma aplicação de revestimento por rolo, de uma bobina contínua composta por um metal (por exemplo, aço ou alumínio). Uma vez revestida, a bobina de revestimento é submetida a um curto ciclo térmico, ultravioleta, e/ou eletromagnético de cura, para endurecer (por exemplo, secar e curar) o revestimento. Os revestimentos de bobina proporcionam substratos de metal revestido (por exemplo, aço e/ou alumínio) que podem ser fabricados em artigos formados, tais como latas de comida extrudidas de duas peças, latas de três peças, extremidades de latas de comida, latas extrudidas e prensadas, extremidades de latas de bebida, e semelhantes.

Um revestimento por imersão é comercialmente descrito como o revestimento do exterior de latas extrudidas e prensadas ("D&I") de duas peças com uma camada fina de revestimento protetor. O exterior destas latas D&I é "revestido por imersão" através da passagem de latas D&I de duas peças preformadas sob uma cortina de uma composição de revestimento. As latas são invertidas, ou seja, a extremidade aberta da lata encontra-se na posição "para baixo" ao passar através da cortina. Esta cortina de composição de revestimento toma uma aparência "semelhante a cascata". Após estas latas terem passado sob esta cortina de composição de revestimento, o material de revestimento líquido reveste eficazmente o exterior de cada lata. O excesso de revestimento é removido através da

utilização de uma "lâmina de ar". Após a quantidade desejada de revestimento ser aplicada ao exterior de cada lata, cada lata é passada através de um forno de cura térmico, ultravioleta, e/ou eletromagnético para endurecer (por exemplo, secar e curar) o revestimento. O tempo de residência da lata revestida no interior do forno de cura é tipicamente desde 1 minuto até 5 minutos. A temperatura de cura no interior deste forno variará tipicamente entre 150 °C a 220 °C.

Um revestimento por lâmina é descrito como o revestimento de peças separadas de uma série de materiais (por exemplo, aço ou alumínio) que foram pré-cortados em "lâminas" quadradas ou retangulares. As dimensões típicas destas lâminas são aproximadamente um metro quadrado. Uma vez revestida, cada lâmina é curada. Uma vez endurecidas (por exemplo, secas e curadas), as lâminas do substrato revestido são recolhidas e preparadas para subsequente fabrico. Os revestimentos de lâmina proporcionam um substrato de metal revestido (por exemplo, aço ou alumínio) que pode ser fabricado com êxito em artigos formados, tais como latas de comida extrudidas de duas peças, latas de três peças, extremidades de latas de comida, latas extrudidas e prensadas, extremidades de latas de bebida, e semelhantes.

Um revestimento por costuras laterais é descrito como a aplicação através de pulverização de um revestimento líquido sobre a área soldada de latas de comida de três peças formadas. Quando as latas de três peças estão a ser preparadas, uma peça retangular de substrato revestido é formada num cilindro. A formação do cilindro é tornada permanente devido à soldadura de cada lado do retângulo através de soldadura térmica. Uma vez soldada, cada lata requer tipicamente uma camada de revestimento líquido, que protege a "soldadura" exposta da subsequente corrosão ou outros efeitos ao alimento contido. Os revestimentos líquidos que funcionam neste papel são denominados "faixas de costura lateral". Faixas de costura lateral típicas são aplicadas através de pulverização e curadas

rapidamente por meio de calor residual a partir da operação de soldadura adicionalmente a um pequeno forno térmico, ultravioleta, e/ou eletromagnético.

EXEMPLOS

Os seguintes exemplos são proporcionados para auxiliar na compreensão da presente invenção e não devem ser interpretados como limitantes do âmbito da mesma. A menos que seja de outro modo indicado, todas as partes e percentagens são em peso.

Exemplo A

Poliéster Fosfatizado

Foi preparada uma resina de poliéster fosfatizado a partir da seguinte mistura de ingredientes:

Ingrediente	Partes em Peso
2-Metil 1,3-Propanodiol	19,90
Trimetilolpropano	3,01
Ácido isoftálico	14,35
Óxido de estanho dibutílico (catalisador)	0,06
Anidrido maleico	8,35
Anidrido ftálico	7,30
Aromatic 100 ¹	7,79
Ácido fosfórico (85% solventes)	1,11
Água	0,08
2-Butoxietanol	4,26
Éter monobutílico de dietilenoglicol	33,80
¹ Solvente aromático da Exxon Mobile.	

Os dois primeiros ingredientes foram carregados num frasco de reação equipado com um agitador, uma camada de azoto e uma estrutura de destilação e aquecidos a 50 °C. Uma vez alcançada a temperatura, foram adicionados os seguintes quatro ingredientes ao frasco e aquecidos lentamente até à destilação. A mistura foi esterificada sob uma atmosfera de azoto durante um período de cerca de doze (12) horas a uma temperatura variando desde 180 °C e 240 °C.

Quando o valor de ácido da mistura diminuiu até 13,00 mg de KOH/g, a mistura foi arrefecida até 160 °C, e foi então incorporado o solvente Aromatic 100 (isto é, uma mistura de solvente de hidrocarbonetos aromáticos comercialmente disponível da Exxon Mobil) para destilação azeotrópica de água desenvolvida como um subproduto condensado. Posteriormente, foram adicionados a solução de ácido fosfórico e água e a destilação azeotrópica da água foi prosseguida até o valor de ácido da mistura diminuir até por debaixo de 20 mg de KOH/g. A resina de poliéster fosfatizado resultante foi então dissolvida no 2-butoxietanol e éter monobutílico de dietilenoglicol para produzir uma composição de sólidos a 50% em peso.

A massa molecular média numérica do poliéster fosfatizado resultante foi 4500, e valor de ácido foi 20 e o valor de hidroxilo foi 45.

Exemplo B (Comparativo)

Produto de Reação de Ácido Fosfórico e Éter Diglicidílico de Bisfenol A

São adicionados ao frasco 11,01 g de ácido ortofosfórico a 85 por cento e 14,24 g de butanol. A mistura é aquecida até 230 °F (110 °C) sob camada de azoto inerte. Ao ser alcançada a temperatura, a camada de azoto é extinta e é alimentada uma pré-mistura de 45,64 g de éter diglicidílico de bisfenol A (0,286 equivalentes de ácido fosfórico por equivalente de epóxi) e 22,53 g de butanol durante um período de 2 horas e 10 minutos. A temperatura do lote é mantida por debaixo de 245 °F (118 °C) durante a adição. Após a finalização da alimentação, são adicionados 2,18 g de butanol ao frasco e a temperatura é reduzida a 219 °F (104 °C) e mantida durante 2 horas adicionais. São adicionados 2,76 g adicionais de butanol ao frasco e o produto de reação resultante teve um teor de sólidos de resina de 55,92 por cento em peso.

Exemplos 1-3

Foram preparadas uma série de composições de

revestimento com base num ligante compreendendo um poliol e aminoplasto de poliéster e agentes curantes de fenolplasto. Uma composição (Exemplo 1) conteve um promotor de adesão de poliéster fosfatizado, uma segunda composição (Exemplo 2) conteve o promotor de adesão de éter diglicidílico de bisfenol A (BADGE) e a terceira composição (Exemplo 3, controlo) não conteve qualquer promotor de adesão.

Os ingredientes foram adicionados a um recipiente com agitação leve para formar vernizes transparentes. Cada um dos vernizes foi estendido sobre painéis de alumínio tratados com zinco que foram cozidos num forno elétrico de tiragem forçada para dar uma temperatura de metal de pico de 450 °F (232 °C). Os revestimentos curados foram então avaliados para adesão e rubor. Os resultados são relatados no Quadro I abaixo.

Quadro 1									
Propriedades de Revestimento									
Exemplo nº	Resina de Revestimento	Voz	10 Minutos Resina Revestida	30 Minutos Resina Revestida		60 Minutos Resina Revestida		90 Minutos Resina Revestida	
				Substrato	Revestido	Substrato	Revestido	Substrato	Revestido
1	7,00	94	4	100%	4	100%	4	100%	4
2	9,00	60	3	100%	7	100%	3	58	1
3 (controle)	9,00	30	4	100%	3	30%	4	100%	4
Módulo de Revestimento em suspensão por poligonalizada									
Um algarismo sob o número em notação científica (Nº) foi atribuído para a frente e para trás sob processo constante sobre o revestimento até o revestimento ser gravemente danificado. Após 100 avaliações típicas, o teste foi concluído.									
Tratado de Detecção de Falhas: O teste "Revestido" é utilizado para medir a resistência de um revestimento a uma delação de deturpamento no substrato. A delação é preparada utilizando 1 ml de formaldeído (produto da Dow Chemical) e 100 ml de água destilada. Os substratos revestidos são inseridos na solução dentro de 10 minutos, de estratagem									
de polimerização estratagem e verificando em água destilada, secos e posteriormente testados e avaliados para									
substrato e substrato.									
Quando atribuído à taxa 101 por cento em peso em água.									
Procedimento de Avaliação: Esta é uma medida de integridade do revestimento de substratos revestidos sobre									
superfície a água e processo com um líquido 101 (sem água). Para a presente avaliação, os substratos revestidos foram									
imersos em água destilada por 101 a um pH de 5 e submetidos a calor a 121 °C (250 °F) e processo de 1,05 kg/cm durante									
um período de 30 minutos. Os substratos foram então secos e testados para aderência e tolerância.									
Observações ao Revestido: A resistência do substrato antes da aplicação de um revestimento de teste é um indicador de									
de várias aplicações. Tipicamente, o valor é medido através da quantidade de água absorvida por uma película revestida.									
Quando a película absorve água, torna-se gradualmente visível no corpo aparência branca. O valor é medido imediatamente									
utilizando uma escala de 0-10 onde os valores de "10" indicam aparência de calor e os valores de "10" indicam substratos									
total da película.									
Observação: A avaliação da aderência é realizada para avaliar se o revestimento se adere ao substrato revestido. O teste de									
aderência foi baseado a cabo de aço com 2000 0223. Método de teste B, utilizando fita adesiva Scotch 410, disponível									
da 3M Company de Saint Paul, Minnesota. A aderência é avaliada imediatamente após a escala de 0-10 onde os valores de "10"									
indicam aderência ao substrato e os valores de "10" indicam que não há revestimento permanente aderido.									

DOCUMENTOS REFERIDOS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de documentos referidos pelo autor do presente pedido de patente foi elaborada apenas para informação do leitor. Não é parte integrante do documento de patente europeia. Não obstante o cuidado na sua elaboração, o IEP não assume qualquer responsabilidade por eventuais erros ou omissões.

Documentos de patente referidos na descrição

- EP 1964898 A [0004]

Documentos de não patente citados na descrição

- **ZENO WICKS, JR. ; FRANK N. JONES ; S. PETER PAPPAS.** Organic Coatings: Science and Technology. John Wiley & Sons, 1992, vol. 1, 122-132 [0018]
- The Chemistry and Application of Phenolic Resins or Phenoplasts. John Wiley & Sons/Cita Technology Limited, vol. V [0035]
- The Chemistry and Applications of Amino Crosslinking Agents or Aminoplast. John Wiley & Sons/Cita Technology Limited, 1998, vol. V, 21 ff [0036]

Lisboa, 24 de Novembro de 2015

REIVINDICAÇÕES

1. Uma composição de revestimento compreendendo:
 - (a) um ligante resinoso,
 - (b) até 10 por cento em peso de um poliéster fosfatizado compreendendo um produto de reação compreendendo:
 - (i) um poliéster tendo uma massa molecular média numérica (Mn) de 2000 a 10.000, um número de hidroxilos de 20 a 75 mg KOH por grama de poliéster, e um valor de ácido de 15 a 25 mg KOH por grama de poliéster, o poliéster compreendendo um policondensado de:
 - (A) um componente poliol compreendendo uma mistura de dióis e trióis,
 - (B) um componente poliácido compreendendo um ácido alfa, beta-policarboxílico etilenicamente insaturado, e
 - (ii) um ácido de fósforo.
2. A composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1 na qual o componente poliol compreende um poliol alifático opcionalmente com ramificação alquilo, e no qual o triol preferentemente compreende trimetilolpropano.
3. A composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1 na qual o componente poliácido compreende uma mistura de um ácido policarboxílico alifático e/ou aromático e um ácido alfa, beta-policarboxílico etilenicamente insaturado.
4. A composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1 na qual o ácido alfa, beta-policarboxílico etilenicamente insaturado compreende ácido maleico.
5. A composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1 na qual o ácido de fósforo compreende ácido fosfórico.

6. A composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1 na qual o ácido fosfórico é utilizado em quantidades de 0,2 a 0,5 equivalentes por equivalente de hidroxilo, ou seja, 0,2 a 0,5 P-OH por cada hidroxilo.

7. A composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1 na qual o ligante resinoso compreende um polímero acrílico e/ou um polímero de poliéster.

8. A composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1 compreendendo adicionalmente um agente de reticulação, que compreende preferentemente um aminoplasto e/ou um fenolplasto.

9. A composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1 na qual o ligante resinoso está presente em quantidades de 40 a 90 por cento em peso com base no peso de sólidos de resina na composição de revestimento.

10. A composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1 compreendendo adicionalmente um agente de reticulação que está presente em quantidades de 5 a 50 por cento em peso com base no peso de sólidos de resina na composição de revestimento.

11. Um artigo revestido compreendendo:

- (a) um substrato, e
- (b) um revestimento depositado no mesmo a partir da composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1.

12. O artigo revestido de acordo com a reivindicação 11 no qual o substrato é um recipiente, preferentemente um recipiente para comida ou bebida.

13. O artigo revestido de acordo com a reivindicação 11 no qual o substrato é uma lata, em que a composição de revestimento é preferentemente depositada nas paredes exteriores da lata.

14. O artigo revestido de acordo com a reivindicação 11 no qual o substrato é a extremidade de uma lata.

15. A composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1, que é substancialmente isenta de bisfenol A e derivados do mesmo, isto é, contém menos de 1000 ppm de qualquer destes compostos ou derivados dos mesmos, e é preferentemente totalmente isenta de bisfenol A e derivados do mesmo, isto é, contém menos de 20 ppb de qualquer destes compostos ou derivados dos mesmos.

Lisboa, 24 de Novembro de 2015