REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0922528-5

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0922528-5

(22) Data do Depósito: 09/12/2009

(43) Data da Publicação do Pedido: 17/06/2010

(51) Classificação Internacional: C09D 167/00.

(30) Prioridade Unionista: US 61/121454 de 10/12/2008.

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, LATA PARA ALIMENTO OU BEBIDA, OU UMA PORÇÃO DA MESMA, E, MÉTODO

(73) Titular: VALSPAR SOURCING,INC.. Endereço: 901 Third Avenue South, P.O Box,Minneapólis Minnesota 55440-1461,USA, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

(72) Inventor: ROBERT LESPINASSE; BENOIT PROUVOST; PAUL STENSON.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 09/12/2009, observadas as condições legais

Expedida em: 13/11/2018

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

"COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, LATA PARA ALIMENTO OU BEBIDA, OU UMA PORÇÃO DA MESMA, E, MÉTODO"

REFERÊNCIA REMISSIVA A PEDIDO(S) RELACIONADO(S)

O presente pedido reivindica o benefício do pedido provisório US n° 61/121.454, depositado em 10 de dezembro de 2008, que está aqui incorporado em sua totalidade, a título de referência.

CAMPO TÉCNICO

A invenção refere-se a um polímero de poliéster, e a composições para revestimento incluindo esse polímero.

FUNDAMENTOS

A aplicação de revestimentos em metais para atrasar ou inibir a corrosão está bem estabelecida. Isto é particularmente verdadeiro na área de latas de metal para bebidas e alimentos. Os revestimentos são tipicamente aplicados ao interior desses recipientes para evitar que o conteúdo entre em contato com o metal do recipiente. O contato entre o metal e o produto embalado pode ocasionar uma corrosão do recipiente de metal, o que pode contaminar o produto embalado. Isso é particularmente verdadeiro quando o conteúdo do recipiente é de natureza quimicamente agressiva. Os revestimentos protetores também são aplicados no interior dos recipientes de alimentos e bebidas, para evitar a corrosão no espaço livre do recipiente entre a linha de preenchimento do produto alimentício e a tampa do recipiente, o que é particularmente problemático no que diz respeito a produtos alimentícios com alto teor de sal.

Os revestimentos para acondicionamento precisam, de preferência, ser capazes de aplicação em alta velocidade ao substrato, além de proporcionar as propriedades necessárias, quando endurecidos, para apresentar bom desempenho nessa exigente finalidade. Por exemplo, o revestimento precisa ser seguro para o contato com alimentos, não afetar adversamente o sabor do produto de alimento ou bebida embalado, ter

excelente adesão ao substrato, resistir ao manchamento e a outros defeitos de revestimento como "estouros", "formação de névoa" e/ou "formação de bolhas", e resistir à degradação durante longos períodos de tempo, mesmo quanto exposto a ambientes agressivos. Além disso, o revestimento precisa geralmente ser capaz de manter uma integridade adequada do filme durante a fabricação do recipiente, e ser capaz de suportar as condições de processamento às quais o recipiente possa ser submetido durante o processo de acondicionamento do produto.

Vários revestimentos têm sido usados como revestimentos protetores internos em latas, inclusive revestimentos à base de epóxi e à base de cloreto de polivinila. Cada um desses tipos de revestimento, porém, tem possíveis desvantagens. Por exemplo, a reciclagem de materiais contendo cloreto de polivinila ou polímeros de vinila contendo haleto relacionados pode ser problemática. Há também um desejo de reduzir ou eliminar certos compostos de epóxi comumente usados para formular revestimentos de epóxi para contato com alimentos.

Com relação às deficiências supracitadas, a indústria de revestimentos de acondicionamento procurou por revestimentos à base de sistemas ligantes alternativos, como sistemas de resina de poliéster. Tem sido problemático, entretanto, formular revestimentos à base de poliéster que exibam o necessário equilíbrio entre características de revestimento (por exemplo, flexibilidade, adesão, resistência à corrosão, estabilidade, resistência à formação de fissuras, etc.). Por exemplo, têm havido compensações entre a resistência à corrosão e as propriedades de fabricação desses revestimentos. Os revestimentos à base de poliéster adequados para contato com alimentos exibiram tanto boas propriedades de fabricação como uma ausência de formação de fissuras, tendem a ser demasiadamente macios e a exibir resistência inadequada à corrosão. Por outro lado, os revestimentos à base de poliéster adequados para contato com alimentos que exibiram boa

resistência à corrosão têm, tipicamente, exibido flexibilidade insatisfatória e formação de fissuras inadequada quando fabricados.

O que o mercado necessita é um sistema ligante aprimorado para uso em revestimentos, como os revestimentos para acondicionamento.

SUMÁRIO

Em um aspecto, a presente invenção apresenta um sistema ligante que compreende um polímero de poliéster com funcionalidade fenólica. O polímero de poliéster tipicamente inclui pelo menos um e, com mais preferência, uma pluralidade de grupos pendentes e/ou terminais contendo fenólico. O polímero de poliéster inclui, de preferência, pelo menos um grupo pendente (ou lateral) contendo fenólico. Em uma modalidade, pelo menos um dentre os grupos contendo fenólico é um derivado de cardanol. Em outra modalidade, pelo menos um dentre os grupos contendo fenólico é fornecido por ácido difenólico e, com mais preferência, pelo menos um dentre os grupos contendo fenólico é um grupo pendente baseado em ácido difenólico.

Em outro aspecto, a invenção apresenta uma composição de revestimento útil para revestir uma ampla variedade de artigos, inclusive recipientes para alimentos ou bebidas. Certas composições para revestimento preferenciais da presente invenção são particularmente úteis como revestimentos destinados a entrar em contato com alimentos, para uso sobre superfícies de recipientes metálicos para alimentos ou bebidas. A composição de revestimento tipicamente inclui um poliéster fenólico-funcional, um reticulador opcional e um carreador opcional. Em uma modalidade preferencial da presente invenção, o reticulador opcional inclui pelo menos um reticulador de resol fenólico.

Em ainda outro aspecto, a invenção apresenta um artigo aplicado como revestimento sobre pelo menos uma superfície, com uma composição de revestimento aqui descrita. Em certas modalidades, o artigo

revestido compreende uma lata para alimento ou bebida, ou uma porção da mesma, com uma porção de corpo e/ou uma porção de extremidade revestida com uma composição de revestimento da presente invenção.

Em ainda outro aspecto, a invenção apresenta um método para produção de um artigo revestido. O método inclui obter uma composição de revestimento aqui descrita e aplicar a dita composição de revestimento sobre um substrato (tipicamente um substrato metálico plano) antes ou depois de formar o dito substrato em um artigo, como uma lata para alimento ou bebida ou uma porção da mesma.

O sumário da presente invenção, exposto acima, não se destina a descrever cada modalidade apresentada ou todas as implementações da presente invenção. A descrição a seguir exemplifica, mais particularmente, modalidades ilustrativas. Em diversos pontos ao longo deste pedido são fornecidas orientações através de listas de exemplos, os quais podem ser usados em várias combinações. Em cada instância, a lista citada serve apenas como um grupo representativo e não deve ser interpretada como uma lista exclusiva.

Os detalhes de uma ou mais modalidades da invenção são apresentados na descrição abaixo. Outros recursos, objetos e vantagens da invenção ficarão evidentes a partir da descrição e das reivindicações.

DEFINIÇÕES SELECIONADAS

Exceto onde especificado em contrário, os seguintes termos para uso na presente invenção têm os significados fornecidos abaixo.

Para uso na presente invenção, o termo "grupo orgânico" significa um grupo hidrocarboneto (com elementos opcionais além de carbono e hidrogênio, como oxigênio, nitrogênio, enxofre e silício) que é classificado como um grupo alifático, um grupo cíclico ou uma combinação de grupos alifáticos e cíclicos (por exemplo, grupos alcarila e aralquila). O termo "grupo alifático" significa um grupo hidrocarboneto linear ou ramificado, saturado ou

insaturado. Este termo é usado para abranger grupos alquila, alquenila e alquinila, por exemplo. O termo "grupo alquila" significa um grupo hidrocarboneto linear ou ramificado saturado incluindo, por exemplo, metila, etila, isopropila, t-butila, heptila, dodecila, octadecila, amila, 2-etil hexila e similares. O termo "grupo alquenila" significa um grupo hidrocarboneto linear ou ramificado insaturado com uma ou mais ligações duplas carbono-carbono, como um grupo vinila. O termo "grupo cíclico" significa um anel fechado de grupo hidrocarboneto que é classificado como um grupo alicíclico ou um grupo aromático, ambos os quais podem introduzir heteroátomos.

Um grupo que pode ser igual ou diferente é tratado como sendo "independentemente" alguma coisa. Uma substituição é antecipada nos grupos orgânico dos compostos da presente invenção. Como meio de simplificar a discussão e menção de certa terminologia usada ao longo deste pedido, os termos "grupo" e "porção" são usados para diferenciar entre espécies químicas que permitem a substituição ou que possam ser substituídas e aquelas que não permitem e não podem ser substituídas. Portanto, quando o termo "grupo" é usado para descrever um substituinte químico, o material químico descrito inclui o grupo não-substituído e aquele grupo com átomos de O, N, Si, ou S, por exemplo, na cadeia (como em um grupos alcóxi) assim como grupos carbonila ou outra substituição convencional. Onde o termo "porção" for usado para descrever um composto químico ou substituinte, apenas um material químico não-substituído é previsto como sendo incluído. Por exemplo, a expressão "grupo alquila" tem como intenção incluir não apenas substituintes de hidrocarboneto de alquila saturado de cadeia aberta puros, como metila, etila, propila, t-butila e similares, mas também substituintes de alquila que suportem substituintes adicionais conhecidos na técnica, como hidróxi, alcóxi, alquilsulfonila, átomos de halogênio, ciano, nitro, amino, carboxila, etc. Portanto, "grupo alquila" inclui grupos éter, haloalquila, nitroalquilas, carbóxi alquila, hidróxi alquila, sulfoalquila, etc. Por outro lado, a expressão "porção de

alquila" é limitada à inclusão de apenas substituintes de hidrocarboneto de alquila saturado de cadeia aberta puros, como metila, etila, propila, t-butila e similares.

Quando um grupo é definido como "nulo" ou "grupo nulo", significa que o grupo está ausente. A título de exemplo, quando um grupo como, por exemplo, um grupo de ligação é definido para ter uma estrutura representada pela fórmula $-(CR^aR^b)_n-$, pelo menos dois dos grupos R (por exemplo, pelo menos um grupo R de cada um dentre um par de átomos de carbono adjacentes) será tipicamente um grupo nulo se o grupo de ligação incluir uma ligação dupla ou tripla carbono-carbono.

O termo "substancialmente isento" de um composto móvel específico significa que as composições da presente invenção contêm menos que 100 partes por milhão (ppm) do composto móvel citado. O termo "essencialmente isento" de um composto móvel específico significa que as composições da invenção contêm menos que 10 ppm do composto móvel citado. O termo "essencial e completamente isento" de um composto móvel específico significa que as composições da invenção contêm menos que 1 ppm do composto móvel citado. O termo "completamente isento" de um composto móvel particular significa que as composições da invenção contêm menos que 20 partes por bilhão (ppb) do composto móvel citado.

Se as frases supracitadas forem usadas sem o termo "móvel" (por exemplo, "substancialmente isento do composto XYZ"), então as composições da presente invenção contêm menos que a quantidade supracitada do composto, seja o composto móvel no revestimento ou ligado a um constituinte do revestimento.

O termo "móvel" significa que o composto pode ser extraído do revestimento curado quando um revestimento (tipicamente ~1 miligrama por centímetro quadrado (mg/cm^2) (6,5 mg/in^2) de espessura) é exposto a um meio de teste para o estudo de um determinado conjunto de condições,

dependendo da finalidade. Um exemplo dessas condições de teste é a exposição do revestimento curado à acetonitrila grau HPLC, por 24 horas a 25°C.

O termo "superfície para contato com alimentos" refere-se a uma superfície de um artigo (por exemplo, um recipiente para alimentos ou bebidas) que está em contato com, ou qué é adequado para contato com, um produto de alimentos ou bebidas. Quando usado no contexto de uma composição de revestimento aplicada sobre uma superfície para contato com alimentos de um artigo de acondicionamento (por exemplo, um recipiente para alimentos ou bebidas), o termo refere-se a um substrato subjacente (tipicamente associado a uma superfície interna do artigo de acondicionamento) no qual é aplicada a composição de revestimento, e não implica que a porção subjacente do substrato vá estar em contato com um produto de alimentos ou bebidas.

O termo "reticulador" refere-se a uma molécula capaz de formar uma ligação covalente entre polímeros ou entre duas regiões diferentes do mesmo polímero.

O termo "sobre", quando usado no contexto de um revestimento aplicado sobre uma superfície ou substrato, inclui tanto os revestimentos aplicados diretamente como aqueles aplicados indiretamente à superfície ou ao substrato. Dessa forma, por exemplo, um revestimento aplicado a uma camada de iniciador sobreposta a um substrato constitui um revestimento aplicado sobre o substrato.

Exceto onde indicado em contrário, o termo "polímero" inclui tanto homopolímeros como copolímeros (isto é, polímeros de dois ou mais monômeros diferentes).

O termo "insaturação", quando usado no contexto de um composto, refere-se a um composto que inclui pelo menos uma ligação dupla ou tripla carbono-carbono não-aromática.

O termo "compreende" e as variações do mesmo não têm um significado limitador onde esses termos aparecem na descrição e nas reivindicações.

Os termos "preferencial" e "preferencialmente" referem-se a modalidades da invenção que podem oferecer certos benefícios, sob certas circunstâncias. Entretanto, outras modalidades também podem ser preferenciais, sob circunstâncias iguais ou diferentes. Além disso, a menção a uma ou mais modalidades preferenciais não implica que outras modalidades não sejam úteis, e não se destina a excluir outras modalidades do escopo da invenção.

Para uso na presente invenção, "um", "uma", "o", "a", "pelo menos um" e "um ou mais" são usados de maneira intercambiável. Portanto, por exemplo, uma composição de revestimento que compreende "um" aditivo pode ser interpretada como significando que a composição de revestimento inclui "um ou mais" aditivos.

Na presente invenção, menções a intervalos de número com extremos incluem todos os números contidos dentro desta faixa (por exemplo, 1 a 5 inclui 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.). Além disso, a descrição de uma faixa inclui a descrição de todas as sub-faixas incluídas na faixa mais ampla (por exemplo, 1 a 5 apresenta 1 a 4, 1,5 a 4,5, 1 a 2, etc.).

DESCRIÇÃO DETALHADA

Em um aspecto, a invenção apresenta um polímero de poliéster que tem funcionalidade fenólica. O polímero de poliéster inclui, de preferência, pelo menos um e, com mais preferência, uma pluralidade de grupos pendentes e/ou terminais contendo fenólico. De preferência, o polímero de poliéster inclui um ou mais grupos pendentes contendo fenólico. Para uso na presente invenção, a expressão "grupo contendo fenólico" refere-se a um grupo, tipicamente um grupo pendente ou terminal, que (i) inclui um ou mais grupos fenólicos e (ii) pode incluir um ou mais

outros grupos. Em modalidades preferenciais, o polímero de poliéster inclui um ou mais grupos fenólicos capazes de entrar em uma reação de reticulação com um reticulador, como um reticulador fenólico do tipo resol.

Em outro aspecto, a invenção consiste em uma composição de revestimento que inclui o poliéster fenólico-funcional. Embopra composições para revestimento não destinadas ao contato com alimentos se enquadrem no escopo da presente invenção, as composições para revestimento preferenciais são composições para revestimento de embalagens adequadas ao uso como revestimentos destinados ao contato com alimentos. A composição de revestimento da presente invenção inclui, de preferência, um polímero de poliéster fenólico-funcional, um reticulador opcional (de preferência um reticulador fenólico do tipo resol) e um carreador líquido opcional. A composição de revestimento também inclui, de preferência, um catalisador (como um catalisador ácido) para otimizar a cura e/ou a reticulação. Embora sejam preferenciais as composições para revestimento baseadas em carreador líquido, contempla-se que o polímero de poliéster fenólico-funcional da presente invenção possa ter utilidade em outras técnicas de aplicação de revestimento, como revestimento por pó, revestimento por extrusão ou laminação.

Os revestimentos para acondicionamento convencionais à base de poliéster, destinados ao contato com alimentos, têm tipicamente sido baseados em uma mistura de um polímero de poliéster de alto peso molecular e resina reticuladora. Esses poliésteres têm, tipicamente, incluído relativamente poucos grupos hidroxila reativos e, além disso, os grupos reativos das resinas reticuladoras não têm tipicamente exibido uma alta propensão a entrar em reações de reticulação com os grupos hidroxila do poliéster. Acredita-se que, após a cura, relativamente poucas reticulações sejam formadas entre o poliéster e a resina reticuladora, resultando em uma rede de resina reticuladora auto-reticulada, com polímero de poliéster não-

reagido disperso em seu interior. Esses revestimentos de poliéster convencionais têm sofrido com vários problemas de desempenho, como resistência química insatisfatória, uma falta de flexibilidade, e/ou formação de fissuras inadequada. Para uso na presente invenção, o termo "formação de fissuras" refere-se a defeitos específicos de revestimento que ocorrem após a fabricação de um substrato metálico revestido. Sem se ater à teoria, acredita-se que esses defeitos de revestimento possam ser atribuídos a um aumento na cristalinidade dos materiais de revestimento, que ocorre entre a cura do revestimento e a fabricação do artigo revestido. Ao contrário dos revestimentos de poliéster convencionais para contato com alimentos, os revestimentos curados preferenciais da presente invenção exibem um equilíbrio adequado entre as propriedades de revestimento, inclusive excelente resistência à corrosão, excelentes propriedades de fabricação e uma ausência de formação de fissuras.

Sem se ater à teoria, acredita-se que o excelente equilíbrio entre propriedades de revestimento exibido pelas composições para revestimento preferenciais da presente invenção se deva, pelo menos em parte, a um ou mais dentre: (i) a reatividade dos grupos fenólicos do poliéster, (ii) a localização dos sítios de reticulação por todo o polímero de poliéster (em vez de estar meramente nas extremidades terminais, tal como é típico para poliésteres convencionais) através da incorporação de grupos pendentes contendo fenólico, (iii) um aumento no número de sítios de reticulação no polímero de poliéster, e/ou (iv) a seleção específica de reticuladores.

Os polímeros de poliéster adequados podem ser preparados com o uso de reações de condensação convencionais. O polímero de poliéster é tipicamente derivado de uma mistura de pelo menos um álcool polifuncional ("poliol") esterificado com pelo menos um ácido policarboxílico (ou derivado do mesmo).

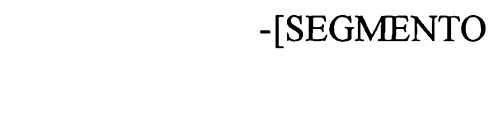
Os exemplos de ácidos policarboxílicos adequados inclui ácidos dicarboxílicos e ácidos policarboxílicos com funcionalidade ácido mais alta (por exemplo, ácidos tricarboxílicos, ácidos tetracarboxílico, etc), precursores ou derivados dos mesmos (por exemplo, um derivado esterificável de um ácido policarboxílico, como um ésteres ou anidrido de dimetila), ou misturas das mesmas. Os ácidos policarboxílicos adequados podem incluir, por exemplo, ácido maléico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tetraidroftálico, ácido metiltetraidroftálico, ácido hexaidroftálico, ácido metilhexaidroftálico, ácido endometileno tetraidroftálico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido tetraidroftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, ácido tereftálico, um ácido naftaleno dicarboxílico, ácido cicloexano-dicarboxílico, ácido glutárico, ácidos graxos dímeros, anidridos ou derivados e misturas dos mesmos. Se for desejado, podem ser usados adutos de compostos de poliácido (por exemplo, triácidos, tetra-ácido, etc.) e compostos monofuncionais. Um exemplo desse tipo de aduto é anidrido piromelítico pré-reagido com álcool benzílico. Deve-se compreender que, na sintetização do poliéster, os ácidos especificados podem estar sob a forma de anidridos, ésteres (por exemplo, éster alquílico) ou formas similares e equivalentes. Por uma questão de brevidade, esses compostos são chamados, na presente invenção, de "ácidos carboxílicos."

Os exemplos de polióis adequados incluem dióis, polióis com três ou mais grupos hidroxila (por exemplo, tri6is, tetraóis, etc.), e combinações das mesmas. Polióis adequados podem incluir, por exemplo, etileno glicol, propileno glicol, 1,3-propanodiol, glicerol, dietileno glicol, dipropileno glicol, trietileno glicol, trimetilol propano, trimetilol etano, tripropileno glicol, neopentil glicol, pentaeritritol, 1,4-butano diol, hexileno glicol, cicloexano dimetanol, um polietileno ou polipropileno glicol, isopropilideno bis (p-fenileno-oxipropanol-2), e misturas dos mesmos. Se for desejado, podem ser usados adutos de compostos de poliol (por exemplo, tri6is, tetraóis, etc.) e

compostos monofuncionais. Um exemplo dese tipo de aduto é dipentaeritritol pré-reagido com ácido benzóico.

Conforme discutido acima, o polímero de poliéster da invenção inclui, de preferência, funcionalidade fenólica. Nas modalidades atualmente preferenciais, o polímero de poliéster inclui um ou mais (por exemplo, ≥2, ≥3, ≥4, ≥5, ≥10, etc.) grupos pendentes contendo fenólico. O grupo pendente contendo fenólico inclui, de preferência, pelo menos um grupo fenólico no qual (i) uma ou mais das posições orto ou para do anel aromático estão livres ou não-desativadas, por exemplo, para propósitos de um ataque eletrofílico ou, com mais preferência, (ii) em que uma ou mais das posições orto ou para do anel aromático foram ativadas.

Em modalidades preferenciais, o polímero de poliéster tem pelo menos um e, com mais preferência, dois ou mais grupos pendentes contendo fenólico com a fórmula (I):



onde:

▪-[SEGMENTO DA CADEIA PRINCIPAL]- representa um segmento da cadeia principal do polímero de poliéster,

▪X, se estiver presente, representa um grupo de ligação orgânico (por exemplo, um grupo de ligação orgânico divalente) conectado à cadeia principal,

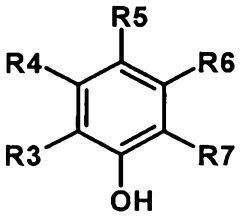
▪Z representa um grupo fenólico,

▪R^1 e R^2 são, de preferência, independentemente selecionados dentre um átomo de hidrogênio, um grupo alquila substituído ou não substituído, um grupo cicloalquila substituído ou não substituído, um grupo arila substituído ou não-substituído (incluindo, por exemplo, um grupo fenólico), um grupo alquenila substituído ou não substituído, ou um grupo

nulo (por exemplo, se uma ou mais ligações duplas ou triplas carbono-carbono estiverem presentes no grupo - $(CR^1R^2)_n$-), e

▪n é 0 ou mais, de preferência $\geq$ 1, com mais preferência de cerca de 1 a cerca de 30 e, em algumas modalidades, 1 ou 2.

O grupo $(CR^1R^2)_n$ de Fórmula (I) é, de preferência, ligado ao anel aromático do grupo fenólico Z em uma posição meta ou para, a qual está ilustrada na estrutura simplificada (II), abaixo:



onde:

▪um dentre R^4, R^5, ou R^6 inclui o grupo $(CR^1R^2)_n$ supracitado, de Fórmula (I), e liga o grupo fenólico à cadeia principal de poliéster sendo que, se for desejado, dois dentre R^4, R^5 ou R^6 podem se unir para formar um anel, opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos, e

▪cada um dos grupos R restantes (isto é, os quatro grupos restantes, de R^3 a R^7 que não incluem o supracitado grupo $(CR^1R^2)_n$ de estrutura (II), de preferência denota um dentre um átomo de hidrogênio, um grupo hidroxila, ou um grupo orgânico (por exemplo, um grupo alquila ou cicloalquila substituído ou não substituído, um grupo arila substituído ou não-substituído ou um grupo alquenila substituído ou não substituído).

Conforme representado na estrutura (II), R^3 e R^7 estão situados nas posições orto do anel fenólico. Os grupos R^3 e R^7 são, de preferência, selecionados de modo que as posições orto do anel fenólico permaneçam suficientemente reativas para, por exemplo, reagirem com um reticulador, como um reticulador de resol fenólico. De maneira similar, R^4, R^5, e R^6 são, de preferência, selecionados de modo que as posições orto do anel fenólico permaneçam substancialmente reativas. Nas modalidades atualmente preferenciais, cada um dentre R^3 e R^7 é, de preferência, independentemente

um dentre um átomo de hidrogênio, um grupo metilol, ou um grupo metilol eterificado. Em uma modalidade, tanto R^3 como R^7 são hidrogênio.

X, se estiver presente, pode ser qualquer grupo de ligação adequado. Em algumas modalidades, o grupo X pode incluir um ou mais grupos de ligação por condensação, como amida, uretano, éter e ureia, ou grupo de ligação éster de carbonato (-O-C(=O)-O-). A ligação por condensação pode estar diretamente ligada ao grupo $(CR^1R^2)_n$ anteriormente mencionado, de Fórmula (I) ou, alternativamente, pode estar ligado a outro grupo de X que está ligado ao grupo $(CR^1R^2)_n$. De maneira similar, a ligação por condensação pode estar diretamente ligada à cadeia principal do polímero de poliéster, ou pode estar ligada a um outro grupo de X que esteja ligado à cadeia principal do polímero. Em certas modalidades preferenciais, o grupo X inclui um grupo de ligação éster. Em algumas modalidades, X é um grupo éster.

X pode incluir um ou mais grupos de ligação hidrocarbila substituídos ou não substituídos. Em algumas modalidades, um grupo de ligação de hidrocarbila C1-C30 substituído ou não substituído está ligado em uma extremidade à cadeia principal de poliéster e, na outra extremidade, ao grupo fenólico. Em algumas modalidades, X pode ter uma estrutura representada pela fórmula esquemática $-C(R^8R^9)-$, em que R^8 e R^9 de preferência independentemente, denotam um átomo de hidrogênio, um grupo alquila substituído ou não substituído, um grupo cicloalquila substituído ou não substituído, um grupo arila substituído ou não-substituído, um grupo alquenila substituído ou não substituído, ou um grupo nulo.

Em algumas modalidades, um dentre R^8 ou R^9 é hidrogênio, e um dentre R^8 ou R^9 é um grupo alquila ou alquenila. Por exemplo, certos poliésteres fenólico-funcionais produzidos a partir de reagentes incluindo adutos de cardanol maleinizado (consulte, por exemplo, o aduto de cardanol

maleinizado representado estruturalmente na presente invenção) pode ter esse tipo de grupo X.

O polímero de poliéster fenólico-funcional da presente invenção pode incluir qualquer número adequado de grupos pendentes e/ou terminais contendo fenólico. Conforme discutido acima, uma medida útil desses grupos é o número desses grupos presente no polímero. Uma outra medida útil é a porcentagem, em peso, dos grupos pendentes contendo fenólico em relação ao peso total do polímero de poliéster fenólico-funcional. Em modalidades preferenciais, os grupos contendo fenólico (com mais preferência grupos pendentes contendo fenólico) constituem entre cerca de 1 e 60 por cento, em peso ("%, em peso"), do polímero de poliéster. Com mais preferência, os grupos pendentes contendo fenólico constituem mais que cerca de 5 %, em peso, com mais preferência ainda mais que cerca de 10 %, em peso e, com mais preferência ainda, mais que cerca de 15 %, em peso, do polímero de poliéster fenólico-funcional. Com mais preferência, os grupos pendentes contendo fenólico constituem menos que cerca de 40 %, em peso, com mais preferência ainda menos que cerca de 35 %, em peso e, com mais preferência ainda, menos que cerca de 30 %, em peso, do polímero de poliéster fenólico-funcional. As porcentagens em peso, acima, para os um ou mais grupos pendentes contendo fenólico são determinadas no contexto do peso dos monômeros que incluem os grupos pendentes contendo fenólico em relação ao peso total do polímero. Dessa forma, por exemplo, se um oligômero tendo um grupo pendente contendo fenólico for incorporado à cadeia principal do polímero de poliéster, a porcentagem em peso do grupo pendente contendo fenólico presente no polímero é calculada usando-se o peso do monômero que inclui o grupo pendente contendo fenólico (em vez do peso do oligômero que inclui o monômero). Em algumas modalidades, as quantidades do supracitado grupo pendente contendo fenólico correspondem a uma quantidade de ácido difenólico incorporado ao polímero.

A funcionalidade fenólica pode ser incorporada ao polímero de poliéster da invenção, usando-se quaisquer meios adequados. Por exemplo, a funcionalidade fenólica pode ser proporcionada por qualquer das seguintes abordagens não-limitadoras: (A) modificação de um polímero de poliéster preformado para incluir um grupo contendo fenólico (de preferência um grupo pendente contendo fenólico), ou (B) formação de um polímero de poliéster a partir de uma mistura de reagentes, incluindo um ou mais reagentes que têm um grupo fenólico.

Um exemplo não-limitador do método (A), acima, inclui as etapas de:

1. obter um polímero de poliéster com grupos funcionais reativos (sendo que, de preferência, um ou mais dos mesmos é um grupo funcional reativo pendente) capaz de participar em uma reação de condensação como, por exemplo, grupos carboxílico, hidroxila, amina, éster de carbonato, isocianato ou misturas dos mesmos,

2. obter um composto contendo fenólico com um grupo funcional capaz de reagir com o grupo funcional supracitado do polímero de poliéster, para formar uma ligação de condensação como, por exemplo, uma ligação éster, amida, uretano, ureia ou ésteres de carbonato, e

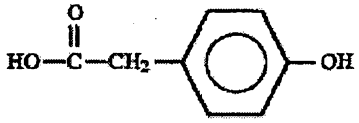
3. reagir o polímero de poliéster e o composto contendo fenólico para formar um poliéster com funcionalidade fenólica e, com mais preferência, com funcionalidade fenólica pendente.

Para a etapa 2, acima, contempla-se que o grupo reativo do composto contendo fenólico capaz de reagir com o grupo funcional do polímero de poliéster possa ser introduzido no composto contendo fenólico usando-se uma reação de Diels-Alder ou de Diels-Ene. Por exemplo, um composto contendo fenol com um grupo hidrocarbila insaturado substituído ou não substituído (por exemplo, um grupo alquenila), como um substituinte do grupo fenol, pode ser reagido com um composto insaturado que tem o

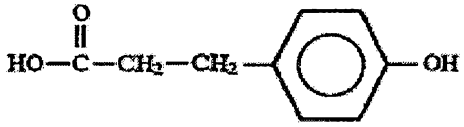
grupo funcional capaz de reagir com o grupo funcional do polímero de poliéster.

Uma vez formado o poliéster fenólico-funcional, o mesmo pode ser usado tal como é, ou pode ser adicionalmente reagido com formaldeído (de preferência na presença de butanol ou de um composto similar) para enxerto de metilóis ou metilóis eterificados no anel fenólico.

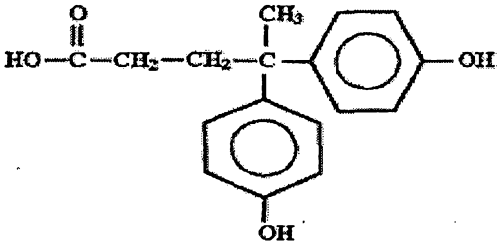
Os grupos contendo fenólico podem ser derivados de quaisquer um ou mais compostos adequados. Os exemplos de compostos adequados incluem:



ácido p-hidróxi fenil acético ("pHPAA"),



ácido p-hidróxi propanóico ("pHPPA"),



ácido difenólico,

ésteres de alquila dos mesmos, cardanol e misturas ou derivados dos mesmos. Em uma modalidade atualmente preferencial, o grupo fenólico é derivado de ácido difenólico.

Embora não seja preferencial, o ácido p-hidróxi benzóico pode ser usado, se for desejado. A estrutura generalizada para o ácido p-hidróxi benzóico é oferecida abaixo.



Sem se ater à teoria, acredita-se que a ligação direta de um carbono da carbonila (por exemplo, como presente em ácido p-hidróxi benzóico) a um carbono do anel fenólico desative inadequadamente o anel fenólico. Para evitar essa desativação são usados, de preferência, compostos contendo fenólico que incluam pelo menos um átomo de carbono (por exemplo, sob a forma de um átomo de metileno carbono) entre o anel fenólico e o átomo de carbono de um grupo carbonila ou de outro grupo funcional reativo.

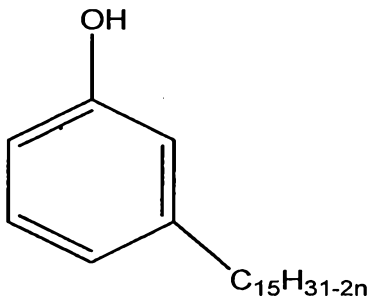
A título de exemplo, um poliéster fenólico-funcional da invenção pode ser formado mediante a reação de pHPAA, pHPPA, ácido difenólico e/ou ésteres de alquila do mesmo com um poliol trifuncional ou maior, como trimetilol propano ("TMP"), antes ou depois de incorporar o poliol trifuncional ou maior à cadeia principal de um polímero de poliéster, por meio de uma reação de condensação.

De maneira similar, a título de exemplo, um poliéster fenólico-funcional da invenção pode, também, ser formado mediante a reação de (i) um composto contendo fenólico com um grupo hidroxila ou outro grupo reativo com um grupo ácido, anidrido, ou éster (por exemplo, hidroxila fenila etanol) com (ii) um composto de ramificação ácido, anidrido ou éster funcional (por exemplo, anidrido trimelítico), de preferência com pelo menos três grupos reativos com um grupo hidroxila (com um grupo anidrido sendo contado como dois grupos) antes ou depois de incorporar o composto de ramificação à cadeia principal de um polímero de poliéster por meio de uma ligação de condensação.

Em algumas modalidades, o polímero de poliéster fenólico-funcional da invenção é derivado de um composto de fenol com uma cadeia de hidrocarbila insaturada (a qual pode ser substituída), como um fenol

substituído com alquenila ou alquinila, contendo um ou mais ligações duplas ou triplas carbono-carbono. Para facilitar a incorporação a um poliéster, um composto com um ou mais grupos reativos (por exemplo, hidroxila, carboxílico, amina, isocianato, etc.) pode ser enxertado na cadeia de hidrocarbila insaturada do composto contendo fenol.

O cardanol é um fenol substituído com alquenila atualmente preferencial. O cardanol é um fenol meta-substituído, derivado do líquido da casca da castanha de caju. Uma estrutura generalizada do cardanol é apresentada abaixo:

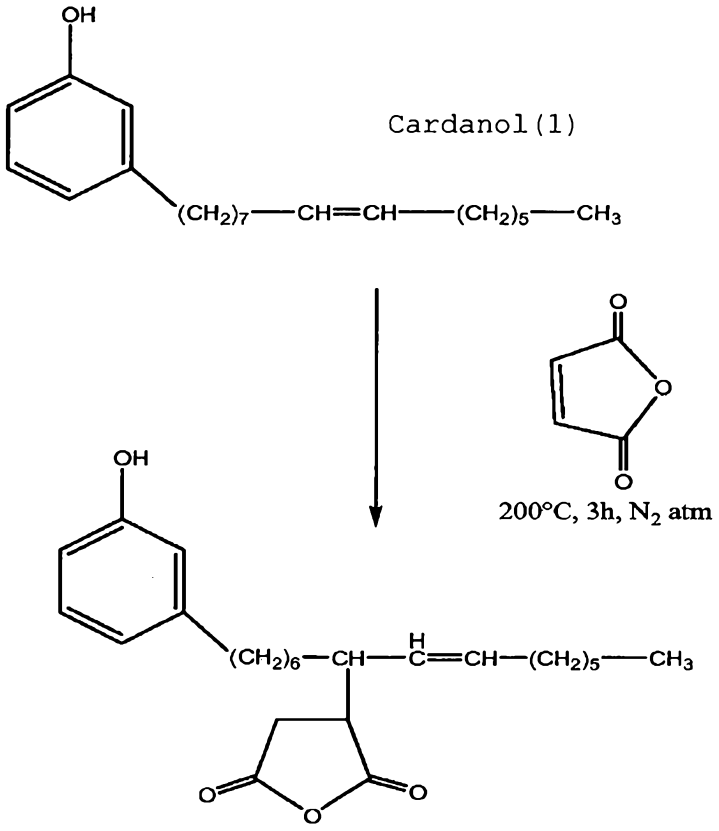


em que n corresponde ao número de ligações duplas carbono-carbono presentes na cadeia lateral alquenila, sendo tipicamente 0, 1, 2 ou 3. Quando mais de uma ligação dupla carbono-carbono está presente na cadeia alquenila meta-posicionada, as ligações duplas carbono-carbono podem ser conjugadas ou não-conjugadas. Como o cardanol é derivado de uma matéria prima de ocorrência natural, as matérias primas comerciais de cardanol podem conter variantes da estrutura generalizada mostrada acima (por exemplo, compostos com um segundo grupo hidroxila na posição meta "aberta") e quantidades mínimas de outros compostos. Contempla-se que os compostos com a estrutura generalizada acima possam ser reagidos com a cadeia alquenila sem afetar significativamente as propriedades reativas benéficas do anel fenólico. Além disso, também se contempla que o próprio anel fenólico possa ser adicionalmente substituído, se for desejado.

A insaturação presente na cadeia lateral do cardanol pode ser usada para propósitos de enxertia do cardanol em um poliéster insaturado pré-formado, ou em outro ingrediente útil à formação do polímero de

poliéster. A título de exemplo, o cardanol pode ser enxertado em um reagente insaturado, como um poliol insaturado, um ácido policarboxílico insaturado ou anidrido insaturado, ou em qualquer outro composto insaturado que tenha reatividade adequada para formar um aduto de cardanol enxertado capaz de ser polimerizado (por exemplo, mediante uma reação de condensação como a esterificação) na cadeia principal do polímero de poliéster. Qualquer mecanismo de enxertia adequado pode ser usado para produzir o aduto enxertado ou o polímero de enxerto, inclusive mecanismos como reações de adição de Diels-Alder ou Diels-Ene.

Um aduto de cardanol atualmente preferencial é um produto de reação de cardanol e um anidrido insaturado. Os anidridos insaturados adequados podem incluir anidridos insaturados de ácido dicarboxílico, como anidrido maléico, anidrido itacônico, anidrido nonenil succínico, anidrido citracônico e misturas dos mesmos. A produção de um aduto de cardanol a partir de (a) um composto de cardanol com uma única ligação dupla carbono-carbono na cadeia alquenila e, portanto, um "n" de 1, e (b) anidrido maléico, é ilustrada abaixo:



Cardanol (1)

Cardanol maleinizado (2)

Nas modalidades em que o polímero de poliéster inclui cardanol, o polímero de poliéster pode incluir qualquer quantidade adequada de cardanol para obter o resultado desejado. Em certas modalidades, o polímero de poliéster inclui de cerca de 5 a cerca de 75%, em peso, de cardanol, com mais preferência de cerca de 10 a cerca de 60%, em peso, de cardanol e, com mais preferência ainda, de cerca de 25 a cerca de 45%, em peso, de cardanol.

Contempla-se, também, que outros fenólicos substituídos contendo insaturação em cadeia lateral possam ser usados em lugar do cardanol, ou em adição ao mesmo. Esses compostos incluem, de preferência, pelo menos um grupo fenólico que tem uma estrutura conforme a estrutura (II) supracitada. O grupo fenólico pode ser substituído por qualquer grupo insaturado adequado que inclua pelo menos uma ligação dupla ou tripla carbono-carbono e pelo menos dois átomos de carbono. Por exemplo, o grupo insaturado pode ser um grupo alquenila ou cicloalquenila C2-C30 substituído ou não substituído, tendo uma ou mais ligações duplas ou triplas

carbono-carbono (por exemplo, 2, 3, 4 ou mais). Quando duas ou mais ligações duplas ou triplas carbono-carbono estão presentes, as ligações podem ser conjugadas ou não-conjugadas.

Em algumas modalidades, a cadeia principal do polímero de poliéster é hidróxi-terminada ou carbóxi-terminada, com mais preferência hidróxi-terminada.

O polímero de poliéster pode ter qualquer número de hidroxila adequado. Os números de hidroxila são, tipicamente, expressos como miligramas de hidróxido de potássio (KOH) equivalente ao teor de hidroxila de 1 grama da substância contendo hidroxila. Os métodos para determinar os números de hidroxila são bem conhecidos na técnica. Consulte, por exemplo, ASTM D 1957 – 86 (Reaprovada em 2001), intitulada "Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids" e disponível junto à American Society for Testing and Materials International de West Conshohocken, Pensilvania, EUA. Em certas modalidades preferenciais, o polímero de poliéster tem um número de hidroxila de 0 a cerca de 150, com mais preferência de cerca de 10 a cerca de 150, com mais preferência ainda de cerca de 25 a cerca de 100 e, otimamente, de cerca de 30 a cerca de 80.

O polímero de poliéster pode ter qualquer número de ácido adequado. Os números ácidos são tipicamente expressos como miligramas de KOH necessários para titular uma amostra de 1 grama até um ponto final especificado. Os métodos para determinação de números ácidos são bem conhecidos na técnica. Consulte, por exemplo, ASTM D 974 – 04, intitulado "Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration" e disponível junto à American Society for Testing and Materials International, de West Conshohocken, Pensilvania, EUA. Em certas modalidades preferenciais, o polímero de poliéster tem um número de ácido menor que cerca de 20, com mais preferência menor que cerca de 10 e, com mais preferência ainda, menor que cerca de 5.

O peso molecular do polímero de poliéster fenólico-funcional da invenção pode variar, dependendo da escolha de material e da finalidade desejada. Em modalidades preferenciais, o polímero de poliéster tem um peso molecular médio numérico (Mn) de pelo menos cerca de 1.000, com mais preferência pelo menos cerca de 1.500 e, com mais preferência ainda, pelo menos cerca de 3.000. De preferência, o Mn do polímero de poliéster é menor que cerca de 20.000, com mais preferência menor que cerca de 15.000 e, com mais preferência ainda, menor que cerca de 10.000.

O polímero de poliéster fenólico-funcional da presente invenção pode ter qualquer temperatura de transição vítrea (Tg) adequada. De preferência, o poliéster fenólico-funcional tem uma Tg de pelo menos 0°C, com mais preferência pelo menos 5°C e, com mais preferência ainda, pelo menos 10°C. Em algumas modalidades, pode ser desejável que o poliéster fenólico-funcional tenha uma Tg menor que 100°C, com mais preferência menor que 80°C e, com mais preferência ainda, menor que 60°C.

Em algumas modalidades, o poliéster fenólico-funcional tem, de preferência, uma Tg maior que 60°C. Por exemplo, em algumas modalidades (destinadas a certas finalidades) nas quais o ácido difenólico é usado para incorporar funcionalidade fenólica pendente no poliéster, o poliéster fenólico-funcional tem, de preferência, um Tg maior que 60°C.

As composições para revestimento da presente invenção podem incluir qualquer quantidade adequada de polímero de poliéster fenólico-funcional para produzir o resultado desejado. Em modalidades preferenciais, as composições para revestimento incluem pelo menos cerca de 10, com mais preferência pelo menos cerca de 15 e, com mais preferência ainda, pelo menos cerca de 20%, em peso, de polímero de poliéster fenólico-funcional, com base no peso total de não-voláteis da composição de revestimento. De preferência, as composições para revestimento incluem menos que cerca de 90, com mais preferência menos que cerca de 85 e, com

mais preferência ainda, menos que cerca de 80%, em peso, do polímero de poliéster fenólico-funcional, com base no peso total de não-voláteis da composição de revestimento.

Se for desejada dispersibilidade em água, o polímero de poliéster fenólico-funcional pode conter uma quantidade adequada de grupos contendo sal e/ou formadores de sal, para facilitar a preparação de uma dispersão aquosa ou solução. Os grupos formadores de sal adequados podem incluir grupos neutralizáveis, como grupos ácidos ou básicos. Pelo menos uma porção dos grupos formadores de sal pode ser neutralizada para formar grupos de sal úteis para dispersar o polímero de poliéster em um veículo aquoso. Os grupos formadores de sais ácidos ou básicos podem ser introduzidos no polímero de poliéster por meio de qualquer método adequado.

Em algumas modalidades, um polímero fenólico-funcional dispersível em água é obtido mediante a inclusão, no polímero, de um número suficiente de grupos de ácido carboxílico. Os exemplos de materiais adequados para incorporação desses grupos no polímero incluem polianidridos como anidrido tetraidroftálico, anidrido piromelítico, anidrido succínico, anidrido trimelítico ("TMA") e misturas dos mesmos. Em uma modalidade, um polímero ou oligômero de poliéster terminado com hidroxila, que tem um ou mais grupos hidroxila pendentes, é reagido com um anidrido como TMA, para produzir um poliéster terminado com hidroxila que tem funcionalidade carboxílico. As condições da reação são controladas, inclusive a temperatura, para evitar a gelificação. O oligômero ou polímero de poliéster carboxílico-funcional resultante é neutralizado (por exemplo, com o uso de uma base, como uma amina) para produzir uma dispersão aquosa. Em algumas modalidades, contempla-se que a dispersibilidade em água pode ser obtida mediante o uso de monômeros ácido-funcionais etilenicamente insaturados que tenham sido enxertados no poliéster para formar um

copolímero de poliéster-acrílico, de modo que um número adequado de grupos ácido-funcionais seja neutralizado com base (como uma amina terciária) para produzir grupos de sal. Consulte, por exemplo, o pedido de patente U.S. n° 20050196629 para obter exemplos dessas técnicas.

Os polímeros de poliéster e/ou as composições para revestimento preferenciais da presente invenção são, de preferência, substancialmente isentos, com mais preferência essencialmente isentos, com mais preferência ainda essencial e completamente isentos e, otimamente, completamente isentos de bisfenol A (BPA) móvel e compostos aromáticos de éter glicidílico (por exemplo, éteres diglicidílicos de bisfenol (BADGE), éteres diglicidílicos de bisfenol F (BFDGE) e novalacas de epóxi). Em certas modalidades preferenciais, o polímero de poliéster e/ou a composição de revestimento da presente invenção são, de preferência, substancialmente isentos, com mais preferência essencialmente isentos, com mais preferência ainda essencial e completamente isentos e, otimamente, completamente isentos de BPA e compostos aromáticos de éter glicidílico ligados (por exemplo, BADGE, BFDGE e novalacas de epóxi).

Os poliésteres fenólico-funcionais preferenciais são pelo menos substancialmente "isentos de epóxi" e, com mais preferência, "isentos de epóxi". Para uso na presente invenção, o termo "epoxy-free", no contexto de um polímero, refere-se a um polímero que não inclui quaisquer "segmentos de cadeia principal de epóxi" (isto é, segmentos formados a partir da reação de um grupo epóxi e um grupo reativo com um grupo epóxi). Portanto, por exemplo, um polímero produzido a partir de ingredientes que incluem uma resina epóxi não seria considerado isento de epóxi. De maneira similar, um polímero que tenha segmentos de cadeia principal que são o produto de reação de um bisfenol (por exemplo, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, 4,4'diidróxi bisfenol, etc.) e uma haloidrina (por exemplo, epicloridrina) não seria considerado como isento de epóxi. Entretanto, um polímero de vinila

formado a partir de monômeros de vinila e/ou oligômeros que incluem uma porção de epóxi (por exemplo, metacrilato de glicidila) seria considerado como isento de epóxi porque o polímero de vinila seria isento de segmentos de cadeia principal de epóxi. Em algumas modalidades, a composição de revestimento da invenção é isenta de epóxi, ou pelo menos substancialmente isenta de epóxi.

Quando presentes, a concentração de um ou mais reticuladores opcionais pode variar, dependendo do resultado desejado. Por exemplo, em algumas modalidades, a composição de revestimento pode conter de cerca de 0,01 % a cerca de 40 % em peso, com mais preferência de cerca de 0,5 % a cerca de 35 % e peso, ou com mais preferência ainda de cerca de 3 % em peso a cerca de 30 % em peso de um ou mais reticuladores, em peso, de materiais não-voláteis na composição de revestimento.

Qualquer reticulador adequado pode ser usado. Por exemplo, pode-se usar reticuladores fenólicos (por exemplo, fenoplásticos), reticuladores amino (por exemplo, aminoplásticos), reticuladores de isocianato bloqueados, materiais incluindo grupos oxirano (por exemplo, poliéster oxirano-funcional, como poliésteres modificados com glicidol, ou polímeros de vinila oxirano-funcionais como resinas acrílicas formadas usando-se metacrilato de glicidila) e combinações dos mesmos. Os reticuladores preferenciais são pelo menos substancialmente isentos, com mais preferência completamente isentos, de BPA e éteres glicidílicos aromáticos ligados. Consulte, por exemplo, o Pedido PCT n° PCT/US2009/065467 para obter uma discussão quanto aos métodos para produção de poliésteres modificados com glicidol.

Exemplos de reticuladores fenólicos adequados (por exemplo, fenoplásticos) incluem os produtos de reação de aldeídos com fenóis. O formaldeído e acetaldeído são aldeídos preferenciais. Exemplos de fenóis adequados que podem ser empregados incluem fenol, cresol, p-fenilfenol, p-

tert-butilfenol, p-tert-amilfenol, ciclopentilfenol, ácido cresílico, BPA (não é preferencial, no momento) e combinações dos mesmos.

Os reticuladores fenólicos do tipo resol são atualmente preferenciais para aplicações em revestimentos destinados ao contato com alimentos ou bebidas e, em particular, para revestimentos destinados ao contato com alimentos. Sem se ater à teoria, observou-se que os revestimentos curados para embalagens, formulados com o uso do polímero de poliéster fenólico-funcional da presente invenção e um ou mais reticuladores fenólicos do tipo resol (com ou sem reticuladores adicionais, como aminoplásticos e/ou isocianato bloqueado) exibem propriedades superiores de revestimento (por exemplo, resistência superior à corrosão) em relação a composições para revestimento comparáveis formuladas com outros tipos de reticuladores (por exemplo, amino e/ou isocianato bloqueado por si sós, sem reticuladores fenólicos do tipo resol). Em modalidades preferenciais, acredita-se que o reticulador fenólico do tipo resol forme ligações covalentes com os grupos fenólicos do poliéster, resultando na formação de uma rede de polímero reticulado que inclui tanto o reticulador fenólico como o poliéster. Sem se ater à teoria, acredita-se que isso seja responsável, pelo menos em parte, pelas propriedades aprimoradas de revestimento exibidas por certos revestimentos para acondicionamento preferenciais da invenção, em relação a revestimentos para acondicionamento convencionais contendo poliéster e resinas fenólicas que não formam esse tipo de rede de polímero umas com as outras.

Exemplos de reticuladores fenólicos do tipo resol adequados incluem os produtos DUREZ 33160 e 33162 (disponíveis junto à Durez Corporation, de Addison, TX, EUA), Os produtos Bakelite 6535 e 6470 (disponíveis junto à Hexion Specialty Chemicals, GmbH), os produtos PHENODUR PR 285 e PR 812 (disponíveis junto à CYTEC Surface Specialties, de Smyrna, GA, EUA), e os produtos SFC 112 e 142 (disponíveis junto à SI Group, anteriormente Schenectady), bem como

misturas dos mesmos. Nas modalidades atualmente preferenciais, a composição de revestimento inclui, com base no total de sólidos, pelo menos cerca de 5, com mais preferência pelo menos cerca de 10 e, com mais preferência ainda, pelo menos cerca de 15%, em peso, de reticuladores fenólicos do tipo resol.

Resinas reticuladoras de amino (por exemplo, aminoplásticos) são tipicamente o produto da condensação de aldeído (por exemplo formaldeído, acetaldeído, crotonaldeído e benzaldeído) com substâncias contendo grupos amino ou amido (por exemplo ureia, melamina e benzoguanamina). Resinas reticuladoras de amino adequadas incluem, por exemplo, resinas à base de benzoguanamina-formaldeído, resinas à base de melamina-formaldeído (por exemplo, hexametoximetil melamina), resinas à base de melamina-formaldeído eterificadas, resinas à base de ureia-formaldeído e misturas das mesmas.

Podem ser empregados, também, produtos da condensação de outras aminas e amidas, como condensados de aldeído de triazinas, diazinas, triazóis, guanadinas e guanaminas, e den melaminas substituídas por alquila e arila. Alguns exemplos de tais compostos são N,N'-dimetil ureia, benzour, diciandiamida, formaguanamina, acetoguanamina, glicolurila, amelina 2-cloro-4,6-diamino-1,3,5-triazina, 6-metil-2,4-diamino-1,3,5-triazina, 3,5-diaminotriazol, triaminopirimidina, 2-mercapto-4,6-diaminopirimidina, 3,4,6-tris(etilamino)-1,3,5-triazina, e similares. Enquanto o aldeído empregado é tipicamente formaldeído, outros produtos de condensação similares podem ser feitos de outros aldeídos, como acetaldeído, crotonaldeído, acroleína, benzaldeído, furfural, glioxal e similares, e misturas dos mesmos.

As resinas reticuladoras à base de amino adequadas disponíveis comercialmente incluem, por exemplo, CYMEL 301, CYMEL 303, CYMEL 370, CYMEL 373, CYMEL 1131, CYMEL 1125, CYMEL 5010 e Maprenal MF 980 (todas disponíveis junto à Cytec Industries Inc.,

West Patterson, NJ, EUA) e Uramex BF 892 (disponível junto à DSM, Holanda).

Um ingrediente opcional preferencial é um catalisador para aumentar a velocidade de cura e/ou a extensão da reticulação. O catalisador é, tipicamente, escolhido dentre os catalisadores conhecidos para uso na reticulação de resina fenólica do tipo resol e/ou na substituição eletrofílica de anéis aromáticos. Os exemplos desse tipo de catalisador incluem, mas não se limitam a, ácidos fortes (por exemplo, ácido dodecil benzenossulfônico (DDBSA), disponível sob o nome CYCAT 600 junto à Cytec), ácido metanossulfônico (MSA), ácido p-toluenossulfônico (pTSA), ácido dinonil naftaleno dissulfônico (DNNDSA), ácido tríflico, ácido fosfórico e misturas dos mesmos.

Se for usado, um catalisador estará, de preferência, presente em uma quantidade de pelo menos 0,01 %, em peso e, com mais preferência, pelo menos 0,1 %, em peso, com base no peso do material não-volátil. Se for usado, um catalisador estará, de preferência, presente em uma quantidade não maior que 3 %, em peso e, com mais preferência, não maior que 1 %, em peso, com base no peso do material não-volátil.

Se for desejado, as composições para revestimento da presente invenção podem, opcionalmente, incluir outros aditivos que não afetem adversamente a composição de revestimento ou um revestimento curado resultante da mesma. Os aditivos opcionais são, de preferência, ao menos substancialmente isentos de BPA e compostos aromáticos de éter glicidílico (por exemplo, BADGE, BFDGE e compostos de novalaca epóxi) móveis e/ou ligados e, com mais preferência, são completamente isentos desses compostos. Aditivos adequados incluem, por exemplo, aqueles que otimizam a processabilidade ou fabricabilidade da composição, aprimoram sua estética, ou otimizam uma propriedade ou característica funcional específica da composição de revestimento ou da composição curada resultante da mesma,

como a adesão a um substrato. Os aditivos que podem ser incluídos são carreadores, polímeros adicionais, emulsificantes, pigmentos, pós ou pastas de metal, cargas, auxiliares anti-migração, microbicidas, extensores, agentes de cura, lubrificantes, coalescentes, agentes umectantes, biocidas, plastificantes, agentes de reticulação, agentes anti-espumantes, corantes, ceras, anti-oxidantes, agentes anticorrosão, agentes de controle de fluxo, agentes tixotrópicos, dispersantes, promotores de adesão, estabilizantes UV, agentes removedores ou combinações dos mesmos. Cada ingrediente opcional pode ser incluído em uma quantidade suficiente para servir a seu propósito previsto mas, de preferência, não em quantidade tal que afete adversamente uma composição de revestimento ou um revestimento curado resultante da mesma.

Qualquer veículo adequado pode ser usado para preparar as composições de revestimento da presente invenção. Veículos adequados incluem líquidos carreadores como solventes orgânicos, água e misturas dos mesmos. Os solventes orgânicos adequados incluem hidrocarbonetos alifáticos (por exemplo, alcoóis minerais, querosene, nafta VM&P com alto ponto de fulgor e similares), hidrocarbonetos aromáticos (por exemplo benzeno, tolueno, xileno, nafta solvente 100, 150, 200 e similares), alcoóis (por exemplo etanol. n-propanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol e similares), cetonas (por exemplo acetona, 2-butanona, cicloexanona, metil aril cetonas, etil aril cetonas, metil isoamil cetonas e similares), ésteres (por exemplo acetato de etila, acetato de butila e similares), glicóis (por exemplo butil glicol), éteres glicólicos (por exemplo éter monometílico de etileno glicol, éter monoetílico de etileno glicol, éter monobutílico de etileno glicol, éter monometílico de propileno glicol e similares), ésteres glicólicos (por exemplo acetato de butil glicol, acetato de metóxi propila e similares), e misturas dos mesmos. De preferência, um ou mais veículos líquidos são selecionados para formar uma dispersão ou solução do polímero de poliéster da invenção para formulação adicional.

Em algumas modalidades, a composição de revestimento da presente invenção é um verniz à base de água. Em algumas dessas modalidades, de preferência pelo menos cerca de 50 % em peso, do sistema de veículo líquido é água, com mais preferência cerca de 60 % em peso é água e, com mais preferência ainda, cerca de 75 % em peso é água. Certas composições para revestimento da presente invenção incluem pelo menos cerca de 10 %, em peso, de água, com mais preferência pelo menos cerca de 20 %, em peso, de água e, com mais preferência ainda, pelo menos cerca de 40 %, em peso, de água (em algumas modalidades, cerca de 50 %, em peso, ou mais, de água), com base no peso total da composição de revestimento.

As composições para revestimento da presente invenção podem ser preparadas de acordo com métodos convencionais, de várias maneiras. Por exemplo, as composições para revestimento podem ser preparadas mediante a simples misturação do polímero de poliéster fenólico-funcional ao reticulador opcional e a quaisquer outros ingredientes opcionais, em qualquer ordem desejada, sob suficiente agitação. A mistura resultante pode ser mexida até que todos os ingredientes da composição estejam mesclados de forma substancialmente homogênea. Alternativamente, as composições para revestimento podem ser preparadas sob a forma de uma solução ou dispersão líquida, mediante a misturação de um líquido carreador opcional, o polímero de poliéster fenólico-funcional, o reticulador opcional e quaisquer outros ingredientes opcionais, em qualquer ordem desejada e sob suficiente agitação. Uma quantidade adicional de líquido carreador pode ser adicionada às composições de revestimento para ajustar a um teor desejado a quantidade de material não-volátil presente na composição de revestimento.

A quantidade total de sólidos presente nas composições para revestimento da invenção pode variar dependendo de uma variedade de fatores incluindo, por exemplo, o método de aplicação desejado. As

composições para revestimento atualmente preferenciais incluem pelo menos cerca de 30, com mais preferência pelo menos cerca de 35 e, com mais preferência ainda, pelo menos cerca de 40%, em peso, de sólidos, com base no peso total da composição de revestimento. De preferência, a composição de revestimento inclui menos que cerca de 80, com mais preferência menos que cerca de 70 e, com mais preferência ainda, menos que cerca de 65%, em peso, de sólidos, com base no peso total da composição de revestimento.

Em outra modalidade, a invenção apresenta uma composição de revestimento que inclui o polímero de poliéster fenólico-funcional da invenção, em combinação com uma dispersão de termoplástico opcional e um reticulador opcional. Essas composições para revestimento podem ser adequadas para várias aplicações, como aplicações em embalagens para alimentos ou bebidas. Sem se ater à teoria, acredita-se que certos polímeros de poliéster fenólico-funcional da presente invenção sejam capazes de estabilizar certos materiais termoplásticos, como policloreto de vinila ("PVC"), de modo a impedir ou diminuir a degradação do material termoplástico ou de um revestimento curado resultante do mesmo. Dessa forma, está no escopo da presente invenção incluir uma quantidade eficaz do polímero de poliéster da invenção (por exemplo, para propósitos de estabilização da dispersão termoplástica) em uma composição de revestimento à base de organossol ou plastissol. Os organossóis úteis nas composições da invenção incluem, por exemplo, organossóis de vinila. Para uso na presente invenção, um "organossol de vinila" consiste em uma dispersão de polímeros de cloreto de vinila (de preferência polímeros de cloreto de vinila de alto peso molecular) em um veículo líquido. Uma discussão sobre materiais e métodos de preparação adequados para essas composições pode ser encontrada, por exemplo, no pedido de patente U.S. n° PCT/US2008/058899.

As composições para revestimento à base de organossol da presente invenção incluem, de preferência, pelo menos cerca de 10, com mais preferência pelo menos cerca de 15 e, com mais preferência ainda, pelo menos cerca de 20%, em peso, do polímero de poliéster fenólico-funcional da invenção, com base no peso total de não-voláteis da composição de revestimento. As composições para revestimento à base de organossol incluem, de preferência, menos que cerca de 90, com mais preferência menos que cerca de 70 e, com mais preferência ainda, menos que cerca de 60%, em peso, de polímero de poliéster fenólico-funcional, com base no peso total de não-voláteis da composição de revestimento.

As composições para revestimento à base de organossol da presente invenção incluem, de preferência, pelo menos cerca de 10, com mais preferência pelo menos cerca de 15 e, com mais preferência ainda, pelo menos cerca de 20%, em peso, de material termoplástico, com base no peso total de não-voláteis da composição de revestimento. As composições para revestimento à base de organossol incluem, de preferência, menos que cerca de 80, com mais preferência menos que cerca de 70 e, com mais preferência ainda, menos que cerca de 65%, em peso, do material termoplástico, com base no peso total de não-voláteis da composição de revestimento.

Quando presentes em uma composição à base de organossol da presente invenção, a concentração de um ou mais reticuladores opcionais pode variar dependendo do resultado desejado. Em algumas modalidades, por exemplo, a composição de revestimento pode conter um ou mais reticuladores em uma quantidade que é de preferência pelo menos cerca de 0,5, com mais preferência pelo menos cerca de 1 e, com mais preferência ainda, pelo menos cerca de 1,5%, em peso, do total de material não-volátil na composição de revestimento. A quantidade de um ou mais reticuladores opcionais incluídos na composição de revestimento é, de preferência, menor que cerca de 15, com mais preferência menor que cerca de 4,5 e, com mais

preferência ainda, menor que cerca de 2%, em peso, do total de material não-volátil na composição de revestimento.

Exemplos de materiais termoplásticos adequados incluem poliolefinas halogenadas, que incluem, por exemplo, copolímeros e homopolímeros de cloreto de vinila, fluoreto de vinilideno, policloropreno, policloroisopreno, policlorobutileno e combinações dos mesmos. O PVC é um material termoplástico particularmente preferencial. O material termoplástico tem, de preferência, um peso molecular médio numérico (Mn) de cerca de 40.000 a cerca de 300.000, com mais preferência de cerca de 75.000 a cerca de 200.000, e, com mais preferência ainda, de cerca de 100.000 a cerca de 150.000.

Em aplicações que envolvem revestimentos para acondicionamento, são preferenciais as partículas termoplásticas com grau de dispersão, sendo que as partículas estão em uma faixa de tamanho de maior que 0 até cerca de 5 mícrons, com base no diâmetro médio de partícula por média volumétrica. Podem, porém, ser usados outros tamanhos, como partículas termoplásticas com grau de não-dispersão e tamanho na faixa de cerca de 5 a cerca de 100 mícrons, com base no diâmetro médio de partícula por média volumétrica.

O material termoplástico é, de preferência, disperso em um veículo líquido para formar uma dispersão termoplástica. Exemplos de veículos líquidos adequados incluem um solvente orgânico, um plastificante, ou misturas dos mesmos. Solventes orgânicos adequados podem incluir solventes polares como cetonas (por exemplo, MIBK e DIBK), éteres glicólicos, alcóois, hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos ou misturas dos mesmos. Em algumas modalidades, pode ser vantajoso escolher um solvente que tenha uma afinidade com o material termoplástico e/ou um que possa expandir as partículas termoplásticas, para facilitar a estabilidade em armazenamento da composição líquida para revestimento. Veículos líquidos

preferenciais exibem volatilidade suficiente para substancialmente evaporar da composição de revestimento durante o processo de cura.

Os revestimentos curados da presente invenção, de preferência aderem bem a metal (por exemplo, aço, aço isento de estanho (TFS), placa de estanho, placa de estanho eletrolítica (ETP), alumínio, etc.), e proporcionam altos níveis de resistência à corrosão ou à degradação que podem ser causadas pela exposição prolongada a produtos como alimentos ou bebidas. Os revestimentos podem ser aplicados a qualquer superfície adequada, inclusive superfícies internas de recipientes, superfícies externas de recipientes, extremidades de recipientes e combinações dos mesmos.

A composição de revestimento da presente invenção pode ser aplicada a um substrato usando-se qualquer procedimento adequado, como revestimento por aspersão, revestimento por cilindro, revestimento por espiral, revestimento por cortina, revestimento por imersão, revestimento por menisco, revestimento por contato, revestimento por lâmina, revestimento por faca, revestimento por mergulho, revestimento por fenda, revestimento por deslizamento e similares, bem como outros tipos de revestimento pré-medido. Em uma modalidade na qual o revestimento é usado para revestir folhas ou espirais de metal, o revestimento pode ser aplicado por meio de revestimento por cilindro.

A composição de revestimento pode ser aplicada a um substrato antes ou depois da transformação do mesmo em um artigo. Em algumas modalidades, pelo menos uma porção de um substrato plano é revestida com uma ou mais camadas da composição de revestimento da presente invenção, que é, então, curada antes de o substrato ser formado em um artigo.

Após a aplicação da composição de revestimento sobre um substrato, a composição pode ser curada usando-se vários processos incluindo, por exemplo, assamento em forno por métodos convencionais ou

de convecção. O processo de cura pode ser realizado em etapas distintas ou combinadas. Por exemplo, o substrato revestido pode ser seco à temperatura ambiente para deixar a composição de revestimento e um estado majoritariamente não-reticulado. O substrato revestido pode, então, ser aquecido até curar totalmente a composição de revestimento. Em certas instâncias, a composição de revestimento pode ser seca e curada em uma só etapa. Em modalidades preferenciais, a composição de revestimento da presente invenção é uma composição de revestimento passível de cura por calor.

O processo de cura pode ser realizado a qualquer temperatura adequada, inclusive, por exemplo, a temperaturas na faixa de cerca de 180°C a cerca de 250°C. Se uma espiral metálica for o substrato a ser revestido, a cura da composição de revestimento aplicada pode ser conduzida, por exemplo, submetendo-se o metal revestido até uma temperatura de cerca de 230°C a cerca de 250°C, durante cerca de 15 a 30 segundos. Se uma lâmina metálica for o substrato a ser revestido (por exemplo, como usado para produzir latas para alimentos em três peças), a cura da composição de revestimento aplicada pode ser conduzida, por exemplo, submetendo-se o metal revestido até uma temperatura de cerca de 190°C a cerca de 210°C, durante cerca de 8 a cerca de 12 minutos.

As composições para revestimento da presente invenção podem ser úteis em diversas aplicações para revestimentos. As composições para revestimento são particularmente úteis como revestimentos aderentes sobre superfícies internas ou externas de recipientes metálicos. Exemplos desses artigos incluem fechamentos (incluindo, por exemplo, superfícies internas de tampas removíveis por torção, destinadas a recipientes para alimentos e bebidas), coroas internas, latas em duas e em três peças (incluindo, por exemplo, recipientes para alimentos e bebidas), latas de repuxo raso, latas de repuxo fundo (inclusive, por exemplo, latas para

alimentos com repuxo em múltiplos estágios), extremidades de latas (inclusive, por exemplo, extremidades de latas com abertura fácil), recipientes para aerossol em monobloco e recipientes industriais, latas e extremidades de latas em geral.

As composições para revestimento preferenciais da presente invenção são particularmente adequadas ao uso em superfícies internas ou externas de recipientes metálicos para alimentos ou bebidas, inclusive superfícies destinadas ao contato com alimentos. De preferência, os revestimentos curados são retortáveis quando empregados em aplicações de recipiente para alimentos e bebidas. Os revestimentos curados preferenciais da invenção são capazes de suportar condições de temperatura elevada frequentemente associadas a processos de retortagem ou outros processos de preservação ou esterilização de alimentos ou bebidas. Revestimentos curados particularmente preferenciais exibem resistência aprimorada a tais condições enquanto estão em contato com produtos de alimentos ou bebidas que exibem uma ou mais propriedades químicas agressivas (ou corrosivas) sob essas condições. Exemplos desses produtos de alimentos ou bebidas agressivos podem incluir produtos à base de carne, produtos à base de leite, produtos à base de frutas, bebidas energéticas, e produtos ácidos ou acidificados.

A composição de revestimento da presente invenção é particularmente adequada ao uso como revestimento na superfície para contato com alimentos da parede lateral de uma lata para alimentos com três peças. A composição de revestimento é tipicamente aplicada a uma folha de metal que é, então, tipicamente curada antes do uso da dita folha revestida na fabricação da parede lateral de uma lata para alimentos com três peças.

MÉTODOS DE TESTE

Exceto onde indicado em contrário, os seguintes métodos de teste foram utilizados nos Exemplos apresentados a seguir.

A. Teste de resistência a solvente

A extensão de "cura" ou reticulação de um revestimento é medida como uma resistência a solventes, como metil etil cetona (MEK) ou álcool isopropílico (IPA). Esse teste é realizado conforme descrito em ASTM D 5402 – 93. É registrado o número de esfregaduras duplas (isto é, um movimento para trás e para diante). De preferência, a resistência ao solvente MEK é de pelo menos 30 esfregaduras duplas. Os resultados deste teste para revestimentos preparados de acordo com a presente invenção são apresentados nas Tabelas 4, 7 e 8.

B. Teste de adesão

O teste de adesão foi realizado para avaliar se a composição de revestimento adere ao substrato revestido. O Teste de Adesão foi realizado de acordo com ASTM D 3359 – método de teste B, com o uso de fita SCOTCH 610, disponível junto à 3M Company de Saint Paul, Minnesota, EUA. A adesão é, em geral, avaliada em uma escala de 0 a 10, onde um valor nominal de "10" indica nenhuma falha de adesão, um valor nominal de "9" indica que 90% do revestimento permanece aderido, um valor nominal de "8" indica que 80% do revestimento permanece aderido, etc. Na presente invenção, o revestimento é considerado como aprovado no Teste de Adesão se exibir uma pontuação de adesão de pelo menos 8. Os resultados deste teste para revestimentos preparados de acordo com a presente invenção (após retortagem, de acordo com o Método de retortagem) são apresentados nas Tabelas 4 e 7.

C. Teste de resistência à névoa

A resistência à névoa mede a capacidade do revestimento para resistir ao ataque por várias soluções. Tipicamente, a névoa é medida pela quantidade de água absorvida em um filme revestido. Quando o filme absorve água, em geral se torna enevoado ou esbranquiçado. A névoa foi medida visualmente usando-se uma escala de 0 a 5, em que uma pontuação

de "0" indica nenhuma névoa, uma pontuação de "1" indica um ligeiro branqueamento do filme, uma pontuação de "3" indica branqueamento do filme, e assim por diante. Pontuações de névoa de "2" ou menos são tipicamente desejáveis em revestimentos para acondicionamento comercial e, otimamente, pontuaçòes de "1" ou menos. Os resultados desse teste para revestimentos preparados de acordo com a presente invenção são apresentados nas Tabelas 4, 7 e 8.

D1. Processo do teste de resistência à retortagem

Essa é uma medida da integridade do revestimento do substrato revestido, após a exposição a calor e pressão com um líquido como água. O desempenho em retortagem não é necessariamente requerido para todos os revestimentos destinados a contato com alimentos e bebidas, mas é desejável para alguns tipos de produto que são embalados sob condições de retortagem. O procedimento é similar ao Teste de Esterilizações ou pasteurização. O teste é realizado submetendo-se o substrato a calor na faixa de 105 a 130°C, e a pressão na faixa de 0,7 kg/cm^2 (quilogramas por centímetro quadrado) a 1,05 kg/cm^2, durante um período de 15 a 90 minutos. O substrato revestido foi, então, testado quanto à adesão e névoa, conforme descrito acima. Nas aplicações destinadas a alimentos ou bebidas que requerem desempenho de retortagem, 10 na pontuação de adesão e pontuação de névoa de pelo menos 7 são tipicamente desejados para revestimentos comercialmente viáveis. Os resultados desse teste para revestimentos preparados de acordo com a presente invenção são apresentados nas Tabelas 4, 7 e 8.

D2. Método de retortagem

Este teste oferece uma indicação da capacidade do revestimento para suportar condições frequentemente associadas à preservação ou esterilização de alimentos ou bebidas. Para a presente avaliação, as amostras de substrato revestido (sob a forma de painéis planos de ETP) foram colocadas em um vaso e foram parcialmente imersas em uma

substância para teste. Enquanto totalmente imersas na substância de teste, as amostras de substrato revestido foram colocadas em uma autoclave e sujeitas ao aquecimento de 130°C e à pressão de 101,3 kPa (1 atm) acima da pressão atmosférica por um período de tempo de 60 minutos. Logo após a retortagem, as amostras de substrato revestido foram testadas quanto a adesão, resistência a névoa e/ou resistência a manchas.

As substâncias para teste das Tabelas 4, 7 e 8, abaixo, foram preparadas usando-se água desionizada com a porcentagem, em peso, do material mencionado dissolvido na mesma.

E. Teste de flexão de cunha

Este teste oferece uma indicação quanto ao nível de flexibilidade de um revestimento e quanto à extensão da cura. Para a presente avaliação, cunhas de teste foram formadas a partir de folhas para teste metálicas retangulares revestidas (que mediam 12 cm de comprimento por 5 cm de largura). As cunhas de teste foram formadas a partir das folhas revestidas, mediante dobramento (isto é, flexão) das folhas em torno de um mandril. Para realizar isso, o mandril foi posicionado sobre as folhas revestidas, de modo que estivesse orientado em paralelo às bordas de 12 cm das folhas, e equidistante das mesmas. As cunhas de teste tinham um diâmetro de 6 mm e um comprimento de 12 cm. Para avaliar as propriedades de flexão de cunha dos revestimentos, as cunhas de teste foram posicionadas ao longo do comprimento em um bloco metálico de um testador de flexão de cunha e um peso de 2,4 kg foi solto em cima das mesmas de uma altura de 60 cm.

As cunhas de teste deformadas foram, então, imersas em uma solução de sulfato de cobre para testes (preparada pela combinação de 20 partes de $CuSO_4 5H_2$ a 0,70 partes de água desionizada, e 10 partes de ácido clorídrico (36%)) por cerca de 2 minutos. O metal exposto foi examinado sob um microscópio e medidos os milímetros de falha do revestimento ao longo do eixo geométrico de deformação das cunhas de teste.

Os resultados desse teste para revestimentos preparados de acordo com a presente invenção são apresentados na Tabela 5, com os dados expressos sob a forma de percentual de flexão da cunha, com o uso do seguinte cálculo:

100% x [(120 mm) – (mm de falha)]/(120 mm).

Um sistema de mono-revestimento é considerado, na presente invenção, para satisfazer o Teste de flexão da cunha, se o mesmo exibir uma porcentagem de flexão da cunha de 70% ou mais.

Um revestimento é considerado, na presente invenção, como satisfazendo o Teste de flexão da cunha, se exibir uma porcentagem de 70% ou mais de flexão da cunha.

EXEMPLOS

A invenção é ilustrada pelos exemplos a seguir. Deve-se compreender que os exemplos, materiais, quantidades, e procedimentos específicos devem ser interpretados amplamente, de acordo com o escopo e a essência das invenções, conforme conforme exposto na presente invenção. Exceto onde indicado em contrário, todas as partes e porcentagens são em peso e todos os pesos moleculares são peso molecular médio ponderal. Exceto onde especificado em contrário, todos os produtos químicos usados estão comercialmente disponíveis, por exemplo, junto à Sigma-Aldrich, de St. Louis, Missouri, EUA.

Exemplos 1 e 2: Adutos de cardanol

Tabela 1

Ingrediente		Exemplo 1 (%, em peso)	Exemplo 2 (%, em peso)
1	Cardanol 1500 – 1	66,1	69,6
2	Anidrido maléico	18,5	17,0
3	Éter monometílico de hidroquinona	0,1	0,1
4	Xileno	5,2	8,1
5	Xileno	6,6	5,2

Os adutos de cardanol e anidrido maléico foram produzidos conforme exposto a seguir. A lista de ingredientes usados para produzir os

adutos dos Exemplos 1 e 2 é fornecida na Tabela 1. O composto de cardanol (isto é, ingrediente 1) era o produto Cardanol 1500-1, da Cardolite Corporation. Para cada um dos Exemplos 1 e 2, os ingredientes de 1 a 4 da Tabela 1 foram combinados, e os adutos de cardanol e anidrido maléico foram obtidos por meio de uma reação de Alder-Ene, aquecendo-se a mistura resultante a uma temperatura de 180 a 200°C, sob refluxo de solvente. A formação do aduto foi seguida de monitoramento da quantidade de anidrido maléico não-reagido usando-se análise por cromatografia de permeação em gel ("GPC"). A reação foi determinada como estando completa quando a porcentagem, em peso, de anidrido maléico era menor que 0,5%. O tempo de reação variou de cerca de 4 a cerca de 10 horas, dependendo da receita. As misturas resultantes foram diluídas com o ingrediente 5. A mistura do Exemplo 1 tinha um teor de não-voláteis ("TNV") de 88%, e um valor ácido medido de 171. A mistura do Exemplo 2 tinha um teor de não-voláteis de 87% e um número de ácido medido de 117.

Exemplos 3 e 4: Poliéster fenólico-funcional contendo cardanol

Tabela 2

Ingredientes		Exemplo 3 (%, em peso)	Exemplo 4 (%, em peso)
1	Neopentil glicol	28	19
2	Etileno glicol		3
3	1-4, cicloexano dimetanol		11
4	Álcool benzílico		2
5	Ácido isoftálico	26	20
6	Ácido tereftálico		20
7	Aduto de cardanol do Exemplo 1	46	25
8	Dibutil dilaurato de estanho (DBTL)	0,08	0,08
Total de reagentes, % em peso		100	100
9	Xileno	9,5	
10	Solvesso 100	9,3	19,4

Nos Exemplos 3 e 4, foi produzido um poliéster fenólico-funcional no qual os grupos fenólicos pendentes foram fornecidos através da incorporação de um aduto de cardanol/anidrido maléico à cadeia principal do poliéster. Os ingredientes para produção dos poliésteres fenólico-

funcionais dos Exemplos 3 e 4 são fornecidos na Tabela 2. Os componentes de 1 a 8 foram reagidos em um reator sob condições de refluxo, usando-se os componentes 9 e/ou 10. A reação de esterificação prosseguiu sob temperaturas de reação de cerca de 190 a 210°C, até que fosse observado um valor ácido menor que 10. O valor ácido final para o poliéster do Exemplo 3 era 10, e o valor ácido final do poliéster do Exemplo 4 era 7.

As composições de resina resultantes foram, então, diluídas com o uso de solvente orgânico adicional. Após a diluição, a composição de resina do Exemplo 3 foi determinada como constituindo 70%, em peso, de material não-volátil e a composição de resina do Exemplo 4 foi determinada como constituindo 57%, em peso, de material não-volátil.

Exemplo 5: Poliéster fenólico-funcional metilolado

Grupos metilol foram fornecidos aos grupos contendo fenólico do poliéster do Exemplo 3, utilizando-se o seguinte procedimento. Os ingredientes usados para o processo de metilolação para produzir o poliéster do Exemplo 5 são mencionados na Tabela 3. Paraformaldeído foi reagido sob condições básicas usando a trietilamina (3) com butanol (1) em uma razão molar, a 90°C, durante 1 hora após a clarificação do meio, para se obter a formação de acetal. A mistura resultante foi, então, reagida com o poliéster do Exemplo 3 em uma quantidade tal que uma razão molar entre grupos fenólicos e formaldeído era de cerca de 1 a cerca de 2,6. O pH foi ajustado para cerca de 7,5 pela adição de trietilamina (5) e, então, butanol (6). A temperatura de reação foi mantida durante cerca de 3 horas a 90°C para completar a metilolação. Então, foi adicionado o tolueno (7) e a temperatura foi progressivamente aumentada, de modo a manter um refluxo contínuo. Com o auxílio de uma armadilha, a água foi eliminada enquanto o solvente era retornado ao reator. A temperatura de reação atingiu cerca de 130 a 140°C no final do processo. Quando a viscosidade (medida usando-se o método da bola em queda, a 25°C) estava em cerca de 30 a 33 Poises, o

produto foi resfriado de modo a interromper a reação. O produto resultante consistia em 58%, em peso, de MNV (material não-volátil).

Tabela 3

Ingredientes do Exemplo 5		%, em peso
1	Butanol	11
2	Paraformaldeído	4,5
3	Trietilamina	0,14
4	Poliéster do Exemplo 3 a 70% NVM	73
5	Trietilamina	1
6	Butanol	6,7
7	Tolueno	2,5

Exemplos de 6 a 8: Composições para revestimento

As misturas de resina dos Exemplos 3 e 5 foram formuladas nas composições para revestimento dos Exemplos 6, 7 e 8, mediante a combinação das misturas de resina conforme mostrado na Tabela 4 com resina reticuladora de resol fenólico e catalisador. Os vernizes resultantes foram revestidos por barra a um peso do filme de 5 a 7 g/m^2 sobre lâminas de ETP 2,8 / 2,8 (isto é, lâminas de ETP que tem um peso de estanho, em cada lado da lâmina, de 2,8 g/m^2). As lâminas revestidas foram curadas durante 12 minutos em uma estufa a 200°C. Para efeitos de comparação, uma lâmina de ETP foi também revestida e curada de maneira similar com o Exemplo Comparativo A, o qual consistia em uma composição de revestimento convencional de poliéster/fenólico à base de solvente, que era uma mistura de um poliéster de alto peso molecular terminado com hidroxila e resina fenólica, sendo que o poliéster não incluía grupos fenólicos funcionais.

As amostras revestidas curadas foram, então, submetidas a vários testes para avaliar as propriedades de desempenho dos revestimentos curados dos Exemplos de 6 a 8 e do Exemplo Comparativo A. Os resultados desses testes são fornecidos na metade inferior da Tabela 4.

Tabela 4

Ingrediente (%, em peso*)	Exemplo 6	Exemplo 7	Exemplo 8	Exemplo Comparativo A
Exemplo 3 (70% TNV)	61,8	64,2		
Exemplo 5 (58% TNV)			66,88	
BAKELITE 6470 reticulador de resol fenólico (72% TNV)		15,71	13,05	
DUREZ 33160 reticulador de resol fenólico (60% TNV)	18,12			
Ácido fosfórico 85%	0,12	0,12	0,12	
butilglicol	19,96	19,97	19,95	
DADOS DE TESTE				
Número de esfregaduras duplas com MEK	50	100	100	100
flexão da cunha, % OK	74%	66%	66%	95%
Retortagem com água da rede pública** (1 h a 130°C)	0 / 100%	0 / 100%	0 / 100%	0 /100%
Retortagem com 2% de ácido acético** (1 h a 130°C)	2 / 100%	2 / 100%	2 / 100%	2 / 100%
Retortagem com 1% de ácido lático * (1 h a 130°C)	2 /100%	2 / 100%	4 / 0%	5 / 0%

*A porcentagem, em peso, é indicada como uma porcentagem do peso total do verniz.

**Os dados de retortagem são registrados como X/Y%, em que X é a névoa em uma escala de 0 a 5, sendo 0 equivalente a nenhuma névoa e 5 equivalente a névoa extrema, enquanto Y é a porcentagem de adesão em uma escala de 0% a 100%, sendo 0% equivalente a uma completa perda de adesão e 100% o equivalente a uma perda indetectável de adesão.

Exemplo 9: poliéster fenólico-funcional contendo pHPAA

Usando-se os métodos descritos a seguir, o poliéster fenólico-funcional do Exemplo 9 foi produzido usando-se um aduto de ácido p-hidróxi fenil acético ("pHPAA") e trimetilol propano ("TMP") para se obter grupos contendo fenólico pendentes. O aduto foi produzido usando-se os ingredientes mencionados na Tabela 5. TMP e pHPAA foram reagidos em uma razão molar usando-se uma reação de esterificação clássica com DBTL

como catalisador, até que o valor ácido fosse menor que 2. A temperatura final de reação foi de cerca de 230°C. A composição resultante foi diluída com xileno e solvente Solvesso 100.

Tabela 5

ingrediente		%, em peso
1	Trimetilol propano	47
2	Ácido p-hidro fenil acético (pHPAA)	53
3	dilaurato de estanho Dibutil (DBTL)	0,1
Total de reagentes, % em peso		100
4	Xileno	3
5	SOLVENTE Solvesso 100	7
NVM		90
Total, % em peso		100

O poliéster fenólico-funcional do Exemplo 9 foi produzido usando-se os ingredientes mencionados na Tabela 6, que inclui o supracitado aduto de TMP/pHPAA fenol-diol. A incorporação do aduto de fenol-diol em uma cadeia principal de poliéster foi obtido com o uso de esterificação clássica conduzida sob temperaturas de refluxo, usando-se o ingrediente 7. A temperatura de reação esteve entre cerca de 220 e cerca de 230°C. A reação foi deixada continuar até que o valor ácido fosse determinado como sendo menor que 10. O produto de resina resultante foi, então, diluído nos ingredientes de 8 a 11 e, após a diluição, constituía 48,6 %, em peso, do MNV.

Tabela 6

ingrediente		porcentagem, em peso, do total de reagentes (A2SR1733)
1	Neopentil glicol	22,5
2	Monoetileno glicol	4
3	aduto de fenol-diol do Exemplo 9	20
4	ácido isoftálico	26,75
5	ácido tereftálico	26,75
6	dilaurato de estanho Dibutil (DBTL)	0,08
Total de reagentes, %, em peso		100
7	SOLVENTE Solvesso 100	2,5
8	Xileno	11,4
9	SOLVENTE Solvesso 100	20,4
10	Butil glicol	11,4
11	Butanol	5,7
Porcentagem total, em peso		100

Exemplos 10 e 11: composições para revestimento

O poliéster fenólico-funcional do Exemplo 9 foi formulado para produzir as composições para revestimento dos Exemplos 10 e 11. Os ingredientes para as composições para revestimento 10 e 11 são fornecidos na Tabela 7. As composições para revestimento dos Exemplos 10 e 11, bem como o Exemplo Comparativo A, foram aplicadas a um substrato ETP, usando os métodos anteriormente descritos para os Exemplos de 6 a 8. As amostras revestidas curadas foram submetidas a vários testes para avaliar as propriedades de desempenho dos revestimentos curados dos Exemplos 9 e 10, em relação ao Exemplo Comparativo A. Os resultados desses testes são fornecidos na metade inferior da Tabela 7.

Tabela 7

Ingrediente (%, em peso*)	Exemplo 10	Exemplo 11	Exemplo Comparativo A
Resina do exemplo 9 (48,6% TNV)	66,44	68,37	
DUREZ 33160 resol fenólico (60% TNV)	13,46		
BAKELITE 6470 resol fenólico (72% TNV)		11,55	
Ácido fosfórico 85%	0,12	0,10	
Butil glicol	19,98	19,98	
Número de esfregaduras duplas com MEK	95	100	100
DADOS DE TESTE			
Flexão da cunha, % OK	75%	63%	95%
retortagem com água da rede pública** (1 hora a 130°C)	0 / 100%	0 / 100%	0 / 100%
retortagem com 2% de ácido acético** (1 hora a 130°C)	1 / 100%	3 / 100%	2 / 100%
retortagem com 1% de ácido lático** (1 hora a 130°C)	1 / 100%	2 / 100%	5 / 0%
retortagem com 2% de NaCl** (1 hora a 130°C)	1 / 90%	1,5 / 100%	

*A porcentagem, em peso, está indicada como uma porcentagem do peso total do verniz.

**Os dados sobre o desempenho do revestimento são reportados com o uso do mesmo formato da Tabela 4.

Exemplos 12 e 13: composições para revestimento à base de organossol

O poliéster fenólico-funcional do Exemplo 9 foi formulado para produzir as composições para revestimento à base de organossol dos Exemplos 12 e 13. Os ingredientes das composições para revestimento à base de organossol 12 e 13 são fornecidos na Tabela 8. O revestimento com organossol é preparado da seguinte maneira: uma dispersão de PVC em uma mistura de solvente Solvesso 100 e etil diglicol ("EDG") foi feita sob agitação em alta velocidade durante 30 minutos, com a temperatura mantida abaixo de 30°C. A medida da dispersão foi verificada com um cálibre de Hegmann (<6). Essa dispersão foi adicionada sob agitação e a uma temperatura menor que 30°C a uma pré-mistura de resina de poliéster, resina fenólica, ácido fosfórico e butil glicol.

As composições para revestimento dos Exemplos 12 e 13 foram aplicadas a um substrato ETP usando-se os métodos anteriormente descritos para os Exemplos de 6 a 8. Os painéis revestidos foram curados durante 10 minutos em uma estufa a 200°C. As amostras revestidas curadas foram submetidas a vários testes, os quais foram conduzidos pelo menos 24 horas após a cura, para avaliar as propriedades de desempenho dos revestimentos dos Exemplos 12 e 13. Os resultados desses testes são fornecidos na metade inferior da Tabela 8.

Tabela 8

Ingrediente (%, em peso*)	Exemplo 12	Exemplo 13
Resina do Exemplo 9 (48,6% TNV)	25,37	19,40
DUREZ 33160 resol fenólico (60% TNV)	5,15	3,94
Ácido fosfórico (85%)	0,03	0,02
Butil glicol	7,94	6,08
GEON 178 PVC	30,75	35,28
Solvesso 100	15,38	17,64
EDG	15,38	17,64
DADOS DE TESTE		
Número de esfregaduras duplas com MEK	95	95
Flexão da cunha, % OK	87%	85%
Retortagem com água da rede pública** (1 hora a 130°C)	2 / 100%	2 / 100%
Retortagem com 2% de ácido acético** (1 hora a 130°C)	2/ 100%	2 / 100%
Retortagem com 1% de ácido lático ** (1 hora a 130°C)	2 / 100%	2 / 100%
Retortagem com 2% de NaCl** (1 hora a 130°C)	3 / 100%	3 / 100%

*A porcentagem, em peso, é indicada como uma porcentagem do peso total do verniz.

**Os dados sobre desempenho do revestimento são registrados usando-se o mesmo formato da Tabela 4.

Exemplo 14: Poliéster fenólico-funcional contendo ácido difenólico

Usando-se os métodos descritos a seguir, um poliéster fenólico-funcional foi produzido com o uso de ácido difenólico.

Primeiro foi preparado um aduto, conforme exposto a seguir, entre 1,0 mol de trimetilol propano e 1,01 mol de ácido difenólico (4,4-Bis ácido (4-hidróxi fenil)valérico). A um balão de fundo redondo com 4 gargalos, equipado com um agitador mecânico, uma armadilha de Dean-Stark, um condensador, um termopar conectado a um dispositivo para controle de temperatura, e uma entrada para um lençol de nitrogênio, adicionou-se 1.024,8 partes de ácido difenólico, 475,2 partes de trimetilol propano, e 1,5 partes de Fastcat 4201 (óxido de dibutil estanho). Essa mistura foi aquecida lentamente até 210°C ao longo de 300 minutos. Após aquecimento durante mais 120 minutos, o lote apresentava um número de ácido de 0,9 e um número hidroxila

de 535. A mistura foi resfriada até 160°C e descarregada. O material sólido foi quebrado em pedaços pequenos para uso na reação seguinte.

O poliéster fenólico-funcional do Exemplo 14 foi produzido usando-se o aduto ácido difenólico acima citado, conforme exposto a seguir. A um balão de fundo redondo com 4 gargalos, equipado com um agitador mecânico, uma coluna recheada, uma armadilha Dean-Stark, um condensador, um termopar conectado a um dispositivo para controle de temperatura, e uma entrada para um lençol de nitrogênio, adicionou-se 98,5 partes de neopentil glicol, 17,5 partes de etileno glicol, 115 partes de ácido tereftálico e 0,5 partes de Fastcat 4201 (óxido de dibutil estanho). Essa mistura foi aquecida até 220°C ao longo de 60 minutos. Após aquecimento durante mais 120 minutos, o lote apresentava um número de ácido de 0,0 e um número de hidroxila de 246. A mistura foi resfriada até 160°C. Adicionou-se à mistura de reação 9 partes de neopentil glicol, 115 partes de ácido isoftálico, 18,5 partes de ácido graxo dímero (Radiacid 960) e 135,5 partes do aduto de ácido difenólico supracitado. O lote foi aquecido até 220°C ao longo de 90 minutos. Após aquecimento durante mais 120 minutos, o lote se havia tornado incolor e apresentava um número de ácido de 34,5. O lote foi resfriado até 150°C, e a coluna recheada foi removida. Adicionou-se 25 partes de xileno, e o lote foi colocado para refluxo e aquecido até 205°C, sendo mantido assim durante 210 minutos, até que se atingisse um número de ácido de 2,0. O lote foi, então, resfriado até 180°C, sendo adicionada nesse momento uma mistura de 170 partes de solvente Aromatic 100 e 75 partes de xileno. Quando essa adição estava completa e a temperatura do lote não estava mais alta que 150°C, foi adicionada uma mistura de 65 partes de butil celossolve e 45 partes de dibásico éster. O lote foi misturado até que se obtivesse uniformidade, sendo então descarregado. A porcentagem de sólidos da composição era de 54,0%.

Exemplo 15: Composição de revestimento

Um acabamento foi produzido a partir de 100 partes do poliéster fenólico-funcional preparado no Exemplo 14, 19,3 partes de fenólico termofixo BKS 7590 (disponível comercialmente junto à Georgia Pacific), e 0,73 partes de uma solução de H_3PO_4 a 10% em butanol. Esse acabamento foi aplicado a aço isento de estanho e a folhas de estanho, e assado durante 10 minutos em um forno a 204°C (400°F), para se obter uma espessura do filme seco de 0,62 a 0,775 mg/cm^2 (4,0 a 5,0 miligramas/polegada quadrada). O mesmo foi feito com uma composição de revestimento com epóxi fenólico à base de solvente disponível comercialmente (deste ponto em diante do presente documento denominada Exemplo Comparativo B) usada na indústria de embalagens metálicas para alimentos. Foram fabricadas 202 extremidades de lata a partir desses painéis, e o centro de cada extremidade foi submetido a um impacto reverso de 1,58 N-m (14 polegada-libra). Essas extremidades foram seladas em latas que foram preenchidas a quente a 82°C (180°F) com chucrute e catchup (separadamente). As latas foram colocadas em uma sala quente a 49°C (120°F) durante 2 semanas. Transcorrido esse período, as latas foram abertas, e as extremidades foram avaliadas quanto ao desempenho do revestimento. Os resultados são mostrados na Tabela 9 Pode-se observar na Tabela 9 que o revestimento do Exemplo 3 é equivalente, em termos de desempenho, ao revestimento de epóxi padrão da indústria.

Tabela 9

Produto embalado	Teste	Substrato ETP		Substrato TFS	
		Exemplo Comparativo B	Exemplo 15	Exemplo Comparativo B	Exemplo 15
Catchup	Adesão / Névoa	10/10	9 / 10	10/10	10 / 10
	Mancha / Corrosão	10/10	10 / 10	10/10	10 / 9
Chucrute	Adesão / Névoa	10/10	10 / 10	10/10	10 / 10
	Mancha / Corrosão	8 / 9	9 / 9	10/9	10 / 10*

*Observou-se uma leve rachadura em redor da escareação.

Exemplo 16: Poliéster fenólico-funcional dispersível em água

Um poliéster fenólico-funcional dispersível em água foi produzido conforme descrito abaixo. Primeiro foi produzido um poliéster fenólico-funcional a partir dos ingredientes mencionados abaixo, na Tabela 10, usando-se os métodos dos Exemplos 3 e 4. O poliéster resultante tinha uma viscosidade de 44 Poises (Noury, 25°C), um valor ácido de 2,6 e um TNV de 62% (valor teórico).

Tabela 10

Ingrediente	Quantidade (partes em peso)
Neopentilglicol	281,4
Etileno glicol	83,4
Cicloexano dimetanol	472
Ácido isoftálico	325,2
Ácido tereftálico	325,2
Ácido cicloexano dicarboxílico	240,2
Aduto 2 (consulte o Exemplo 2, Tabela 1)	672,6
Dilaurato de estanho Dibutil (DBTL)	2,4
Xileno	140,2
Butilglicol	1206,7

Para tornar dispersível em água o poliéster fenólico-funcional, este foi reagido com uma mistura de monômero de acrílico contendo monômeros ácido-funcionais. O copolímero resultante foi, então, reagido com uma amina e diluído em água para formar uma dispersão aquosa do copolímero. Os ingredientes usados nessa reação são mencionados abaixo, na Tabela 11.

Tabela 11

Ingrediente		Quantidade (partes em peso)
1	Poliéster fenólico-funcional da Tabela 10	600
2	Butanol	41,4
3	Estireno	23,8
4	Acrilato de etila	7,93
5	Metacrilato de butila	10,58
6	Ácido acrílico	13,93
7	Ácido metilacrílico	33,29
8	Peróxido de benzoíla	3,38
9	Di (t amilperóxi)cicloexano	1,68
10	Di (t amilperóxi)cicloexano	1,68
11	Dimetiletanolamina	51,7
12	Água	51,7
13	Água	490,6
14	Água	694,7

Os componentes 1 e 2 foram colocados em um balão de fundo redondo equipado com um condensador total e um agitador. Sob borbulhamento de nitrogênio, a mistura é aquecida a uma temperatura de 120 a 122°C. Então, uma pré-mistura dos componentes de 2 a 8 é adicionada a uma temperatura de 120 a 122°C ao longo de 90 minutos. Após 30 minutos, o componente 9 é adicionado e, uma hora mais tarde, o componente 10 é adicionado. O produto foi mantido durante mais uma hora a uma temperatura de 120 a 122°C e, então, resfriado até 100 a 105°C. A uma temperatura de 100 a 105°C, uma pré-mistura dos componentes 11 e 12 foi adicionada ao longo de 10 minutos, sob agitação. Ao longo de 30 minutos, o componente 13 foi adicionado e a temperatura naturalmente diminuiu para 80 a 85°C. O componente 14 foi adicionado ao longo de 30 minutos, sob agitação. A mistura de copolímero de poliéster-acrilato resultante tinha uma viscosidade de Noury (25°C, Afnor 4) de 31 segundos, um pH de 8,78, um TNV of 23% (teórico), e um, tamanho médio volumétrico de partícula de 0,35 mícrons.

Exemplo 17: Composições para revestimento baseadas em água

A composição de revestimento baseada em água do Exemplo 17 foi produzida a partir da dispersão aquosa do Exemplo 16, e incluía cerca

de 80%, em peso, de sólidos da dispersão aquosa do Exemplo 16, cerca de 20%, em peso, de sólidos da resina fenólica DUREZ 33160, e 0,15%, em peso, de uma solução catalisadora NACURE 5925 a 20% em butanol. A composição de revestimento foi preparada mediante a misturação dos ingredientes anteriormente mencionados a uma temperatura de menos que 35°C, ao longo de 30 minutos. Se necessário, a viscosidade foi ajustada com água para se obter uma viscosidade entre 60 e 75 segundos, conforme determinado por um copo Ford n° 4 a 20°C.

Após um mínimo de 24 horas, a composição de revestimento foi aplicada sobre lâminas de ETP 2,8 / 2,8 a um peso do filme seco de cerca de 5 a 6 g/m^2 (gramas por metro quadrado), e curada durante 10 minutos em uma estufa a 200 – 205°C. O revestimento curado do Exemplo 17 mostrou excelente adesão ao substrato ETP. A Tabela 12, abaixo, inclui os resultados de vários testes quanto às propriedades do revestimento, que foram conduzidos com as amostras de revestimento curado do Exemplo 17. A avaliação foi conduzida em comparação a um epóxi fenólico revestido e curado em condições similares ("Exemplo Comparativo C").

Tabela 12

Revestimento	Testes das propriedades de revestimento				
	Resistência a solventes (n° de esfregaduras duplas)	Flexão da cunha (% OK)	Formação de névoa após a retortagem (1 hora a 130 °C)		
			Água	2% de ácido acético	3% de ácido láctico
Exemplo 17	80	71%	0	1 (ligeira formação de microbolhas, adesão excelente)	3 (ligeira formação de microbolhas, adesão muito boa)
Exemplo Comparativo* C	100	81%	0	3 (ligeira formação de microbolhas, adesão aceitável)	3 (ligeira formação de microbolhas, nenhuma adesão)

*O Exemplo Comparativo C é um revestimento de epóxi baseado em água, comercialmente disponível, para recipientes destinados à acondicionamento de alimentos.

A descrição completa de todas as patentes, pedidos de patente, publicações, e material disponível eletronicamente citado na presente invenção estão aqui incorporadas a título de referência. A descrição detalhada e os exemplos anteriormente mencionados foram oferecidos somente por uma questão de clareza de entendimento. Nenhuma limitação desnecessária deve ser inferida das mesmas. A invenção não se limita aos detalhes exatos mostrados e descritos, pois variações óbvias para o versado na técnica estarão incluídas na invenção definida pelas reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de revestimento, caracterizada pelo fato de compreender:

um polímero de poliéster com uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 0°C e uma unidade estrutural representada pela fórmula esquemática:

-[SEGMENTO DA CADEIA PRINCIPAL]-,

$$\lfloor X\text{-}(CR_1R_2)_n\text{-}Z;$$

um reticulador fenólico de resol ou um reticulador capaz de entrar em uma reação de reticulação com um grupo fenólico, e

um carreador.

2. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ser adequada ao uso como um revestimento de acondicionamento para contato com alimentos.

3. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ser substancialmente isenta de compostos ligados de bisfenol A e éter glicidílico aromático.

4. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a unidade estrutural é um aduto de cardanol.

5. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o

-[SEGMENTO DA CADEIA PRINCIPAL]- representa um segmento da cadeia principal do polímero de poliéster,

X, se estiver presente, representa um grupo de ligação orgânico conectado à cadeia principal,

Z representa um grupo fenólico,

R_1 e R_2 são independentemente selecionados dentre um átomo de hidrogênio, um grupo alquila substituída ou não substituída, um grupo

cicloalquila substituído ou não substituído, um grupo arila substituído ou não-substituído, um grupo alquenila substituído ou não substituído, ou um grupo nulo, e

$n \geq 1$.

6. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que X está presente e inclui uma ligação éster.

7. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que X está presente e R_1 e R_2 são hidrogênio.

8. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o grupo $(CR^1R^2)_n$ é ligado ao Z em uma posição meta ou para no anel aromático relativo ao grupo hidroxila, e em que quatro átomos de hidrogênio são ligados ao anel aromático.

9. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que a unidade estrutural compreende um produto de reação de ácido p-hidróxi fenil acético, ácido p-hidróxi propanóico, ácido difenólico ou uma mistura dos mesmos.

10. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o grupo pendente contendo fenólico constitui de cerca de 10 a cerca de 60%, em peso, do polímero de poliéster.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o poliéster é terminado por hidroxila e a composição de revestimento compreende, adicionalmente, um reticulador de aminoplástico, um reticulador de isocianato bloqueado, ou uma mistura dos mesmos.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizada pelo fato de que a composição de revestimento inclui:

pelo menos 20 % em peso do polímero de poliéster, com base no peso não-volátil total da composição de revestimento; e

menos que 65 % em peso de sóidos, com base no peso total da composição de revestimento.

13. Método, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

obter uma composição de revestimento compreendendo:

um polímero de poliéster com uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 0°C e uma unidade estrutural representada pela fórmula esquemática:

-[SEGMENTO DA CADEIA PRINCIPAL]-,

$$\lfloor X\text{-}(CR_1R_2)_n\text{-}Z;$$

um reticulador fenólico de resol ou um reticulador capaz de entrar em uma reação de reticulação com um grupo fenólico, e um carreador; e

aplicar a composição de revestimento sobre um substrato metálico, antes ou depois de formar o dito substrato metálico em uma lata para alimento ou bebida ou em uma porção da mesma.

14. Lata para alimento ou bebida, ou uma porção da mesma, caracterizada pelo fato de compreender uma porção de corpo ou uma porção de extremidade formada usando o método como definido na reivindicação 13.

15. Lata para alimento ou bebida, de acordo com a reivindicação 14, ou uma porção da mesma caracterizada pelo fato de que a composição de revestimento está presente como um revestimento em contato com o alimento.