



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0920929-8 B1



(22) Data do Depósito: 25/11/2009

(45) Data de Concessão: 15/10/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, RECIPIENTE PARA ALIMENTO OU BEBIDA, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO

(51) Int.Cl.: C08G 18/42; C08G 18/80; C09D 175/06.

(30) Prioridade Unionista: 26/11/2008 US 61/118224.

(73) Titular(es): SWMC LLC.

(72) Inventor(es): NICOLAS DOREAU; BENOIT PROUVOST; CHARLES SKILLMAN; PAUL STENSON; PAUL E. SHARE.

(86) Pedido PCT: PCT US2009065848 de 25/11/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/062928 de 03/06/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 26/05/2011

(57) Resumo: "PROCESSOS PARA A ALQUILAÇÃO DE BENZENO E PARA PREPARAR FENO L" A invenção refere-se a um processo para a alquilação de benzeno com isopropanol (IP A) como agente alquilante, ou misturas de isopropanol e propileno, que compreende efetuar referida reação completamente em fase gasosa e na presença de um sistema catalítico contendo um zeólito pertencente à família MTW.

“COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, RECIPIENTE PARA ALIMENTO OU BEBIDA, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO”

REFERÊNCIA REMISSIVA AO(S) PEDIDO(S) RELACIONADO(S)

[1] Este pedido reivindica o benefício do pedido provisório nº 61/118.224 depositado em 26 de novembro de 2008, que é aqui incorporado, por referência, em sua totalidade.

CAMPO TÉCNICO

[2] Esta invenção refere-se a um polímero que pode estar incluído em uma composição de revestimento para uso, por exemplo, em um artigo de embalagem.

ANTECEDENTES

[3] 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 aplicados tipicamente ao interior desses recipientes para evitar que os conteúdos entrem em contato com o metal do recipiente. O contato entre o metal e o produto embalado pode ocasionar uma corrosão do recipiente de metal, que pode contaminar o produto embalado. Isso é particularmente verdadeiro quando os conteúdos do recipiente são quimicamente agressivos em natureza. 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 um alto teor de sal.

[4] De preferência, os revestimentos de embalagem devem ser capazes de uma aplicação em alta velocidade a um substrato e fornecer o equilíbrio necessário das propriedades quando endurecidos para cumprirem essa finalidade exigida. Por exemplo, o revestimento deve ser seguro quanto ao contato com o alimento, não deve afetar desfavoravelmente o sabor do

produto de bebidas ou alimentos embalados, deve ter uma excelente adesão ao substrato, exibir uma flexibilidade adequada, resistir à produção de manchas e a outros defeitos de revestimento como "pipocamento", "manchamento" e/ou "empolamento", e resistir à degradação por longos períodos de tempo, mesmo quando exposto a ambientes severos. Além disso, um revestimento para um recipiente de bebidas ou de alimentos, em geral, deve ser capaz de manter uma integridade adequada do filme durante a fabricação do recipiente, e deve ser capaz de suportar as condições de processamento às quais o recipiente pode ser submetido durante a embalagem do produto. Dados os questionamentos acima, entende-se de maneira geral na técnica de embalagem, que as composições usadas em outras aplicações (como por exemplo, revestimentos de automóvel) são mais frequentemente que não incapazes de proporcionar o equilíbrio entre as propriedades de revestimento estritas requeridas para os revestimentos de embalagem em contato com o alimento. Além disso, não existe um método confiável para prever se uma classe em particular de revestimentos passará por todas essas exigências estritas.

[5] Como um resultado de inúmeros experimentos e testes no campo, vários revestimentos encontraram uso como revestimentos protetores interiores para recipientes de bebidas ou de alimentos. Esses revestimentos incluem revestimentos à base de epóxi e revestimentos à base de cloreto de polivinila. Cada um desses tipos de revestimento, entretanto, tem deficiências. Por exemplo, a reciclagem de materiais contendo cloreto de polivinila ou polímeros de vinila relacionados contendo haleto pode ser problemática. Há, também, o desejo por alguns de reduzir ou eliminar determinados compostos epóxi usados para formular revestimentos epóxi em contato com alimento.

[6] Com relação às deficiências supracitadas, a indústria de revestimentos de embalagem procurou por revestimentos à base de sistemas aglutinantes alternativos como sistemas de resina de poliéster. Tem sido

problemático, entretanto, formular os revestimentos à base de poliéster que exibam o equilíbrio necessário de características de revestimento (por exemplo, flexibilidade, adesão, resistência à corrosão, estabilidade, resistência à gretadura, etc.). Por exemplo, tem havido implicações entre a resistência à corrosão e as propriedades de fabricação desses revestimentos. Os revestimentos à base de poliéster adequados para entrarem em contato com alimentos que exibiram tanto propriedades de fabricação satisfatórias quanto uma ausência de gretadura em placa envelhecida tenderam a ser muito macios e exibiram uma resistência à corrosão inadequada. Inversamente, os revestimentos à base de poliéster adequados para o contato com alimentos que exibiram uma resistência à corrosão satisfatória têm exibido tipicamente uma flexibilidade insatisfatória e uma gretadura inadequada na fabricação.

[7] Dessa forma, existe uma necessidade contínua por composições de revestimento aprimoradas.

SUMÁRIO

[8] Em um aspecto, a invenção apresenta um polímero adequado para uso em aplicações de revestimento. O polímero inclui uma cadeia principal, de preferência uma cadeia principal de poliéster, e um ou mais grupos pendentes de isocianato bloqueado ligados à cadeia principal. Um ou mais grupos pendentes ou terminais reativos a isocianato, de preferência, são ligados à cadeia principal, como um grupo amida, um grupo amino, um grupo carboxílico, um grupo hidroxila, um grupo fenol, um grupo tiol, um grupo uréia, ou uma combinação dos mesmos. Em uma modalidade presentemente preferencial, a cadeia principal do polímero é terminada com hidroxila. O polímero inclui, de preferência, pelo menos um grupo isocianato bloqueado "desbloqueável" (chamado deste ponto em diante no presente documento de "grupo isocianato desbloqueável"), através do qual o grupo isocianato bloqueado é desbloqueado sob condições de cura adequadas e está disponível para a reação com um grupo reativo a isocianato. O polímero pode,

opcionalmente, incluir uma ou mais ligações duplas carbono-carbono alifáticas, incluindo, por exemplo, um ou mais grupos bicíclicos insaturados.

[9] Em outro aspecto, a invenção fornece um método para a produção de um polímero adequado para uso, por exemplo, como um polímero formador de filme em aplicações de revestimento. Em uma modalidade, o método inclui fornecer reagentes que incluem (i) um poliisocianato parcialmente bloqueado, de preferência tendo uma média de cerca de 1,5 a cerca de 2,5 de grupos isocianato livres; e (ii) um oligômero ou polímero poliéster que tem grupos reativos a isocianato terminais, de preferência grupos hidroxila terminais. A razão entre os grupos isocianato livres em (i) e os grupos reativos a isocianato terminais em (ii) é, de preferência, menor que 1:1. Os reagentes são reagidos para formar um polímero poliéster que tem pelo menos um grupo isocianato bloqueado pendente que é, de preferência, desbloqueável sob condições de cura de filme adequadas.

[10] Em outro aspecto, a invenção fornece uma composição de revestimento que inclui um polímero aqui descrito. A composição de revestimento pode ser usada em uma variedade de aplicações, incluindo como uma embalagem, um revestimento como um revestimento de embalagem de contato com o alimento. A composição de revestimento inclui um polímero da invenção, tipicamente um polímero poliéster ou poliéster-carbamato, em combinação com um reticulante opcional e/ou carreador líquido opcional. Em uma modalidade, a composição de revestimento inclui (i) um polímero da invenção que tem uma cadeia principal de poliéster com grupos funcionais reativos a isocianato terminais ou pendentes e um grupo isocianato desbloqueável pendente fixado à cadeia principal, (ii) um reticulante, de preferência um reticulante fenólico e, com mais preferência, um reticulante fenólico do tipo resólico, e (iii) um carreador líquido.

[11] Em ainda um outro aspecto, a invenção apresenta um método

de formação de uma composição de revestimento aqui descrito.

[12] Em ainda um outro aspecto, a invenção apresenta um artigo revestido, como por exemplo, um recipiente de bebidas ou de alimentos ou uma porção do mesmo tendo uma composição de revestimento da invenção aderida em pelo menos uma porção de uma superfície da mesma. A composição de revestimento pode estar presente sobre o artigo revestido como um sistema de revestimento de monocamada ou pode constituir uma ou mais camadas de um sistema de revestimento multicamada.

[13] O sumário da invenção acima não se destina a descrever cada uma das modalidades apresentadas ou toda implementação da invenção. A descrição a seguir exemplifica mais particularmente modalidades ilustrativas. Em muitos lugares ao longo do pedido, é fornecida uma orientação através de listas de exemplos, em que os exemplos podem ser usados em várias combinações. Em cada instância, a lista mencionada serve apenas como um grupo representativo e não deve ser interpretada como uma lista exclusiva.

[14] Os detalhes de uma ou mais modalidades da invenção são demonstrados na descrição abaixo. Outras características, objetos e vantagens da invenção ficarão evidentes a partir da descrição e das reivindicações.

DEFINIÇÕES SELECIONADAS

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

[16] Um grupo que pode ser igual ou diferente é chamado de "independentemente" algo. Uma substituição é antecipada nos grupos orgânico dos compostos da invenção. Como uma forma de simplificar a discussão e a menção de determinada terminologia usada ao longo deste pedido, os termos "grupo" e "porção" são usados para fazer distinção entre as espécies químicas que permitem substituição ou que podem ser substituídas e as que não permitem ou que não podem ser substituídas. Desta forma, quando o termo "grupo" é usado para descrever um substituinte químico, o material

químico descrito inclui o grupo não-substituído e o grupo com átomos de O, N, Si, ou S, por exemplo, na cadeia (tal como em um grupo alcóxi) assim como grupos carbonila ou outra substituição convencional. Quando o termo "porção" é usado para descrever um composto químico ou substituinte, apenas um material químico não-substituído deve estar incluído. Por exemplo, a frase "grupo alquila" se destina a incluir não apenas substituintes de hidrocarboneto de alquila de cadeia saturada aberta pura, como metil, etil, propil, t-butil, e similares, mas também substituintes de alquila contendo substituintes adicionais conhecidos na técnica, como hidróxi, alcóxi, alkilsulfonil, átomos de halogênio, ciano, nitro, amino, carboxila, etc. Dessa forma, "grupo alquila" inclui grupos éter, haloalquilas, nitroalquilas, carbóxi alquilas, hidróxi alquilas, sulfoalquilas, etc. Por outro lado, a frase "porção alquila" se limita à inclusão apenas de substituintes de hidrocarboneto de alquila de cadeia saturada aberta pura, como metil, etil, propil, t-butil, e similares.

[17] O termo "substancialmente livre" de um composto móvel em particular significa que as composições da presente invenção contêm menos de 100 partes por milhão (ppm) do composto móvel mencionado.

[18] O termo "essencialmente livre" de um composto móvel em particular significa que as composições da presente invenção contêm menos de 10 ppm do composto móvel mencionado.

[19] O termo "essencial e completamente livre" de um composto móvel em particular significa que as composições da presente invenção contêm menos de 1 ppm do composto móvel mencionado.

[20] O termo "completamente livre" de um composto móvel em particular significa que as composições da presente invenção contêm menos de 20 partes por bilhão (ppb) do composto móvel mencionado.

[21] Se as frases supracitadas forem usadas sem o termo "móvel" (por exemplo, "substancialmente livre do composto XYZ") então as

composições da presente invenção irão conter uma quantidade menor que a supracitada do composto sendo o composto móvel no revestimento ou ligado a um constituinte do revestimento.

[22] O termo "móvel" significa que o composto pode ser extraído do revestimento curado quando um revestimento (tipicamente $\sim 1 \text{ mg/cm}^2$ ($6,5 \text{ mg/in}^2$) de espessura) for exposto a um meio de teste para algum conjunto definido de condições, dependendo da finalidade. Um exemplo dessas condições de teste é a exposição do revestimento curado a acetonitrila grau HPLC durante 24 horas a 25°C .

[23] O termo "reticulante" se refere a uma molécula capaz de formar uma ligação covalente entre polímeros ou entre duas regiões diferentes do mesmo polímero.

[24] O termo "auto-reticulável", quando usado no contexto de um polímero auto-reticulável, se refere à capacidade de um polímero de entrar em uma reação de reticulação com ele mesmo e/ou com outra molécula do polímero na ausência de um reticulante externo, para formar uma ligação covalente entre os mesmos. Tipicamente, essa reação de reticulação ocorre através da reação de grupos funcionais reativos complementares presentes no próprio polímero auto-reticulável ou em duas moléculas separadas do polímero auto-reticulável.

[25] O termo "dispersão" no contexto de um polímero dispersável refere-se à mistura de um polímero dispersável e um carreador. O termo "dispersão" se destina a incluir o termo "solução".

[26] O termo "organosol" refere-se a uma dispersão de partículas termoplásticas (por exemplo, partículas de cloreto de polivinila) em um carreador líquido que inclui um solvente orgânico ou uma combinação de um solvente orgânico e um plastificante.

[27] O termo "sobre", quando usado no contexto de um revestimento aplicado sobre uma superfície ou substrato, inclui os

revestimentos aplicados diretamente ou indiretamente à superfície ou substrato. Desta forma, por exemplo, um revestimento aplicado a uma camada iniciadora que cobre um substrato constitui um revestimento aplicado sobre o substrato.

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

[29] O termo "alifático", quando usado no contexto de uma ligação dupla carbono-carbono inclui ambas as ligações duplas alifáticas lineares carbono-carbono e ligações duplas cicloalifáticas carbono-carbono, mas exclui ligações duplas carbono-carbono de anéis aromáticos.

[30] O termo "insaturação", quando usado no contexto de um composto, refere-se a um composto que inclui pelo menos uma dupla carbono-carbono não-aromática (isto é, alifática).

[31] O termo "compreende" e as variações do mesmo não têm um significado limitador quando aparecem na descrição e nas reivindicações.

[32] Os termos "preferencial" e "de preferência" referem-se a modalidades da invenção que podem fornecer determinados benefícios, sob determinadas circunstâncias. Entretanto, outras modalidades podem também 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.

[33] Para uso na presente invenção, "um", "uma", "o", "a", "ao menos um", "ao menos uma", "um ou mais" e "uma ou mais" são usados de maneira intercambiável. Desta forma, 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.

[34] 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 subfaixas 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

[35] A presente invenção apresenta um polímero, bem como uma composição de revestimento endurecível incluindo o polímero. O polímero da invenção é útil como um polímero formador de filme (ou ligante) em uma composição de revestimento. Para fins de conveniência, o polímero da invenção é chamado deste ponto em diante no presente documento de "polímero ligante". Embora determinadas modalidades preferenciais do polímero da invenção sejam adequadas ao uso como um ligante de uma composição de revestimento, esse uso não se destina a limitar o uso do polímero de nenhuma maneira, por isso está de dentro do escopo da invenção o uso do polímero para outros fins.

[36] O polímero ligante da invenção é útil em uma variedade de composições de revestimento. Em um aspecto, a invenção apresenta uma composição de revestimento que inclui o polímero ligante e um reticulante opcional. A composição de revestimento da invenção incluirá tipicamente um carreador líquido como um carreador à base de solvente, um carreador à base de água, ou um carreador líquido que inclui tanto a água quanto um solvente orgânico. Embora os sistemas de revestimento por líquido sejam presentemente preferenciais, está de acordo com o escopo da invenção aplicar uma composição incluindo o polímero ligante, ou o próprio polímero ligante em um substrato através dos métodos de revestimento que não usam um sistema de carreador líquido. Por exemplo, técnicas como revestimento por pó, revestimento de extrusão, e/ou laminação podem ser usadas na aplicação de composições de revestimento da invenção em um substrato.

[37] O polímero ligante da invenção pode incluir uma cadeia

principal de qualquer configuração estrutural adequada. A cadeia principal pode ter diferentes configurações estruturais dependendo de uma variedade de fatores como os materiais usados para formar a cadeia principal, custo, e a finalidade desejada para o polímero. Em modalidades preferenciais, o polímero ligante inclui uma cadeia principal de poliéster que pode, opcionalmente, incluir uma ou mais de outras ligações de cadeia principal (ou grupos), como por exemplo, ligações de amida, ligações de carbamato, ligações de éster de carbonato, ligações de uréia, ou uma combinação dos mesmos. Exceto onde especificado em contrário na presente invenção, o termo "cadeia principal de poliéster" refere-se a ambas as cadeias principais de polímero que são exclusivamente poliéster da natureza bem como cadeias principais de polímero que incluem um ou mais segmentos de poliéster (tipicamente uma pluralidade desses segmentos) e um ou mais de outros segmentos. Em uma modalidade presentemente preferencial, a cadeia principal de poliéster é uma cadeia principal de poliéster carbamato que inclui uma pluralidade de ligações tanto de éster quanto de carbamato.

[38] A cadeia principal de poliéster inclui, de preferência, pelo menos um oligômero de poliéster ou segmento de polímero e, com mais preferência, uma pluralidade desses segmentos. Os segmentos de poliéster podem ser fixados em pelo menos uma extremidade a uma outra porção da cadeia principal através de uma ligação de condensação como uma ligação de amida, éster, carbamato, carbonato ou uréia. Mais tipicamente, os segmentos de poliéster são fixados em uma ou ambas as extremidades a outra porção da cadeia principal por meio de uma ligação de carbamato. Em uma tal modalidade, um segmento de poliéster é fixado em pelo menos uma extremidade a um outro segmento da cadeia principal fornecida por um composto de poliisocianato (por exemplo, um composto de poliisocianato parcialmente bloqueado).

[39] Caso seja desejado, os segmentos de poliéster podem incluir

ligações de polímero, cadeias laterais, e grupos finais não relacionados a componentes simples de ácido policarboxílico e poliol. Em algumas modalidades, os compostos alquínicos ou ácidos graxos podem ser úteis para formar os segmentos de poliéster e/ou o polímero ligante.

[40] Os segmentos de cadeia principal de poliéster adequados podem ser formados *in situ* durante a produção do polímero ligante ou podem ser fornecidos por um oligômero ou polímero de poliéster pré-formado (deste ponto em diante no presente documento chamado de um "intermediário de poliéster"). Em determinadas modalidades preferenciais, pelo menos parte do intermediário de poliéster inclui pelo menos um, e com mais preferência dois grupos funcionais reativos a isocianato, que são, com mais preferência, grupos finais terminais. Exemplos de grupos funcionais reativos a isocianato incluem amida, amino, carboxílico, hidroxila, fenol, tiol, uréia, ou uma combinação dos mesmos. Os grupos hidroxila são preferencialmente grupos reativos a isocianato, com grupos hidroxila terminais sendo particularmente preferenciais. Os intermediários de poliéster preferenciais têm um número de hidroxila de cerca de 15 a cerca de 200, com mais preferência, de cerca de 25 a cerca de 150, e com mais preferência ainda, de cerca de 35 a cerca de 115. Em uma modalidade presentemente preferencial, um intermediário de poliéster hidróxi-funcional pré-formado é usado.

[41] Em algumas modalidades, o polímero ligante inclui um ou mais grupos funcionais terminais e/ou pendentes reativos a isocianato. Os grupos hidroxila são preferenciais, sendo que os grupos hidroxila terminais são particularmente preferenciais. Dessa forma, em uma modalidade presentemente preferencial, a cadeia principal do polímero ligante é terminada com hidroxila. Os grupos reativos a isocianato podem ser incorporados ao polímero ligante com o uso de qualquer técnica ou materiais adequados. Por exemplo, em algumas modalidades, um excesso de intermediário de poliéster terminado com grupos reativos a isocianato pode ser usado para formar o

polímero ligante. Em outras modalidades, o polímero ligante pode ser modificado (por exemplo, após a formação) para incluir um ou mais grupos funcionais reativos a isocianato.

[42] O polímero ligante inclui, de preferência, pelo menos um grupo isocianato bloqueado, com mais preferência, pelo menos um grupo isocianato bloqueado "desbloqueável" (deste ponto em diante no presente documento chamado de "grupo isocianato desbloqueável"). Um exemplo de um grupo isocianato desbloqueável é um grupo isocianato bloqueado em que o grupo de bloqueio, sob condições de cura de filme adequadas, pode se (i) desassociar para liberar um grupo isocianato (ou desbloqueado) livre ou (ii) ser deslocado ou substituído por outro grupo ou componente. O grupo isocianato desbloqueável é, de preferência, capaz de se desbloquear sob condições de cura de filme adequadas de modo que uma ligação covalente possa ser formada durante a cura por meio da reação do grupo isocianato desbloqueável com outro grupo (por exemplo, um grupo reativo a isocianato como um grupo hidroxila) do próprio polímero ligante, outro polímero ligante, um reticulante opcional, ou outro composto opcional. De preferência, pelo menos uma porção substancial, e com mais preferência, uma maior parte dos grupos isocianato desbloqueáveis é capaz de se desbloquear durante a exposição a condições de cura de filme adequadas. Por exemplo, uma porção substancial (com mais preferência, pelo menos uma maioria) dos grupos isocianato desbloqueáveis, de preferência, é desbloqueada quando um substrato metálico plano revestido com uma composição de revestimento contendo o polímero ligante é (a) aquecido em um forno a 190°C por cerca de 20 minutos ou (b) aquecido em um forno a 250°C durante cerca de 10 segundos. Os grupos isocianato desbloqueáveis preferenciais não são desbloqueados de maneira apreciável à temperatura ambiente, com mais preferência, não são desbloqueados de maneira apreciável a uma temperatura de menos que cerca de 50°C e, com mais preferência ainda, não são

desbloqueados de maneira apreciável a uma temperatura de menos que cerca de 100°C.

[43] Conforme anteriormente discutido, a cadeia principal do polímero ligante inclui, de preferência, pelo menos um grupo hidroxila terminal, e com mais preferência, dois grupos hidroxila terminais. O polímero ligante tem, de preferência, um número de hidroxila de pelo menos cerca de 5, com mais preferência, de pelo menos cerca de 10 e, com mais preferência ainda, de pelo menos cerca de 15. De preferência, o polímero ligante tem um número de hidroxila menor que cerca de 200, com mais preferência, menor que cerca de 150, e com mais preferência ainda, menor que cerca de 100. Os números de hidroxila são tipicamente expressos como miligramas de hidróxido de potássio (KOH) equivalentes à quantidade de hidroxila de 1 grama da substância contendo hidroxila. Os métodos para determinar o número de hidroxilas são bem conhecidos na técnica. Consulte, por exemplo, o documento da ASTM D 1957 – 86 (reaprovado em 2001) intitulado "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.

[44] O polímero ligante pode ser um polímero auto-reticulável que inclui pelo menos dois grupos funcionais reativos complementares, de preferência pelo menos um dos quais é um grupo isocianato desbloqueável. Por exemplo, em uma modalidade presentemente preferencial, o polímero ligante inclui (i) pelo menos um grupo isocianato desbloqueável e (ii) pelo menos um, e com mais preferência dois ou pelo menos dois grupos funcionais terminais e/ou pendentos reativos a isocianato.

[45] Os polímeros ligantes preferenciais auto-reticulável têm uma razão de equivalência dos grupos isocianato desbloqueáveis em relação aos grupos reativos a isocianato de cerca de 0,1:1 a cerca de 10:1, com mais preferência, de cerca de 0,2:1 a cerca de 5:1, e com mais preferência ainda, de

cerca de 0,5:1 a cerca de 2:1. Em uma tal modalidade, o polímero ligante tem uma razão de equivalência dos grupos isocianato desbloqueáveis em relação aos grupos hidroxila terminais de cerca de 0,1:1 a cerca de 10:1, com mais preferência, de cerca de 0,2:1 a cerca de 5:1, e com mais preferência ainda, cerca de 0,5:1 a cerca de 2:1.

[46] O peso molecular do polímero ligante pode variar dependendo da escolha do material e da finalidade desejada. Em modalidades preferenciais, o polímero ligante tem um peso molecular numérico médio (M_n) de pelo menos cerca de 1.000, com mais preferência, de pelo menos cerca de 1.500 e, com mais preferência ainda, de pelo menos cerca de 3.000. De preferência, o M_n do polímero ligante 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.

[47] Em modalidades presentemente preferenciais, o polímero ligante é um produto de reação de um composto de poliisocianato parcialmente bloqueado e um intermediário de poliéster que tem grupos funcionais reativos a isocianato terminais. A razão de equivalência de grupos isocianato livres no composto de poliisocianato parcialmente bloqueado em relação aos grupos reativos a isocianato no intermediário de poliéster é, de preferência, menor que 1:1, com mais preferência, de cerca de 0,25:1 a cerca de 0,9:1, e com mais preferência ainda, de cerca de 0,5:1 a cerca de 0,8:1. Dessa forma, em algumas modalidades, como onde um composto de poliisocianato parcialmente bloqueado e um intermediário de poliéster terminado com hidroxila são usados, a razão de equivalência dos grupos isocianato livres no composto de poliisocianato parcialmente bloqueado em relação aos grupos hidroxila no poliéster terminado com hidroxila é, de preferência, menor que 1:1, com mais preferência, de cerca de 0,25:1 a cerca de 0,9:1, e com mais preferência ainda, de cerca de 0,5:1 a cerca de 0,8:1.

[48] O peso molecular do intermediário de poliéster usado pode

variar amplamente, por exemplo, dependendo do peso molecular desejado do polímero ligante e/ou da quantidade de composto de poliisocianato a ser incorporada no polímero ligante. Por exemplo, para preparar um polímero ligante tendo um peso molecular desejado, duas moléculas de um intermediário de poliéster que tem um peso molecular de "X" poderiam ser usadas ou, alternativamente, quatro moléculas de um intermediário de poliéster tendo um peso molecular de metade de X poderiam ser usadas, e assim por diante. Em determinadas modalidades preferenciais, o intermediário de poliéster tem um peso molecular numérico médio (M_n) de preferencialmente cerca de 500 a cerca de 10,000, com mais preferência, de cerca de 750 a cerca de 7.000 e, com mais preferência ainda, de cerca de 1.000 a cerca de 5.000.

[49] Exemplos de ácidos policarboxílicos adequados para uso na formação de porções de poliéster do polímero ligante, ou precursores dos mesmos incluem ácidos dicarboxílicos e poliácidos que têm uma funcionalidade de ácido mais alta (por exemplo, ácidos tricarboxílicos, ácidos tetracarboxílicos, etc.), precursores ou derivados dessas substâncias (por exemplo, um derivado esterificável de um ácido policarboxílico, como um dimetil éster ou anidrido), ou misturas dos mesmos. Os diácidos são presentemente preferenciais. Os ácidos policarboxílicos adequados podem incluir, por exemplo, ácido maléico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido metiltetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido metilhexahidroftálico, ácido endometilenotetrahidroftálico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido tetrahidroftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, ácido tereftálico, ácido naftaleno dicarboxílico, ácido ciclohexano dicarboxílico, ácido glutárico, dímero de ácidos graxos, anidridos ou derivados desses itens e misturas dos mesmos. Caso seja desejado, adutos de compostos poliácido (por exemplo, triácidos, tetra-ácidos, etc.) e compostos monofuncionais podem ser usados.

Um exemplo de um tal aduto é o anidrido piromelítico pré-reagido com álcool benzílico.

[50] Exemplos de polióis adequados para uso na formação de porções de poliéster do polímero ligante, ou de precursores das mesmas incluem dióis, polióis tendo 3 ou mais grupos hidroxila (por exemplo, trióis, tetraóis, etc.), e combinações dos mesmo. Os dióis são presentemente preferenciais. Os polióis adequados podem incluir, por exemplo, etileno glicol, propileno glicol, 1,3-propanodiol, glicerol, dietileno glicol, dipropileno glicol, trietileno glicol, trimetilol propano, trimetiloletano, tripropileno glicol, neopentila 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. Caso seja desejado, os adutos de compostos de poliol (por exemplo, trióis, tetraóis, etc.) e compostos monofuncionais podem ser usados. Um exemplo de um tal aduto é o dipentaeritritol pré-reagido com ácido benzóico.

[51] Conforme discutido acima, o polímero ligante é, de preferência, um produto de reação de ingredientes incluindo um ou mais compostos de poliisocianato. Qualquer composto de poliisocianato adequado pode ser empregado, incluindo os compostos que têm dois ou mais, três ou mais, ou quatro ou mais grupos isocianato bloqueados e/ou livres. Em uma modalidade, o composto de poliisocianato é um "trímero" trifuncional, isto é, um produto de trimerização preparado a partir de uma média de três moléculas de diisocianato. Em outra modalidade, o composto de poliisocianato é um trímero preparado a partir de uma média de três moles de diisocianato (por exemplo, HMDI) reagidos com um mol de outro composto, como por exemplo, um triol (por exemplo, trimetilol propano). Os diisocianatos adequados para usar sozinhos, ou na formação de um trímero podem incluir isoforona diisocianato (isto é, 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetilciclohexano); 5-isocianato-1-(2-isocianatoet-1-ila)-1,3,3-

trimetilciclohexano; 5-isocianato-1-(3-isocianatoprop-1-ila)-1,3,3-trimetilciclohexano; 5-isocianato-(4-isocianatobut-1-ila)-1,3,3-trimetilciclohexano; 1-isocianato-2-(3-isocianatoprop-1-ila)ciclohexano; 1-isocianato-2-(3-isocianatoet-1-ila)ciclohexano; 1-isocianato-2-(4-isocianatobut-1-ila)ciclohexano; 1,2-diisocianatociclobutano; 1,3-diisocianatociclobutano; 1,2-diisocianatociclopentano; 1,3-diisocianatociclopentano; 1,2-diisocianatociclohexano; 1,3-diisocianatociclohexano; 1,4-diisocianatociclohexano; díciclohexilmetano 2,4'-diisocianato; trimetileno diisocianato; tetrametileno diisocianato; pentametileno diisocianato; hexametileno diisocianato; etiletileno diisocianato; trimetilhexano diisocianato; heptametileno diisocianato; 2-heptila-3,4-bis(9-isocianatononil)-1-pentila-ciclohexano; 1,2-, 1,4-, e 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano; 1,2-, 1,4-, e 1,3-bis(2-isocianatoet-1-ila)ciclohexano; 1,3-bis(3-isocianatoprop-1-ila)ciclohexano; 1,2-, 1,4- ou 1,3-bis(4-isocianatobuti-1-ila)ciclohexano; metano bis(4-isocianatociclohexil)-líquido; e derivados ou misturas dos mesmos. Os isocianatos alifáticos são presentemente preferenciais, com isoforona diisocianato ("IPDI") e hexametileno diisocianato ("HMDI") sendo particularmente preferenciais.

[52] De preferência, o composto de poliisocianato é um poliisocianato parcialmente bloqueado. Os poliisocianatos parcialmente bloqueados preferenciais contêm, em média, pelo menos cerca de 1,5, com mais preferência, pelo menos cerca de 1,8 e, com mais preferência ainda, pelo menos cerca de 2 grupos isocianato livres (ou não bloqueados) por molécula de poliisocianato parcialmente bloqueado. Os poliisocianatos parcialmente bloqueados contêm, de preferência, em média, menos que cerca de 3, com mais preferência, menos que cerca de 2,5 e, com mais preferência ainda, menos que cerca de 2,2 grupos isocianato livres por molécula de poliisocianato parcialmente bloqueado.

[53] Os poliisocianatos parcialmente bloqueados preferenciais

contêm, em média, pelo menos cerca de 0,5, com mais preferência, pelo menos cerca de 0,7 e, com mais preferência ainda, pelo menos cerca de 1 grupo isocianato bloqueado por molécula de poliisocianato parcialmente bloqueado. Os grupos isocianato bloqueados do poliisocianato pelo menos parcialmente bloqueado podem ser qualquer combinação adequada de grupos isocianato desbloqueáveis e/ou não-desbloqueáveis. Em modalidades preferenciais, pelo menos alguns dos grupos isocianato bloqueados são grupos isocianato desbloqueáveis, e com mais preferência, todos ou substancialmente todos os grupos isocianato bloqueados são desbloqueáveis.

[54] Os trímeros de isocianato parcialmente bloqueados são compostos de poliisocianato preferenciais para a produção de polímeros ligantes da invenção. Embora não se destine a ser limitado por qualquer teoria, acredita-se que o uso de um trímero de isocianato parcialmente bloqueado fornece um ou mais dos seguintes benefícios: (i) segurança aumentada para o pessoal que manuseia o trímero de isocianato em comparação com os diisocianatos, (ii) incorporação de sítios de reticulação adicionais ao polímero ligante, (iii) evitação de geleificação durante a produção do polímero ligante, e/ou (iv) redução dos custos de fabricação em razão do tempo reduzido de processamento na obtenção de um polímero poliéster tendo um alto peso molecular adequado. Além disso, em comparação, por exemplo, com os revestimentos curados com base em uma mistura de poliéster e isocianato bloqueado, a incorporação de trímeros de isocianato parcialmente bloqueados em um polímero ligante de poliéster pode resultar em extraíveis reduzidos.

[55] Em uma modalidade presentemente preferencial, o poliisocianato parcialmente bloqueado é um composto de trímero que tem dois isocianatos livres e um isocianato bloqueado.

[56] Exemplos de agentes adequados para o bloqueio de grupos isocianato incluem fenóis, como fenol, cresol, xilenol, etilfenol, t-butilfenol,

ácido hidróxi benzóico e ésteres desse ácido, ou 2,5-di-terc-butila-4-hidróxi tolueno; lactamas, como ϵ -caprolactama, δ -valerolactama, γ -butirolactama ou β -propiolactama; compostos metilênicos ativos, como malonato de dietila, dimetil malonato, acetoacetato de etila ou metila, ou acetilacetone; alcoóis, como etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, álcool n-amila, álcool t-amila, éter monometílico de etileno glicol, éter monoetílico de etileno glicol, éter monopropílico de etileno glicol, éter monobutílico de etileno glicol, éter monometílico de dietileno glicol, éter monoetílico de dietileno glicol, éter monometílico de propileno glicol, metóximetanol, ésteres glicólicos do ácido glicólico, ácido láctico, ésteres lácticos, metiloluréia, metilolmelamina, ou álcool diacetona; amidas, como acetoanilida, acetoanisidinamida, acrilamida, metacrilamida, acetamida, estearamida ou benzamida; imidas, como succinimida, ftalimida ou maleimida; aminas, como difenilamina, fenilnaftilamina, xilidina, N-fenilxilidina, carbazol, anilina, naftilamina, butilamina, dibutilamina, diisopropilamina ou butilfenilamina; imidazóis, como imidazol ou 2-etilimidazol; uréias, como uréia, tiouréia, etilenouréia, etilenotiouréia ou 1,3-difeniluréia; carbamatos, como fenila N-fenilcarbamato ou 2-oxazolidona; iminas, como etiloneimina; oximas, como oxima acetona, formaldoxima, acetaldoxima, acetoxima, metil etil cetoxima, diisobutyla cetoxima, diacetil monoxima, oxima benzofenona ou oximas cloroheptanona; sais de ácido sulfuroso, como bissulfito de sódio ou bissulfito de potássio; ésteres hidroxâmicos, como benzil metacrilohidroxamato (BMH) ou alil metacrilohidroxamato; pirazóis substituídos e triazóis; compostos contendo oxirano como glicidol; outros compostos contendo um ou mais grupos que são reativos com grupos isocianato e um ou mais grupos não ou menos reativos com grupos isocianato (por exemplo, acrilamida, amino-alcoóis, alcoóis ácidos, aminoácidos, compostos contendo oxirano como glicidol, etc.); ou misturas dos mesmos.

[57] Os agentes de bloqueio que reagem com grupos isocianato

para formar grupos isocianato desbloqueáveis são agentes de bloqueio preferenciais. Caso seja desejado, esses agentes de bloqueio "desbloqueáveis" podem ser usados em combinação com um ou mais agentes de bloqueio "não-desbloqueáveis". Os agentes de bloqueio presentemente preferenciais para a formação de grupos isocianato desbloqueáveis incluem ϵ -caprolactama, diisopropilamina (DIPA), metil etil cetoxima (MEKO), e misturas dos mesmos. Os agentes de bloqueio presentemente preferíveis para a formação de grupos isocianato não-desbloqueáveis incluem glicidol, acrilato de hidroxietil, e misturas dos mesmos.

[58] O polímero ligante pode ser formado com o uso de qualquer quantidade adequada de um ou mais oligômeros ou polímeros de poliéster e um ou mais compostos de poliisocianato parcialmente bloqueados. Em determinadas modalidades preferenciais, o polímero ligante inclui um ou mais oligômeros ou polímeros de poliéster em uma quantidade de cerca de 10 a cerca de 99 por cento, em peso ("% em peso"), com mais preferência de cerca de 25 a cerca de 95 % em peso, e, com mais preferência ainda, de cerca de 50 a cerca de 90 % em peso, com base no peso total não-volátil de reagentes usados para formar o polímero ligante. Em determinadas modalidades preferenciais, o polímero ligante inclui um ou mais compostos de poliisocianato, que são, de preferência, parcialmente bloqueados, em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 90 % em peso, com mais preferência, de cerca de 5 a cerca de 75 % em peso e, com mais preferência ainda, de cerca de 10 a cerca de 50 % em peso, com base no peso total não-volátil dos reagentes usados para formar o polímero ligante.

[59] Se a dispersabilidade de água do polímero ligante for desejada, uma quantidade adequada de grupos formadores de sal e/ou contendo sal pode estar incluída no polímero para facilitar a preparação de uma dispersão ou solução aquosa. 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 ligante em um carreador aquoso. Os grupos formadores de sal ácidos ou básicos podem ser introduzidos no polímero ligante por meio de qualquer método adequado.

[60] Em algumas modalidades, um polímero ligante dispersável em água é alcançado através da inclusão de um número suficiente de grupos ácidos (por exemplo, ácido carboxílico) e/ou anidrido no polímero. A título de exemplo, um polímero ligante dispersável em água é fornecido através da incorporação de um monômero ácido ou anidrido-funcional no polímero ligante para produzir um polímero ligante ácido ou anidrido-funcional, que pode ser, pelo menos parcialmente, neutralizado para dispersar o polímero ligante em um carreador aquoso. Qualquer método adequado pode ser usado para incorporar o monômero ácido ou anidrido-funcional no polímero ligante, incluindo, por exemplo, (i) produzir o polímero ligante a partir de reagentes incluindo o polímero ácido ou anidrido-funcional ou (ii) modificar um polímero ligante pré-formado para incluir o polímero ácido ou anidrido-funcional.

[61] Exemplos de materiais adequados para incorporação dos grupos anidrido e/ou ácido no polímero ligante incluem qualquer composto anidrido funcional como anidrido tetrahidroftálico, anidrido piromelítico, anidrido succínico, anidrido ftálico, anidrido maléico, anidrido trimelítico ("TMA"), e misturas dos mesmos. Em algumas modalidades, o TMA é reagido com um poliol que tem três ou mais grupos hidroxila, para produzir um aduto de anidrido poliol útil na produção do polímero dispersável em água. Em uma modalidade, o poliol é um polímero ou oligômero de poliéster terminado com hidroxila tendo um ou mais grupos hidroxila pendentes, que é reagido com um composto anidrido funcional como o TMA para produzir um poliéster terminado com hidroxila tendo funcionalidade carboxílica. As condições da reação são controladas, incluindo a temperatura, para evitar a

geleificação. 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.

[62] Em algumas modalidades, verifica-se que a dispersabilidade da água pode ser fornecida através do uso de monômeros etilenicamente insaturados ácido-funcionais (por exemplo, monômeros acrílicos) que foram enxertados sobre o poliéster para formar um copolímero de poliéster acrílico, através do qual um número adequado dos grupos ácido-funcionais é neutralizado com a base (como por exemplo, uma amina terciária) para produzir grupos de sal. Consulte, por exemplo, o pedido de patente U.S. n° 20050196629 para exemplos dessas técnicas.

[63] O anidrido trimelítico é um exemplo de um monômero anidrido-funcional preferencial. Em uma modalidade, o anidrido trimelítico é reagido com um intermediário de poliéster (de preferência, tendo três ou mais grupos hidroxila) para produzir um aduto de poliol poliéster ácido-funcional. O aduto de poliol poliéster ácido-funcional pode, então, ser reagido com um composto de poliisocianato parcialmente bloqueado para formar um polímero ligante dispersável em água da invenção.

[64] Em algumas modalidades, o polímero ligante pode incluir uma ou mais ligações duplas carbono-carbono alifáticas, com mais preferência, uma pluralidade dessas ligações duplas. Embora não se destine a ater-se a qualquer teoria, acredita-se que a presença de ligações duplas carbono-carbono no polímero ligante pode acentuar uma ou mais propriedades de revestimento (por exemplo, resistência à corrosão) e/ou permitir que um dado equilíbrio entre as propriedades de revestimento desejadas seja alcançado com uma quantidade menor dos grupos isocianato bloqueados.

[65] O valor de Iodo é uma medida útil do número de ligações duplas carbono-carbono alifáticas presentes em um polímero. Em algumas modalidades, o polímero ligante da invenção é um polímero insaturado que

tem um valor de Iodo de pelo menos cerca de 10, com mais preferência, pelo menos cerca de 20, com mais preferência ainda, pelo menos cerca de 35, e de maneira ótima, pelo menos cerca de 50. A faixa superior de valores de iodo adequados não é limitada, mas na maioria das modalidades, o valor de Iodo, tipicamente, não irá exceder aproximadamente 100 ou cerca de 120. Os valores de iodo supracitados correspondem ao número de gramas de iodo que irá reagir com as ligações duplas presentes em 100 gramas do material. Os valores de iodo podem ser determinados, por exemplo, com o uso do documento da ASTM D 5758-02 (reaprovado em 2006) intitulado "Standard Method for Determination of Iodine Values of Tall Oil Fatty Acids", e são expressos em termos de equivalentes molares de iodo por 100 gramas de resina.

[66] Em determinadas modalidades preferenciais, a uma ou mais ligações duplas carbono-carbono alifáticas são, de preferência, selecionadas de modo que sejam capazes de reagir com um reticulante fenólico do tipo resólico para formar uma ligação covalente (por exemplo, por meio de uma reação de adição, como uma reação de Diels-Alder). Os grupos insaturados preferenciais que têm uma ou mais ligações duplas carbono-carbono alifáticas incluem grupos orgânicos que têm uma ou mais ligações duplas carbono-carbono ativadas como os grupos bicíclicos insaturados, grupos alquenila conjugados (com mais preferência, altamente conjugadas) que podem ser substituídos ou não substituídos, ou combinações dos mesmos.

[67] Verifica-se que qualquer tipo ou tipos adequados de grupos bicíclicos insaturados podem ser incorporados no polímero ligante. Os grupos norborneno (isto é, grupos biciclo[2.2.1]hepteno presentes, por exemplo, em anidrido náutico) são presentemente grupos bicíclicos insaturados preferenciais.

[68] Em algumas modalidades, o polímero ligante inclui um ou mais grupos bicíclicos insaturados (por exemplo, ≥ 2 , ≥ 3 , ≥ 4 , ≥ 5 , ≥ 10 , etc.),

que podem ser grupos pendentes ou de cadeia principal, ou uma combinação dos mesmos. Os grupos bicíclicos insaturados podem ser incorporados no polímero ligante em qualquer momento adequado com o uso de quaisquer materiais e técnicas adequados.

[69] Por exemplo, um reagente incluindo um ou mais grupos bicíclicos insaturados pode ser usado como, por exemplo, ácido ou anidrido náutico, ácido ou anidrido tetrahidroftálico, anidrido ou ácido metil náutico, ácido ou anidrido carbônico, e misturas dos mesmos. Esses reagentes podem ser usados, por exemplo, na formação de um oligômero ou polímero de poliéster a partir dos quais o polímero ligante é formado. Esses reagentes podem, também, ser enxertados sobre o polímero ligante através de uma reação de grupos complementares no polímero ligante e o reagente (por exemplo, um grupo hidroxila no polímero ligante e um anidrido no reagente). Em algumas modalidades, o polímero ligante é formado a partir de pelo menos cerca de 3 % em peso, com mais preferência de pelo menos cerca de 5 % em peso e, com mais preferência ainda, de pelo menos cerca de 10 % em peso desses reagentes bicíclicos insaturados. A concentração superior desses reagentes não é especificamente limitada, mas em algumas modalidades o polímero ligante inclui menos que cerca de 30 % em peso desses reagentes bicíclicos insaturados.

[70] Alternativamente, um ou mais grupos bicíclicos insaturados podem ser formados *in situ* com o uso, por exemplo, de um mecanismo de reação Diels-Alder. Os materiais e métodos para a produção de um produto de reação Diels-Alder bicíclico insaturado são discutidos no documento WO 2008/124682. Alguns exemplos não-limitadores de outros reagentes Diels-Alder úteis podem incluir antraceno, ciclohexadieno, ciclopentadieno (incluindo, por exemplo, 1-alkila ciclopentadienos ou 2-alkil ciclopentadienos), dicitopentadieno, furano, tiofeno, e combinações dos mesmos. Por exemplo, em uma modalidade, um componente não-saturado

(por exemplo, anidrido maléico) é incorporado a um oligômero ou polímero usado na formação do polímero ligante (por exemplo, um oligômero ou polímero de poliéster) e o componente não-saturado é modificado por meio de uma reação Diels-Alder para incluir um grupo bicíclico insaturado antes ou após a incorporação ao oligômero ou polímero.

[71] Verifica-se que qualquer tipo ou tipos adequados de grupos bicíclicos insaturados podem ser incorporados no polímero ligante. Os grupos norborneno (isto é, biciclo[2.2.1]hepteno), presentemente, são grupos bicíclicos insaturados preferenciais.

[72] A invenção fornece adicionalmente composições de revestimento adequadas para o revestimento de uma variedade de substratos incluindo, por exemplo, as superfícies interior e exterior dos artigos de embalagem. As composições de revestimento preferenciais da invenção são particularmente adequadas para uso em recipientes metálicos de bebidas ou de alimentos, incluindo em superfícies interiores dos mesmos.

[73] Determinadas composições de revestimento da invenção são, de preferência, substancialmente livres, com mais preferência, essencialmente livres, com mais preferência ainda, essencial e completamente livres, e ótima e completamente livre de pelo menos um dentre, e com mais preferência, de ambos dentre:

(A) compostos de bisfenol móvel A (BPA) e éter glicidila aromático (por exemplo, éteres glicidila de bisfenol A (BADGE), éteres diglicidila de bisfenol F (BFDGE), e epóxi novalaca); ou

(B) compostos de BPA ligado e éter glicidila aromático (por exemplo, BADGE, BFDGE e epóxi novalaca).

[74] Em algumas modalidades, as composições de revestimentos da invenção são isentas (isto é, não contêm quaisquer quantidade mensuráveis) ou substancialmente isentas de um ou mais (isto é, dois, três, ou quatro) dos compostos abaixo C-F. (A definição previamente fornecida na seção

Definições Seleccionadas para a expressão "substancialmente livre" não se aplica no contexto dos seguintes compostos C-F.)

(C) compostos que contêm formaldeído extraíveis (por exemplo, reticulantes com base em formaldeído móveis);

(D) compostos que contêm formaldeído ligado;

(E) compostos que contêm oxirano (por exemplo, BADGE, BFDGE, epóxi novolaca, e óleos epoxidados); ou

(F) cloreto de polivinila ou polímeros de vinila relacionados contendo haleto.

[75] Em uma modalidade presentemente preferível, a invenção apresenta um revestimento que, quando adequadamente curado, contém menos que cerca de 200 partes por bilhão ("ppb"), com mais preferência menos que cerca de 100 ppb, com mais preferência ainda menos que cerca de 50 ppb, e otimamente menos que cerca de 10 ppb de compostos que contêm isocianato extraível. Um exemplo de pelo menos uma metodologia de teste útil para determinar a quantidade de compostos que contêm isocianato extraível presente em um revestimento é fornecido abaixo na seção de Métodos de Teste.

[76] Os polímero ligantes preferenciais são pelo menos substancialmente "livres de epóxi", com mais preferência, "livres de epóxi". O termo "livre de epóxi", quando usado na presente invenção, no contexto de um polímero, refere-se a um polímero que não inclui quaisquer "segmentos de cadeia principal 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 tem segmentos de cadeia principal que são o produto de reação de um bisfenol (por exemplo, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, 4,4'-di-hidróxi bisfenol, etc.) e uma halohidrina (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.

[77] As composições de revestimento da invenção podem incluir qualquer quantidade adequada de polímero ligante para produzir o resultado desejado. Em determinadas modalidades preferenciais, as composições de revestimento incluem pelo menos cerca de 15, com mais preferência, pelo menos cerca de 20 e, com mais preferência ainda, pelo menos cerca de 25 % em peso do polímero ligante, com base no peso total não-volátil da composição de revestimento. De preferência, as composições de revestimento incluem menos que cerca de 99, com mais preferência, menos que cerca de 95, e com mais preferência ainda, menos que cerca de 90 % em peso do polímero ligante, com base no peso total não-volátil das composições de revestimento.

[78] As composições de revestimento 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 revestimentos inclui menos que pelo menos 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.

[79] Em algumas modalidades, as composições de revestimento da invenção podem ser formuladas com o uso de um ou mais agentes de cura opcionais, incluindo, por exemplo, um ou mais reticulantes. A escolha de um

reticulante particular depende, tipicamente, do produto particular sendo formulado. Por exemplo, algumas composições de revestimento são altamente coloridas (por exemplo, revestimentos de cor dourada). Esses revestimentos podem, tipicamente, ser formulados com o uso de reticulantes que tendem a ter uma cor amarelada. Em contraste, revestimentos brancos são, em geral, formulados com o uso de reticulantes não-amarelantes, ou apenas uma pequena quantidade de um reticulante amarelante.

[80] Para as composições de revestimento da invenção que empregam uma modalidade auto-reticulável do polímero ligante, pode não ser necessário ou desejável incluir um agente de cura separado, como um reticulante. Por exemplo, se um revestimento for desejado que seja pelo menos substancialmente livre de compostos que contêm formaldeído móvel e/ou ligado, pode ser vantajoso alcançar a reticulação adequada através do uso de um polímero ligante auto-reticulável sozinho e/ou através do uso de uma quantidade adequada de reticulante que não contém formaldeído. Similarmente, se um revestimento reticulado de isocianato for desejado, a incorporação de grupos isocianato desbloqueáveis em um polímero ligante auto-reticulável da invenção pode proporcionar um revestimento curado que exibe uma migração reduzida (ou substancialmente nenhuma migração) de compostos de isocianato móveis em razão de os compostos de isocianato serem ligados ao polímero ligante.

[81] Quando presentes, a concentração de um ou mais reticulantes opcionais pode variar, dependendo do resultado desejado. Por exemplo, em algumas modalidades, a composição de revestimentos pode conter de cerca de 0,01 % a cerca de 30% em peso, com mais preferência de cerca de 0,5 % a cerca de 25% em peso, ou com mais preferência ainda de cerca de 3% em peso a cerca de 20% em peso de um ou mais reticulantes, em peso, de materiais não-voláteis na composição de revestimento.

[82] Os reticulantes adequados incluem reticulantes fenólicos (por

exemplo, fenoplásticos), reticulantes amino (por exemplo, aminoplastos), e combinações dos mesmos. Os reticulantes fenólicos são reticulantes preferenciais, com um reticulante fenólico do tipo resólico sendo particularmente preferencial. Embora qualquer reticulante adequado possa ser usado, reticulantes preferenciais são capazes de reagir com grupos isocianato e/ou grupos reativos a isocianato presentes no polímero ligante para formar uma ligação covalente com isso. Em uma determinada modalidade presentemente preferencial, um reticulante reativo a hidroxila está incluído na composição de revestimento.

[83] Exemplos de reticulantes fenólicos adequados (por exemplo, fenoplastos) incluem os produtos de reação de aldeídos com fenóis. O formaldeído e acetaldeído são aldeídos preferíveis. Exemplos de fenóis adequados que podem ser empregados incluem fenol, cresol, p-fenilfenol, p-terc-butilfenol, p-terc-amilfenol, ciclopentilfenol, ácido cresílico, BPA, e combinações dos mesmos. Exemplos de compostos fenólicos adequados comercialmente disponíveis incluem os produtos BAKELITE 6535LB, 6581 LB, e 6812LB (cada um disponível junto à Hexion Specialty Chemicals GmbH), o produto DUREZ 33162 (Durez Corporation, Addison, TX), os produtos PHENODUR PR 285 55/IB/B e PR 897 (cada um disponível junto à CYTEC Surface Specialties, Smyrna, GA), e os produtos SANTOLINK EP 560. Exemplos de reticulantes fenólicos do tipo resólicos adequados incluem o produto BAKELITE 6535LB, o produto DUREZ 33162, o produto VARCUM 6470, e combinações dos mesmos.

[84] Resinas reticulantes de amino (por exemplo, aminoplastos) são tipicamente o produto da condensação de aldeído (por exemplo, como formaldeído, acetaldeído, crotonaldeído e benzaldeído) com substâncias que contêm amino- ou grupo amido (por exemplo, uréia, melamina e benzoguanamina). Resinas reticulantes de amino adequadas incluem, por exemplo, resinas à base de benzoguanamina-formaldeído, resinas à base de

em melamina-formaldeído (por exemplo, hexametonimetil melamina), melamina-formaldeído etereficada, resinas à base de uréia-formaldeído, e misturas dos mesmos.

[85] Produtos da condensação de outras aminas e amidas podem, também, ser empregados como, por exemplo, condensados de aldeído de triazinas, diazinas, triazóis, guanadinas, guanaminas e melaminas substituídas por alquila- e arila. Alguns exemplos de tais compostos são N,N'-dimetil uréia, benzouréia, diciandimida, 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.

[86] As amino resinas de reticulação adequadas comercialmente disponíveis incluem, por exemplo, os produtos CYMEL 301, 303, 370, 373, 1131, 1125, e 5010 (todos disponíveis junto à Cytec Industries Inc., West Patterson, NJ, EUA); o produto MAPRENAL MF 980 (Cytec Industries Inc.); e o produto URAMEX BF 892 (disponível junto à DSM, Holanda).

[87] A composição de revestimento pode, também, incluir um catalisador opcional para aumentar a taxa de cura. Caso seja usado, um catalisador está, de preferência, presente em uma quantidade de cerca de 0,05 % em peso a cerca de 1 % em peso e, com mais preferência, de cerca de 0,1 % em peso a cerca de 0,5 % em peso de um material não-volátil. Exemplos de catalisadores adequados para uso na cura do um ou mais reticulantes opcionais podem incluir catalisadores ácidos como ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido dissulfônico dinonilnaftaleno (DNNSA), ácido dodecil benzeno dissulfônico (DDBSA), ácido p-tolueno sulfônico (p-TSA), ácido

dinonilnaftaleno dissulfônico (DNNDISA), ácido fenil fosfato (PAP), ácido alquil fosfato (AAP) e similares, e misturas dos mesmos. Exemplos de catalisadores adequados para uso na cura de polímero ligantes auto-reticuláveis da invenção incluem aminas terciárias, determinados compostos metálicos (por exemplo, estanho, bismuto, etc.), ou misturas dos mesmos.

[88] Caso seja desejado, as composições de revestimento da invenção podem, opcionalmente, incluir outros aditivos que não afetam de modo adverso a composição de revestimento ou um revestimento curado que resulta disso. Os aditivos opcionais, de preferência, são pelo menos substancialmente livres de BPA de ligação e/ou móvel e compostos de glicidil éter aromático (por exemplo, BADGE, BFDGE e compostos epóxi novolaca). Os aditivos adequados incluem, por exemplo, aqueles que otimizam a processabilidade ou fabricabilidade da composição, melhoram a estética da composição, ou otimizam uma característica ou propriedade funcional em particular da composição de revestimento ou da composição curada que resulta disso, como a adesão a um substrato. Os aditivos que podem estar incluídos são carreadores, emulsificantes, pigmentos, pós ou pasta metálicos, cargas, elementos de auxílio anti-migração, microbicidas, expansores, agentes de cura, lubrificantes, coalescentes, agentes umectantes, biocidas, plastificantes, agentes de reticulação, agentes anti-espumantes, corantes, ceras, anti-oxidantes, agentes anticorrosão, agentes para controle de fluxo, agentes tixotrópicos, dispersantes, promotores de adesão, estabilizantes UV, agentes sequestrantes, ou combinações dos mesmos. Cada ingrediente opcional pode ser incluído em uma quantidade suficiente para servir ao seu propósito previsto, mas, de preferência, não em uma quantidade que afete de maneira adversa uma composição de revestimento ou um revestimento curado resultante disso.

[89] Qualquer carreador adequado pode ser usado para preparar composições de revestimento da invenção. Carreadores adequados incluem

líquidos carreadores como solventes orgânicos, água, e misturas dos mesmos. Os solventes orgânicos adequados incluem hidrocarbonetos alifáticos (por exemplo, aguarrás mineral, querosene, nafta VM&P com alto ponto de inflamação, 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 de glicol (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, metóxi propil acetato e similares); e misturas dos mesmos. De preferência, o carreador(s) líquido(s) é selecionado para fornecer uma dispersão ou solução do polímero poliéster da invenção para uma formulação adicional.

[90] As composições de revestimento da invenção podem ser preparadas de acordo com métodos convencionais de várias maneiras. Por exemplo, as composições de revestimento podem ser preparadas pela mistura simples do polímero ligante, reticulante opcional e de quaisquer outro ingredientes opcionais, em qualquer ordem desejada, com agitação suficiente. A mistura resultante pode ser misturada até que todos os ingredientes da composição sejam misturados de forma substancialmente homogênea. Alternativamente, as composições de revestimento podem ser preparadas como uma solução ou dispersão líquida através da mistura de um líquido carreador opcional, do polímero ligante, do reticulante opcional, e de quaisquer outros ingredientes opcionais, em qualquer ordem desejada, com uma agitação suficiente. Uma quantidade adicional de líquido carreador pode ser adicionada às composições de revestimento para ajustar a quantidade de

material não-volátil na composição de revestimento para um nível desejado.

[91] Em algumas modalidades, a composição de revestimento da invenção é uma composição de revestimento com base em água. Em algumas dessas modalidades, de preferência, pelo menos cerca de 50 % em peso do sistema de carreador 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. Determinadas composições de revestimento da 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 alguma modalidade, cerca de 50 % em peso ou mais de água), com base no peso total da composição de revestimento.

[92] Os revestimentos curados da invenção, de preferência, se aderem bem ao metal (por exemplo, aço, aço livre de estanho (TFS), placa de estanho, placa de estanho eletrolítica (ETP), alumínio, etc.) e fornecem altos níveis de resistência à corrosão ou degradação que pode ser causada pela exposição prolongada, por exemplo, a produtos de bebida e alimentos. Os revestimentos podem ser aplicados a qualquer superfície adequada, incluindo superfícies internas de recipientes, superfícies externas de recipientes, extremidades de recipiente, e combinações dos mesmos.

[93] Os revestimentos curados da invenção são particularmente bem adequados como revestimentos aderentes para latas ou recipientes de metal, embora muitos outros tipos de artigos possam ser revestidos. Exemplos desses artigos incluem meios de fechamento (incluindo, por exemplo, superfícies internas de tampas de girar para recipientes de alimentos e bebidas); coroas internas; latas de duas ou três partes (incluindo, por exemplo, recipientes de alimentos e bebidas); latas extraídas rasas; latas extraídas profundas (incluindo, por exemplo, extração em múltiplos estágios e latas de alimentos extraídas); extremidades de lata (incluindo, por exemplo, extremidades de lata de abertura fácil ou extremidades de lata de bebidas e

cerveja); recipientes aerossol monobloco; artigos médicos de embalagem; e recipientes industriais em geral, latas, e extremidades de lata.

[94] Conforme anteriormente mencionado, as composições de revestimento preferenciais da invenção são particularmente adequadas para uso na formação do revestimento de contato com alimentos em superfícies de metal dos recipientes de bebidas ou de alimentos (por exemplo, superfícies interiores de latas de bebidas ou de alimentos). De preferência, os revestimentos curados são retortáveis quando empregados em aplicações de recipientes de bebidas ou de alimentos. Os revestimentos curados preferenciais são capazes de suportar condições de temperatura elevada associadas frequentemente a processos em retorta ou outros processos de esterilização ou conservação de alimentos ou bebidas. Os revestimentos curados particularmente preferenciais exibem uma resistência aprimorada a essas condições enquanto em contato com os produtos de bebida e alimentos que exibem uma ou mais propriedades químicas (ou corrosivas) agressivas sob essas condições. Exemplos desses produtos de bebida e alimentos agressivos podem incluir produtos à base de carne, produtos à base de leite, produtos à base de fruta, bebidas energéticas, e produtos ácidos ou acidificados.

[95] Verifica-se adicionalmente que a composição de revestimento da invenção tem utilidade fora de aplicações de revestimento de embalagem. Exemplos dessas aplicações podem incluir outras aplicações de revestimento como os revestimentos industriais.

[96] As composições de revestimento da invenção podem ser aplicadas em um único revestimento, ou sistema de mono revestimento, ou pode constituir uma ou mais camadas de um sistema de multi-revestimento. As composições de revestimento podem ser aplicadas, por exemplo, diretamente em um substrato ou a um ou mais revestimentos intermediários (por exemplo, revestimentos de adesão) aplicados ao substrato.

[97] Em algumas modalidades, a composição de revestimento da invenção pode ser aplicada como um mono revestimento diretamente a, por exemplo, uma superfície exterior ou interior (isto é, de contato com o alimento) de um recipiente metálico de bebidas ou de alimentos.

[98] Em algumas modalidades, a composição de revestimento pode compreender uma ou mais camadas de um sistema de multi-revestimento adequado ao uso como um revestimento de contato com alimento. Por exemplo, uma camada incluindo o polímero ligante da invenção pode ser aplicada como um revestimento de base (ou de adesão) com uma ou mais camadas aplicadas sobre a camada de adesão. Alguns exemplos desses sistemas multi-revestimento incluem (i) revestimentos que têm duas ou mais camadas da composição de revestimento da invenção e (ii) revestimentos que incluem um revestimento superior de organosol aplicado em um revestimento de adesão formado a partir da composição de revestimento da invenção.

[99] A composição de revestimento pode ser aplicada a um substrato com o uso de qualquer procedimento adequado como revestimento por aspersão, revestimento por cilindro, revestimento por bobina, revestimento por cortina, revestimento por imersão, revestimento por menisco, revestimento à face, revestimento da lâmina, revestimento a faca, revestimento por imersão, revestimento por fenda, revestimento por deslizamento, e similares, bem como outros tipos de revestimento pré-medido. Em uma modalidade em que o revestimento é usado para revestir folhas ou bobinas de metal, o revestimento pode ser aplicado através de revestimento por cilindro.

[100] A composição de revestimento pode ser aplicada a um substrato antes, ou após a transformação do substrato em um artigo. Em algumas modalidades, pelo menos uma porção de um substrato plano é revestida com uma camada da composição de revestimento da invenção, que é, então, curada antes do substrato plano ser transformado em um artigo.

[101] Após a aplicação da composição de revestimento sobre um substrato, a composição pode ser curada com o uso de uma variedade de processos, incluindo, por exemplo, assadura em forno por meio de métodos convencionais ou conveccionais, ou qualquer outro método que forneça uma temperatura elevada adequada para a cura do revestimento. O processo de cura pode ser realizado em etapas distintas ou combinadas. Por exemplo, os substratos podem ser secos em temperatura ambiente para deixar as composições de revestimento em um estado amplamente não-reticulado. Os substratos revestidos podem, então, ser aquecidos para curar totalmente as composições. Em determinadas instâncias, as composições de revestimento da invenção podem ser secas e curadas em uma etapa.

[102] O processo de cura pode ser realizado a qualquer temperatura adequada, incluindo, por exemplo, temperaturas na faixa de cerca de 177°C a cerca de 250°C. Se a bobina de metal for o substrato a ser revestido, a cura da composição de revestimento aplicada pode ser conduzida, por exemplo, submetendo o metal revestido a uma temperatura de cerca de 225°C a cerca de 250°C durante tipicamente cerca de 10 a 30 segundos.

[103] Para as modalidades do polímero ligante que empregam grupos isocianato desbloqueáveis, as condições de cura são, de preferência, adequadamente configuradas para alcançarem uma quantidade desejada de desbloqueamento e reticulação.

MÉTODOS DE TESTE

[104] Exceto onde indicado em contrário, os métodos de teste a seguir foram utilizados nos exemplos que seguem.

A. Método em Retorta

[105] Esse teste fornece uma indicação de uma capacidade de um revestimento suportar condições frequentemente associadas à esterilização ou conservação de alimentos ou bebidas. Para a presente avaliação, as amostras de substrato revestido (sob a forma, por exemplo, de painéis planos ETP ou

TFS) foram colocadas em um vaso e foram parcialmente imersas em uma substância de teste. Embora tenham sido imersas na substância de teste, as amostras de substrato revestido foram colocadas em uma autoclave e submetidas a um calor de 130°C e pressão de 101,3 kPa (1 atm) acima da pressão atmosférica por um período de tempo de 60 minutos. Logo após a retorta, as amostras de substrato revestido foram testadas quanto à adesão, resistência à mancha, e/ou resistência a manchas.

B. Teste de Adesão

[106] O teste de adesão foi realizado para avaliar se as composições de revestimento se aderem ao substrato revestido. O teste de adesão foi realizado de acordo com ASTM D 3359 – método de teste B, com o uso da fita SCOTCH 610, disponível junto à 3M Company de Saint Paul, Minnesota, E.U.A. A adesão é, em geral, classificada em uma escala de 0 a 10 em que uma classificação "10" não indica falha de adesão, uma classificação "9" indica que 90% do revestimento permanecem aderidos, uma classificação "8" indica que 80% do revestimento permanecem aderidos, e assim por diante. Um revestimento é considerado na presente invenção para satisfazer o teste de adesão caso exiba uma classificação de adesão de pelo menos 8.

C. Teste de resistência à mancha

[107] A resistência à mancha mede a capacidade de um revestimento resistir ao ataque de várias soluções. Tipicamente, a mancha é medida pela quantidade de água absorvida em um filme revestido. Quando o filme absorve a água, ele geralmente se torna turvo ou parece branco. De maneira geral, a mancha é medida visualmente com o uso de uma escala de 0 a 10 em que uma classificação "10" indica a ausência de mancha, uma classificação "8" indica branqueamento leve do filme, e uma classificação "5" indica o branqueamento do filme, e assim por diante. As classificações de mancha de 7 ou mais são tipicamente desejadas para revestimentos de embalagem comerciais e, de maneira ótima, 9

ou mais.

D. Teste de Resistência ao Solvente

[108] 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 no ASTM D 5402 – 93. O número de esfregações duplas (isto é, um movimento para trás e para frente) é relatado. De preferência, a resistência ao solvente MEK é de pelo menos 30 esfregações duplas.

E. Teste de flexão de cunha

[109] Este teste fornece uma indicação de um nível de flexibilidade de um revestimento e uma extensão de cura. Para a presente avaliação, as cunhas de teste foram formadas a partir de folhas de 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 através do dobramento (isto é, flexão) das folhas em redor de um mandril. Para essa finalidade, o mandril foi posicionado sobre as folhas revestidas para que ele fosse orientado paralelo a, e equidistante das bordas de 12 cm das folhas. As cunhas de teste resultantes tinham um diâmetro de cunha de 6 mm e um comprimento de 12 cm. Para avaliar as propriedades de dobramento da cunha dos revestimentos, as cunhas de teste foram posicionadas longitudinalmente em um bloco de metal de um equipamento para teste de dobramento da cunha e um peso de 2,4 kg foi deixado sobre as cunhas de teste a partir de uma altura de 60 cm.

[110] As cunhas de teste deformadas foram, então, imersas em uma solução de teste de sulfato de cobre (preparada pela combinação de 20 partes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 70 partes de água deionizada, e 10 partes de ácido clorídrico (36%)) por cerca de 2 minutos. O metal exposto foi examinado sob um microscópio e os milímetros da falha de revestimento ao longo do eixo de deformação das cunhas de teste foram medidos.

[111] Os resultados desse teste para revestimentos preparado de acordo com a presente invenção são apresentados na Tabela 5A, com os dados expressos como um percentual de flexão de cunha com o uso do seguinte cálculo:

$$100\% \times [(120 \text{ mm}) - (\text{mm de falha})]/(120 \text{ mm}).$$

[112] Um sistema de revestimento de mono-revestimento é considerado aqui para satisfazer o Teste de Flexão de Cunha se exibir um percentual de flexão de cunha de 70% ou mais, em que um sistema de revestimento de duplo revestimento é considerado aqui como satisfatório para o teste se exibir um percentual de flexão de cunha de 85% ou mais.

F. 4-Teste de força de tração de canto de caixa

[113] Esse teste fornece uma indicação de ambas a flexibilidade e adesão de um revestimento curado em um substrato. Tipicamente, um painel plano revestido é estampado em uma caixa de cinco lados (uma parede inferior, quatro paredes laterais e um topo aberto) com o uso de uma prensa equipada com uma ferramenta específica que apresenta 4 ângulos com diferentes raios de curvatura. Para os dados nos exemplos abaixo, um modelo de prensa KE2130A da COFMO PRESSES (93297 Tremblay – França) foi usado. A ferramenta permite a deformação de um painel metálico plano de 120x120 milímetros (mm) em uma caixa de 50x60x17 mm.

[114] Após a formação da caixa, cada um dos quatro cantos da caixa é visualmente inspecionado por rasgamento para que se avalie a aderência do revestimento. Se nenhum defeito visual for observado em um canto particular, o canto recebe uma nota "passa" De preferência, dois ou mais cantos passam o teste de força de tração de caixa de 4 cantos, e otimamente, três ou mais cantos.

G. A quantificação de compostos de Isocianato móveis

[115] Esse teste mede a quantidade de isocianato extraível presente em um revestimento de polímero curado. Os compostos de isocianato móveis são extraídos do revestimento curado com acetonitrila durante 24 horas à

temperatura ambiente. Um agente de derivação é adicionado para estabilizar os grupos isocianato livres simultaneamente a sua extração. A metodologia é descrita no seguinte artigo: M. Driffield E. L. Bradley e L. Castle, Journal of Chromatography A, 1141 (2007) 61 a 66.

H. Teste de resistência manchas

[116] A resistência a manchas é, em geral, medida visualmente com o uso de uma escala de 0 a 10, onde um valor nominal de "10" indica nenhum manchamento e um valor nominal de "0" indica uma mudança completa de cor no filme. As amostras de substrato revestido foram avaliadas para resistência a manchas conforme o seguinte:

- 10: não foi observada uma descoloração do revestimento
- 8-9: foi observada uma descoloração muito leve do revestimento
- 7: foi observada alguma descoloração do revestimento
- 6: foi observada uma descoloração apreciável do revestimento
- 2-5: foi observada uma forte descoloração do revestimento
- 0-1: foi observada uma descoloração muito forte do revestimento

[117] As avaliações de resistência à mancha de pelo menos 6 são tipicamente desejadas para revestimentos comercialmente viáveis e otimamente 8 ou mais. Um revestimento é considerado aqui como satisfazendo o Teste de Resistência a Manchas se exibir uma avaliação de mancha de pelo menos 6 quando testado conforme descrito acima.

I. Teste de porosidade

[118] Esse teste fornece uma indicação do nível de flexibilidade de um revestimento. Além disso, esse teste mede a capacidade de um revestimento de reter sua integridade à medida que se submete ao processo de formação necessário para produzir uma extremidade de lata para bebidas ou

alimentos. Em particular, esta é uma medição relacionada à presença ou ausência de fissuras ou fraturas na extremidade formada. Para ser adequada em aplicações de extremidade de lata para bebidas ou alimentos, um composição de revestimento, de preferência, deve exibir uma flexibilidade suficiente para acomodar o contorno extremo da porção de rebite da extremidade da lata de bebida ou alimento fácil de abrir.

[119] A extremidade, tipicamente, é colocada em um receptáculo preenchido com uma solução de eletrólito. O receptáculo é invertido para expor a superfície da extremidade à solução de eletrólito. A quantidade de corrente elétrica que passa através da extremidade é, então, medida. Se o revestimento permanecer intacto (sem fissuras ou fraturas) após a fabricação, uma corrente mínima passará através da extremidade.

[120] Para a presente avaliação, as 206 extremidades da lata com abertura padrão totalmente convertidas foram expostas durante um período de 4 segundos a uma solução eletrolítica que compreende 1% de NaCl, em peso, em água deionizada. As exposições ao metal foram medidas com o uso do equipamento Enamel Rater II da WACO, disponível junto à Wilkens-Anderson Company, Chicago, Illinois, E.U.A., com uma tensão de saída de 6,3 volts. A corrente elétrica medida em milliamperes é relatada. As continuidades da extremidade são tipicamente testadas inicialmente e, então, após as extremidades serem submetidas à pasteurização ou retorta.

[121] Um revestimento é considerado na presente invenção para satisfazer o teste de porosidade se ele passar uma corrente elétrica (após a formação da extremidade) menor que cerca de 10 milliamperes (mA) quando testado conforme descrito acima.

[122] Os revestimentos preferenciais da presente invenção antes da retorta ou pasteurização passam menos que cerca de 10 mA quando testados conforme descrito acima, com mais preferência, menos que cerca de 5, com mais preferência ainda, menos que cerca de 2, e de maneira ótima, menos que

cerca de 1 mA. Após a pasteurização ou retorta, os revestimentos preferenciais exibem continuidades menores que cerca de 20, com mais preferência, menores que cerca de 10, com mais preferência ainda, menores que cerca de 5, e com mais preferência ainda, menores que cerca de 2 mA.

EXEMPLOS

[123] A invenção é ilustrada pelos exemplos a seguir. Deve-se compreender que os exemplos, materiais, quantidades, e procedimentos particulares devem ser interpretados amplamente de acordo com o escopo e essência das invenções conforme aqui determinados. Exceto onde indicado em contrário, todas as partes e porcentagens são em peso e todos os pesos moleculares são peso molecular médio ponderal. A não ser que especificado de outra forma, todas as químicas usadas estão comercialmente disponíveis junto à, por exemplo, Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, EUA.

Exemplo 1: Preparação de Poliésteres terminados em hidroxila A-C

[124] Os poliésteres terminados com hidroxila A-C foram produzidos conforme descrito abaixo.

[125] Os ingredientes de cada um dos poliésteres A e B nas quantidades indicadas na Tabela 1 abaixo foram carregados em um vaso separado equipado com um agitador, condensador de refluxo, coluna recheada, termopar, e uma camisa de aquecimento. Cada mistura foi aquecida para um máximo de 250°C. Durante a reação, a água foi extraída por destilação até que um número ácido de 15 a 25 fosse alcançado. Cada poliéster foi, então, diluído com xileno para alcançar um teor não-volátil ("NVC") de cerca de 93%, em peso, para o poliéster A e 95%, em peso, para o poliéster B. As misturas foram submetidas à destilação azeotrópica até que um número ácido de 7 fosse alcançado para o poliéster A e 5 para o poliéster B. Após essa etapa, cada um dos poliésteres A e B foi, então, diluído com o solvente SOLVESSO 100 para alcançar um NVC de cerca de 70%, em peso.

[126] Os ingredientes do poliéster C nas quantidades indicadas na

Tabela 1 abaixo foram carregados em um vaso equipado com um agitador, condensador de refluxo, coluna recheada, termopar, e uma camisa de aquecimento. A mistura foi aquecida a um máximo de 215°C de uma maneira que uma temperatura do destilado no topo do condensador parcial não excedesse 102°C. Durante a reação, a água foi extraída por destilação até que um número ácido de 15 a 25 fosse alcançado. O poliéster foi, então, diluído com xileno para alcançar um NVC de 94%, em peso. A mistura foi submetida à destilação azeotrópica até que um número ácido de cerca de 7 e uma viscosidade de corte (75% em xileno) de aproximadamente 150 Poises a 25°C fossem alcançados. Após essa etapa, o poliéster foi, então, diluído com o solvente SOLVESSO 100 para alcançar um NVC de cerca de 70%, em peso. A viscosidade foi de 63 Poises a 25°C, o número ácido foi de 7,3, e o NVC de 69,4% (1 g, 60 mn, 130°C).

Tabela 1

Ingrediente	Quantidade (% em peso)		Quantidade (partes em peso)
	Poliéster A	Poliéster B	Poliéster C
Neopentilglicol		18,64	742,8
etileno glicol		2,96	
1,4-ciclohexanodimetanol	9,14	10,54	424
2-butil-2-etil-1,3-propanodiol	31,49		
Monoetileno glicol			119
Anidrido náutico			330
ácido sebáico	27,96		
ácido isoftálico		37,28	1272
RADIACID 960	31,41	30,58	517
Dímero de ácido graxo			
Catalisador organometálico	0,05	0,05	2
Metil éter de hidroquinona			2

Exemplo 2: Preparação de Poliisocianato A parcialmente bloqueado

[127] O composto de poliisocianato A parcialmente bloqueado foi produzido com o uso dos ingredientes mencionados na Tabela 2 abaixo. Os solventes "secos" na Tabela 2 foram misturados anteriormente com peneiras moleculares para evitar a presença de água.

[128] Os compostos de poliisocianato A parcialmente bloqueado foi

produzido primeiramente pela dissolução de tabletes de isocianato VESTANATE 1890/100 em xileno seco em um reator a 100°C. Após 1 hora de mistura, a caprolactama foi adicionada no reator. A dissolução completa do caprolactama foi observada após alguns minutos. O reator foi lentamente aquecido a 100°C. Seguindo a etapa de aquecimento, a % de NCO (isto é, o peso de grupos de isocianato dividido pelo peso da mistura no reator) da mistura foi determinado pela titulação e a reação foi parada quando a % de NCO teórica foi alcançada (isto é, nesse caso, o ponto teórico no qual um terço dos grupos de isocianato foram calculados para serem bloqueados e dois terços foram calculados para serem desbloqueados), o que levou menos de 2 horas. A mistura resultante foi, então, diluída com uma segunda carga de xileno para obter uma mistura que tem um NVC de 60%, em peso.

Tabela 2

Ingrediente	Quantidade (% em peso)
Poliisocianato com base em IPDI*	51,9
Caprolactama	8,1
Xileno seco	15
Carga de xileno seco 2	25

* VESTANATE 1890/100 produto disponível junto à DEGUSSA.

Exemplo 3: Produção de Polímeros de Poliéster-Carbamato

[129] Os polímeros de poliéster-carbamato A-C foram produzidos com o uso dos ingredientes mencionados na Tabela 3 abaixo.

[130] Cada um dos polímeros de poliéster-carbamato A e B foram produzidos da seguinte forma. Os respectivos poliésteres A e B foram carregados em um reator e aquecidos até 70°C. Então, a mistura de poliisocianato parcialmente bloqueado A foi adicionada ao reator ao longo de 20 minutos com o uso de um funil de adição, que foi lavado com o solvente SOLVESSO 100 após a conclusão da adição. A reação foi continuada até que a mistura exibiu uma viscosidade estável, que levou aproximadamente 4 a 6 horas. A mistura foi, então, diluída com o solvente DOWANOL PMA para o polímero de poliéster-carbamato A e butanol para o polímero poliéster-carbamato B.

[131] O polímero de poliéster-carbamato C foi produzido da seguinte forma. O poliéster C foi carregado em um reator e aquecido até 100°C. Então, a mistura de poliisocianato parcialmente bloqueado A foi adicionada ao reator ao longo de 10 minutos com o uso de um funil de adição, que foi imediatamente purgado com o solvente SOLVESSO 100. A temperatura foi mantida em torno de 100°C e a reação foi continuada até que a mistura exibiu uma viscosidade estável e o teor de NCO foi menor que 0,01% (expresso em peso dos grupos NCO). Então, o butanol foi adicionado e a mistura foi homogeneizada a 80°C por 30 minutos. Finalmente, o solvente SOLVESSO 100 adicional foi adicionado a 80°C. A viscosidade foi de aproximadamente 28 Poises a 25°C, e NCO não foi detectado por titulação, e o NVC foi de 55,7% (1 g, 60 min, 130°C).

Tabela 3

Ingrediente (em % em peso)	Polímero de poliéster-carbamato		
	A	B	C
Poliéster A	66,3		
Poliéster B		58,4	
Poliéster C			63,7
Poliisocianato A parcialmente bloqueado	14,3	23,5	17,3
Solvente SOLVESSO 100	4,0	2,7	3,56
Solvente DOWANOL PMA		15,4	
Butanol	15,4		7,06
Solvente SOLVESSO 100			8,33

Exemplo 4: Composição de revestimento

[132] Uma composição de revestimento que incluiu o polímero de poliéster-carbamato A do exemplo 3 foi preparada. A composição de revestimento foi preparada com o uso dos ingredientes mencionados abaixo na Tabela 4. O ingrediente 1 foi colocado em um vaso limpo. Os ingredientes de 2 a 4 foram adicionados lentamente à mistura sob agitação moderada. Uma vez que a adição foi concluída, uma pré-mistura dos ingredientes 5 e 6 foi lentamente adicionada ao vaso. O ingrediente 7 foi, então, adicionado e a agitação foi mantida. A viscosidade final e os sólidos da composição de revestimento foram ajustados com o ingrediente 8.

Tabela 4

Ingrediente		Quantidade (% em peso)
1	Poliéster-carbamato A do ex.3	64,50
2	Reticulante fenólico do tipo resólico	8,58
3	Reticulante fenólico do tipo resólico	7,41
4	Reticulante fenólico do tipo resólico	3,83
5	Catalisador ácido CYCAT 600	0,26
6	Butanol	1,03
7	Cera Lubrificante K39	1,29
8	Butil glicol	13,1
	TOTAL:	100

Exemplo 5: Revestimento de contato com alimentos de mono-revestimento

[133] A composição de revestimento do exemplo 4 foi aplicada como um sistema de revestimento de mono-revestimento em ambos os substratos ETP e TFS com o uso de um dispositivo de aplicação de revestimento por barra nº12. Os substratos revestidos foram curados por 12 minutos em um forno a 200°C para obter revestimentos curados que tivessem um peso de filme seco de cerca de 7 gramas por metro quadrado (g/m²). As amostras revestidas foram submetidas a vários testes para avaliar as propriedades do revestimento. Os resultados desses testes são indicados abaixo nas Tabelas 5A e 5B.

Tabela 5A: Vários Resultados de Teste da Propriedade de Revestimento para o Mono-Revestimento do Exemplo 5

Propriedades de revestimento	Revestimento de mono-revestimento curado do Exemplo 5	
	No substrato ETP ¹	No substrato TFS
Número de esfregaduras duplas de MEK	>50	>50
adesão	100% OK	100% OK
Teor de dureza ²	1000	1200
Coeficiente estático de atrito ³	0,05-0,06	0,05-0,06
Flexão de cunha	87,5%	
Gretadura ⁴	sem evidência	
Fabricação de extremidade (sem não pós-lubrificante)	OK	OK
Porosidade (média em milliamperes para 6 extremidades de lata)	8,3 mA	13,4 mA
Migração global ⁵ (mg/dm ²)	4,4	

1 O substrato ETP era um ETP 2,8 / 2,8 (isto é, as folhas de ETP tendo um peso de estanho em cada lado da folha de 2,8 g/m²).

2 O teor de dureza do revestimento foi testado com o uso de um aparelho de teste BykOdur. O princípio do teste é para determinar a força necessária para esfregar o filme de laca com o uso de um prego metálico sobre o qual uma mola aplica uma dada pressão. O prego é arrastado ao longo do filme, e a pressão exercida sobre o mesmo é relatada.

3 O coeficiente estático de atrito foi determinado com o uso de um aparelho para a realização de testes Altek.

4 A gretadura do revestimento foi determinada por meio de uma avaliação visual. O filme foi examinado quanto a qualquer sinal de microrrachadura, com uma atenção em particular às áreas formadas / sob tensão.

5 A migração global foi determinada de acordo com os regulamentos europeus e da FDA a serem cumpridos relacionados ao contato com alimentos.

Tabela 5B: Resultados do teste em retorta para o Sistema de Mono-revestimento do Exemplo 5

Material de teste em retorta	Manchamento		Microempolamento ³		Adesão		Porosidade (mA)	
	ETP	TFS	ETP	TFS	ETP	TFS	ETP	TFS
Material "O"	10	10			10	10	4	16,4
Material "R"	10	10			10	10	7,2	2,1
Material "S"	9	8	9/7	7/4	10	10	23,2	>50
Ácido acético (3%) + NaCl (2%) ²	10		10/10	5/3	10		22	>50
Ácido láctico (1%) ²	10		10/9	7/5	10		16,4	
NaCl (2%) ²	10	10			10	10	5,8	6,3

1 O substrato ETP era um ETP de 2,8 / 2,8.

2 Cada uma dessas soluções estimulantes foi preparada com o uso de água deionizada.

3 Uma avaliação visual foi usada para determinar se microempolamentos estavam presentes nos filmes. Os resultados foram ordenados de 0 = muito insuficiente, a 10 = excelente (ou isento de defeitos). O formato X/Y dos dados corresponde, respectivamente, às áreas formadas/planas do filme.

[134] Conforme ilustrado nos dados da Tabela 5B acima, os revestimentos curados exibiram propriedades de resistência à corrosão satisfatórias quando verificados com uma ampla variedade de simuladores alimentares. Na Tabela 5B, o material "O" é uma solução simulante para simular as propriedades oxidantes dos produtos de alimentos embalados que contêm elementos traço de materiais que aceleram a corrosão através de seu efeito catalítico ou despolarizante. O material "R" é uma solução simulante para simular as propriedades corrosivas dos produtos de redução, como por

exemplo, frutas ácidas (por exemplo, suco de toronja e suco de tomate) e grãos verdes. O material "S" é uma solução simulante para simular as propriedades corrosivas de produtos de alimentos embalados contendo salmoura, ácido, e enxofre, e é um teste muito agressivo para a indução do empelotamento do filme.

[135] Os dados acima nas Tabelas 5A e 5B indicam que a composição de revestimento do exemplo 5 pode ser corretamente usada como uma composição de revestimento de mono-revestimento em latas de alimento e extremidades de lata de destinadas ao contato com uma variedade de produtos de alimentos embalados.

Exemplo 6: Revestimento de contato com alimentos multi-revestimento

[136] Um sistema de revestimento multi-revestimento foi preparado tendo um revestimento superior de organosol aplicado a um revestimento de adesão formado a partir da composição de revestimento do exemplo 4. O revestimento superior de organosol foi preparado a partir dos ingredientes mencionados abaixo na Tabela 6.

Tabela 6: Revestimento superior de organosol

Ingrediente	Quantidade (% em peso)
poliéster-carbamato B	34,51
pó GEON 178 PVC	37,96
butil glicol	25,45
Lubrificante de cera lanolina K39	1,04
cera LubaPrint 436ND	1,04
TOTAL	100

[137] O pó GEON 178 PVC foi peneirado delicadamente na resina poliéster-carbamato B do exemplo 3 sob agitação moderada. Os ingredientes restantes foram, então, combinados com essa mistura e a mistura resultante foi submetida à dispersão velocidade alta por 20 minutos para produzir a composição de revestimento de organosol final.

[138] A composição de revestimento do exemplo 4 foi aplicada com o uso de um dispositivo de aplicação de revestimento por barra n° 12, como um revestimento de adesão sobre as folhas TFS. As folhas TFS revestidas

foram, então, curadas em um forno a 200°C por 10 minutos. Após o resfriamento, a composição de revestimento de organosol foi aplicada sobre o revestimento de adesão curado com o uso de um dispositivo de aplicação de revestimento por barra n° 14. As folhas revestidas foram, então, colocadas em um forno a 190°C por 10 minutos.

Tabela 7: Resultados dos Testes de Revestimento para o Sistema de Revestimento Duplo

4-Teste de força de tração de canto de caixa	Antes da retorta (interior/exterior)	4 / 4		
	Após a retorta com 2% de NaCl (exterior)	4		
Testes de retorta				
Simulante	Manchamento	Adesão	Microempolamento ¹	Produção de manchas
NaCl (2%)	10	10		
Material "R "	10	10		
1% de ácido acético + NaCl de 1%		10	8/6	
Simulante A de sulfuração	10	10		10
Simulante B de sulfuração	10	10		10

¹ Consulte a nota de rodapé 3 da Tabela 5B.

[139] Os testes de retorta acima foram conduzidos a 130°C por 60 minutos com o uso de extremidades de uma lata comum de alimentos.

[140] Conforme mostrado nos dados da Tabela 7, o sistema de multi-revestimento por cura exibiu excelentes propriedades de revestimento.

Exemplo 7: Preparação de poliéster terminado com hidroxila

[141] O poliéster terminado com hidroxila C foi produzido conforme descrito abaixo. Os ingredientes de poliéster C foram introduzidos nas quantidades indicadas na Tabela 8 abaixo (exceto o anidrido trimelítico) em um vaso equipado com um agitador, condensador de refluxo, coluna recheada, termopar, e uma camisa de aquecimento. Durante a reação, a água foi extraída por destilação até que um número ácido inferior a 3 foi alcançado.

O poliéster foi, então, diluído com Dowanol PMA para alcançar um teor não-volátil ("NVC") de cerca de 80%.

[142] A funcionalidade de ácido foi introduzida pela adição do anidrido trimelítico no meio de reação. A temperatura da reação foi mantida a aproximadamente 130°C. A reação foi continuada até alcançar um número ácido estável de aproximadamente 103 a 105. O poliéster foi, então, diluído com Dowanol PMA para alcançar um NVC de 80%.

Tabela 8

Ingrediente	Quantidade (% em peso)
Neopentilglicol	30,02
Trimetilol propano	14,68
ácido adípico	18,32
ácido isoftálico	20,83
Anidrido trimelítico	16,06
Dilaurato de estanho Dibutil (DBTL)	0,07

Exemplo 8: Preparação de Poliisocianato B parcialmente bloqueado

[143] O composto de poliisocianato B parcialmente bloqueado foi produzido com o uso dos ingredientes mencionados na Tabela 9 abaixo. Os solventes "secos" na Tabela 9 foram misturados anteriormente com peneiras moleculares para evitar a presença de água.

[144] O composto de poliisocianato B parcialmente bloqueado foi produzido primeiramente pela dissolução do isocianato DESMODUR 3390 (disponível junto à Bayer) em cicloexanona seca em um reator a 60°C. A DIPA foi adicionada lentamente para evitar um exoterma acima de 70°C. Seguindo a etapa de aquecimento, a % de NCO da mistura foi determinado por titulação e a reação foi interrompida quando a % teórica de NCO foi alcançada (isto é, nesse caso, o ponto teórico no qual um terço dos grupos NCO foi calculado para ser bloqueado e dois terços foram calculados para serem desbloqueados), o que durou menos de 2 horas. A mistura resultante teve um NVC de 85%, em peso.

Tabela 9

Ingrediente	Quantidade (% em peso)
DESMODUR 3390 (90% de NVC)	80,371
Di-isopropil amina, 99% de NVC (DIPA)	12,794
Cicloexanona	6,835

Exemplo 9: Produção de um Polímero de Poliéster-Carbamato Dispersável em Água

[145] Um polímero de poliéster-carbamato dispersável em água foi produzido com o uso dos ingredientes mencionados na Tabela 10 abaixo. O poliéster C foi primeiramente carregado em um reator e aquecido até 60°C. Então, a mistura de poliisocianato B parcialmente bloqueado foi adicionada ao reator ao longo de 20 minutos com o uso de um funil de adição, que foi lavado com um solvente Dowanol PMA após a conclusão da adição. A reação foi continuada até que a mistura exibiu um % livre de NCO inferior a 0,2%. A mistura foi, então, diluída com o solvente butil celossolve. Uma pré-mistura (DMEA/água) foi, então, adicionada em 10 minutos ao meio de reação para formar um sal de carboxilato. Após manutenção por 1 hora a 60°C, a água quente (50°C) foi adicionada para a obtenção de um poliéster-carbamato hidrossolúvel com um NVC de 35 %, em peso.

Tabela 10

Ingrediente	Quantidade (% em peso)
Poliéster C (80% de NVC)	29,794
Poliisocianato B parcialmente bloqueado (85% de NVC)	13,134
Butil celossolve	2,290
solvente DOWANOL PMA	0,842
DMEA	3,904
ÁGUA	3,904
ÁGUA QUENTE	46,132

Exemplo 10: Composição de revestimento com base em água

[146] Uma composição de revestimento com base em água que incluiu o polímero de poliéster-carbamato do exemplo 9 foi preparada. A composição de revestimento foi preparada com o uso dos ingredientes

mencionados abaixo na Tabela 11. O ingrediente 1 foi colocado em um vaso limpo. Os ingredientes de 2 a 4 foram adicionados lentamente à mistura sob agitação moderada. A viscosidade final e os sólidos da composição de revestimento foram ajustados com o ingrediente 5.

Tabela 11

Ingrediente		Quantidade (% em peso)
1	Poliéster-carbamato do ex.9 (35% de NVC)	82,7
2	Reticulante fenólico (do tipo resólico)	2,5
3	Reticulante hexa metil melamina	2,5
4	Emulsão de cera de carnaúba	1
5	Água	11,3
	TOTAL:	100

[147] A composição de revestimento do exemplo 10 foi aplicada com um peso de filme seco de 12 g/m² em um substrato de alumínio e foi curada por 10 segundos em um forno de pulso de ar a fim de alcançar uma PMT de 220 a 225°C. Os painéis foram, então, testados quanto à resistência química e examinado após a imersão em várias soluções sob as condições descritas na Tabela 12 abaixo. Conforme ilustrado pelos dados da Tabela 12, o revestimento exibiu uma resistência química satisfatória em uma variedade de soluções de verificação.

Tabela 12

Condições de teste	Manchamento	adesão	Mancha
teste Dowfax [45 min a 85°C (185°F)]	9	10	
Pasteurização de água [30 min. a 67,2°C (153°F)]	10	10	
Processo da água [90 min. a 121,1°C (250°F)]	10	10	
Processo de Gatorade [30 min. a 121,1°C (250°F)]	8	10	10
Processo de café [60 min. a 121,1°C (250°F)]	2	10	0

Exemplo 11: Composição de revestimento

[148] O revestimento foi preparado mediante a mistura dos ingredientes incluídos abaixo na Tabela 13 com o uso de um agitador. A viscosidade da composição de revestimento resultante foi ajustada com xileno para situar-se na

faixa de 70 a 80 segundos conforme medido com o uso de um dispositivo de medição de viscosidade Ford cup nº4 a 25°C. O NVC da composição de revestimento foi determinado para ser de 42,6% (1 g, 30 min, 200°C).

Tabela 13

Ingrediente	Quantidade (partes em peso)
Mistura de solvente de dimetil ésteres de diácidos C4 a C6	6,81
solvente DOWANOL PMA	6,81
solvente SOLVESSO 100	2,27
Reticulante fenólico do tipo resólico	15,68
Reticulante fenólico do tipo resólico	5,00
Reticulante amino formaldeído	0,73
Solução de catalisador ácido CYCAT 600 (20% em Butilglicol)	0,91
cera LUBAPRINT 436	3,18
Solução de silicone BYK 310 (10% em xileno)	0,41
Poliéster carbamato C do exemplo 3	58
Xileno	5

[149] A composição de revestimento do exemplo 11 foi aplicada em um substrato ETP (2,8/2,8) e as amostras de substrato revestido foram curadas por 10 minutos em um forno a 200°C para a obtenção de revestimentos curados que tinham um peso de filme seco de cerca de 7,9 g/m². As amostras curadas foram submetidas a vários testes para avaliar as propriedades do revestimento. Os resultados desses testes são indicados abaixo nas Tabelas 14A e 14B.

Tabela 14A

Número de esfregações duplas de MEK	50
Flexão de cunha	77%
Gretadura	sem evidência
Fabricação de extremidade (não pós-lubrificante)	OK
Porosidade (média em milliamps para 6 extremidades de lata)	8,2 mA

Tabela 14B

Material de teste em retorta	manchamento	Microempolamento	Adesão	Porosidade (mA)	
				Antes da retorta	Após retorta
água	9	10	10		
3% de ácido acético	8	10	10		
Simulante de sulfuração	8	10	10		
NaCl (1%)	9	10	10	8,2	11,1

As notas de rodapé de 1 a 3 da Tabela 5B são aplicáveis à Tabela 14B.

[150] 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 para uso como um revestimento de embalagem de contato com o alimento, caracterizada pelo fato de compreender:

um polímero que tem:

uma cadeia principal de poliéster, e

pelo menos um grupo isocianato desbloqueável pendente fixado à cadeia principal;

um reticulante fenólico; e

um carreador líquido.

2. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero inclui uma pluralidade de grupos carbamato na cadeia principal do polímero e pelo menos um grupo hidroxila terminal fixado à cadeia principal, e sendo que o polímero é um produto de reação de ingredientes que compreende:

(i) um poliisocianato parcialmente bloqueado que tem em média de cerca de 1,5 a cerca de 2,5 grupos isocianato livres; e

(ii) um polímero ou oligômero de poliéster terminado com hidroxila;

em que a razão de grupos isocianato livres em (i) em relação aos grupos hidroxila terminais em (ii) é menor que 1.

3. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o reticulante fenólico compreende um reticulante fenólico resólico.

4. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o reticulante fenólico compreende o produto de reação de um aldeído com um fenol.

5. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o poliisocianato parcialmente bloqueado é

um trímero de isocianato parcialmente bloqueado.

6. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o poliisocianato parcialmente bloqueado é um composto trímero tendo dois isocianatos livres e um isocianato bloqueado.

7. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a composição de revestimento compreende de 0,01% a 30% em peso de um ou mais reticulantes, em peso, de materiais não-voláteis na composição de revestimento.

8. Recipiente para alimento ou bebida tendo um revestimento de contato com o alimento em uma superfície metálica, caracterizado pelo fato de que o revestimento de contato com o alimento é formado a partir da composição de revestimento como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

9. Uso de uma composição de revestimento como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de ser para formar um revestimento de contato com o alimento em uma superfície metálica de um recipiente para alimento ou bebida.