



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) Número de Publicação: PT 754200 E

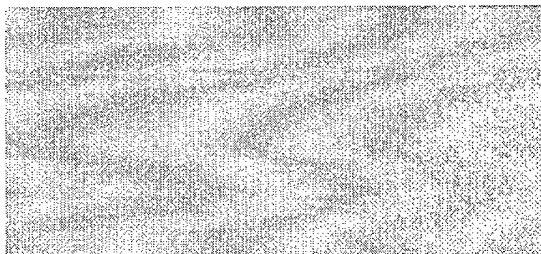
(51) Classificação Internacional: (Ed. 6)
C08G059/18 A C09D163/00 B
C08G059/32 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1995.02.07	(73) Titular(es): PPG INDUSTRIES OHIO, INC. 3800 WEST 143RD STREET CLEVELAND, OH 44111 US
(30) Prioridade: 1994.03.31 US 221161	
(43) Data de publicação do pedido: 1997.01.22	(72) Inventor(es): LELAND H. CARLBLOM US
(45) Data e BPI da concessão: 2000.05.03	(74) Mandatário(s): JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DO SALITRE, 195 R/C DTO 1250 LISBOA PT

(54) Epígrafe: REVESTIMENTOS DE BARREIRA DE EPÓXI/AMINA

(57) Resumo:





FOLHA DO RESUMO

PAT. INV. <input checked="" type="checkbox"/>	MOD. UTI. <input type="checkbox"/>	MOD. IND. <input type="checkbox"/>	DES. IND. <input type="checkbox"/>	TOP. SEMIC. <input type="checkbox"/>	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º 754.200 (11)		N.º Objectos <input type="checkbox"/>		N.º Desenhos <input type="checkbox"/>	
DATA DO PEDIDO ___/___/___ (22)					

REQUERENTE (71) **PPG Industries Ohio, Inc., norte-americana, industrial, com sede em**
 (NOME E MORADA)
3800 West 143rd Street, Cleveland, OH 44111, Estados Unidos da América
 CÓDIGO POSTAL _____

INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72)
CARLBLOM, LELAND

REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)

DATA DO PEDIDO	PAÍS DE ORIGEM	N.º DO PEDIDO

FIGURA (para interpretação do resumo)

EPIGRAFE (54)
**"REVESTIMENTOS DE BARREIRA DE EPÓXI/
 /AMINA"**

RESUMO (max. 150 palavras) (57)
 Proporcionam-se revestimentos de barreira aos gases de poliepóxido-poliamina para uso em materiais de embalagem tais como recipientes poliméricos com uma permeabilidade baixa mais estável em condições de humidade elevada por inclusão de um teor elevado de aromáticos em sistemas curados com um excesso substancial de poliamina. A poliamina é um aducto de uma poliamina contendo um teor elevado de aromáticos que reagiram com epicloridrina, alguns poliepóxidos, resina de novolaca epóxi, resina epóxi de bisfenol F, ou formaldeído/fenol bases de

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

Campo das Cebolas - 1149 - 035 LISBOA
Telefs.: 01 888 51 51 / 2 / 3
Linha azul: 01 888 10 78 • Fax: 01 887 53 08 - 886 00 66
E-mail: inpi @ mail. telepac. pt



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA

FOLHA DO RESUMO (Continuação)

PAT. INV.	MOD. UTI.	MOD. IND.	DES. IND.	TOP. SEMIC.	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
N.º _____		N.º Objectos _____ N.º Desenhos _____		DATA DO PEDIDO ____/____/____	
(11)				(22)	

RESUMO (continuação) (57)

Mannich. Cura-se o aducto de poliamina com poliepóxido que também pode ter um teor de aromáticos, com exclusão das resinas epóxi de bisfenol A.

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

258

DESCRIÇÃO

“REVESTIMENTOS DE BARREIRA DE EPÓXI/AMINA”

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a resinas com propriedades de barreira aos gases, a composições de revestimento de barreira endurecíveis que utilizam tais resina, e a materiais de embalagem e/ou recipientes que incluem os revestimentos barreira. Os revestimentos barreira reduzem substancialmente a permeabilidade de gases tais como dióxido de carbono e/ou oxigênio através dos materiais de embalagem.

Tem-se verificado um uso crescente de plásticos como substituintes de recipientes de vidro e de metal em embalagem, em especial para alimentos e bebidas. As vantagens de tal embalagem de plástico incluem o peso mais reduzido, a ruptura diminuída (em relação ao vidro) e custos potencialmente mais baixos. No entanto, falhas nas propriedades de barreira aos gases dos plásticos de embalagem vulgares, tais como poliolefinas, por exemplo, polietileno e polipropileno, poli(tereftalato de etileno) e policarbonatos, apresentam desvantagens principais na embalagem de muitos alimentos e bebidas. Por exemplo, muitos alimentos e bebidas são sensíveis à oxidação e têm de ser protegidos do oxigênio para prevenir a descoloração ou outros efeitos prejudiciais. Além disso, os recipientes de plástico para bebidas sofrem problemas de duração comparativa em relação ao vidro ou ao metal devidos à perda de dióxido de carbono ou à entrada de oxigênio através do recipiente de plástico.

Além de aplicações em alimentos, os revestimentos de barreira encontram utilidade em ampolas de plástico para fins medicinais e similares e para recipientes

de plástico para combustíveis.

Foram desenvolvidos na técnica anterior numerosos revestimentos de barreira, incluindo materiais de barreira à base de resinas termoplásticas cristalinas tais como cloreto de vinilideno ou álcool etileno-vinílico. Cada um destes materiais apresenta inconvenientes. Os polímeros à base de etileno-álcool vinílico perdem as propriedades de barreira por exposição à água e as embalagens feitas deste material não podem, de uma maneira geral, ser submetidas a purificação em retorta, isto é aquecimento sob pressão de vapor de água para pasteurização sem perda do comportamento de barreira. Os polímeros à base de cloreto de vinilideno foram reconhecidos como tendo excelentes propriedades de barreira aos gases, mas a preparação de tais polímeros à base de cloreto de vinilideno tem geralmente de ser feita sob pressão elevada. Além disso, visto que os materiais de barreira à base de cloreto de vinilideno incluem átomos de halogéneo, a eliminação de tais materiais por incineração põe problemas ambientais. Além disso, tanto os polímeros à base de cloreto de vinilideno como os polímeros à base de etileno-álcool vinílico apresentam perda de adesão após sofrerem aquecimento em retorta.

A patente de invenção norte-americana Nº 2 830 721(Pinsky et al.) descreve um revestimento de barreira de poliamina-poliepóxido para recipientes de plástico. A finalidade é reduzir a permeação de solventes orgânicos através de recipientes de polietileno. Para recipientes poliméricos para alimentos e bebidas, seria desejável proporcionar revestimentos de barreira que tivessem permeabilidades inferiores ao oxigénio e/ou ao dióxido de carbono e menor sensibilidade à humidade do que os descritos na patente de invenção de Pinsky et al.

Os revestimentos de barreira com permeabilidade muito baixa à base de

resinas de poliamina-poliepóxido com um teor elevado de azoto de amina constituem o objecto das patentes de invenção norte-americanas números 5 006 381, 5 008 137 e 5 300 542 (todas de Nugent et al.) da presente titular. As poliaminas preferidas descritas aí são polietileno-poliaminas tais como tetraetileno-pentamina. Esses revestimentos encontram aceitação comercial como revestimento de barreira para recipientes poliméricos. Contudo, seriam desejáveis mais aperfeiçoamentos. Em particular, seria desejável melhorar o comportamento deste tipo de revestimento sob condições de humidade elevada.

Conhece-se a metaxilileno-diamina como agente de cura para resinas de poliepóxido. A patente de invenção norte-americana Nº 4 605 765 (Miyamoto et al.) descreve ainda o uso do produto de reacção com função amina de metaxilileno-diamina com epiclorigrina como agente de cura para resinas de poliepóxido. Descreve-se uma razão de cura convencional de cerca de um equivalente de hidrogénio da amina no produto da reacção por grupo epóxi.

A técnica anterior (por exemplo as patentes de invenção norte-americanas números 4 908 272; 4 983 719; e 5 028 462) descrevem a reacção de meta ou para-xilenediamina com ácidos orgânicos para formar amidas que servem como camadas de barreira aos gases. Essas amidas não são líquidos que possam ser utilizados como revestimentos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção constitui um aperfeiçoamento de revestimentos de barreira líquidos à base de resina de poliepóxido-poliamina os quais são apropriados para utilização sobre recipientes poliméricos e outros materiais de embalagem. Os revestimentos de acordo com a presente invenção não só têm permeabilidades

excepcionalmente baixas ao oxigénio e/ou ao dióxido de carbono, como também têm a capacidade para manter essas excelentes propriedades de barreira sob condições de humidade elevada consideravelmente melhores do que outros revestimentos de barreira à base de poliepóxido-poliamina.

Os revestimentos de barreira de acordo com a presente invenção compreendem o produto da reacção de uma poliamina

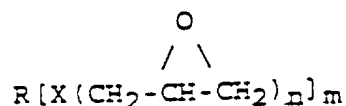
(A) com um poliepóxido (B) para uma razão de hidrogénio activo da amina em (A) para o grupo epóxi em (B) de pelo menos 1,5:1, em que a poliamina (A) é o produto de reacção não gelificado de:

(I) uma poliamina inicial em que pelo menos 50% dos átomos de carbono são aromáticos; e

(II) pelo menos um dos seguintes:

(a)epicloridrina;

(b) um poliepóxido de fórmula geral



na qual

o símbolo R representa um grupo fenileno ou naftileno;

o símbolo X representa N, NR', CH₂N, CH₂NR', O, C(O)-O, ou as suas combinações;

o símbolo R' representa um grupo alquilo que contém 1-3 átomos de carbono, ou um grupo cianoetilo ou cianopropilo;

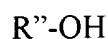
o símbolo n representa o número 1 ou 2;

o símbolo m representa um número compreendido entre 2 e 4;

(c) uma resina de novolaca epóxi ou uma resina epóxi de bisfenol F;

ou

(d) formaldeído e um fenol de fórmula geral



na qual o símbolo R'' representa um grupo aromático ou um grupo aromático fundido que pode conter substituições alquilo com 1 a 4 átomos de carbono.

Em particular, descobriu-se que as películas curadas de resinas de poliepóxido-poliamina tinham uma rede molecular que consistia predominantemente em dois grupos moleculares:

(1) grupos aromáticos que contêm poliamina do tipo $>NR\Phi RN<$

(na qual o símbolo R representa um grupo alquilo que contem 1 ou 2 átomos de carbono); e

(2) grupos $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ (grupos 2-hidroxipropileno)

têm uma capacidade surpreendente para manter uma permeabilidade baixa sob condições de humidade elevada. (Φ é utilizado no decurso da presente memória descritiva para indicar um anel benzeno). Podem atingir-se excelentes propriedades de barreira quando a rede de película curada contem apenas ou substancialmente apenas (pelo menos 85% em peso, de preferência pelo menos 90% em peso, mais preferivelmente pelo menos 95% em peso) destes dois grupos moleculares. A característica do componente de poliamina inicial utilizado na presente invenção é a de ele conter pelo menos 50% dos seus átomos de carbono em anéis aromáticos. Numa forma de realização particularmente útil, o símbolo R no grupo de

fórmula geral $\text{>NR}\Phi\text{RN}<$ contem um único átomo de carbono, pelo que pelo menos 70% dos átomos de carbono se encontram nos anéis aromáticos. Num exemplo específico, o grupo poliamina na rede pode ser o resíduo de uma poliamina inicial que é um benzeno ou um naftaleno polissubstituído por aminometilo, por exemplo xililenodiamina.

Deve compreender-se que se podem alcançar aperfeiçoamentos significativos de acordo com a presente invenção sem os níveis óptimos dos grupos preferidos descritos anteriormente. Além dos grupos preferidos, a rede molecular pode conter grupos moleculares adicionais tais como os grupos $\text{-O-}\Phi\text{-O-}$, os grupos $\text{-O-}\Phi\text{-N}<$, ou as suas combinações enquanto proporcionam ainda excelentes propriedades de barreira sob condições de humidade elevada. Embora a maximização do teor dos grupos moleculares preferidos seja geralmente desejável, descobriu-se ser ainda vantajoso que o teor de certos grupos moleculares fosse minimizado na, ou ausente da, rede de polímero curada. Os grupos que são evitados de preferência incluem cadeias alquilo insubstituídas em geral (incluindo grupos etileno), particularmente grupos alquilenopoliamina, bem como grupos isopropilideno (tal como no bisfenol A).

As resinas de acordo com a presente invenção baseiam-se numa poliamina inicial que é feita reagir com vantagem previamente com um ou mais dos materiais anteriores (a), (b), (c) ou (d) para formar um aducto funcional de poliamina.

Os aductos de poliamina definidos antes são curados com um composto de poliepóxido para formar os revestimentos curados da presente invenção. As vantagens da presente invenção podem ser alcançadas em certa medida pelo uso de qualquer dos poliepóxidos conhecidos para utilização na reacção com poliamidas

para formar películas curadas. Contudo, as formas de realização preferidas que têm resistência excelente à perda de propriedades de barreira sob condições de humidade elevada empregam componentes de cura de poliepóxido com as mesmas características dos utilizados para a preparação dos aductos. Por outras palavras, os poliepóxidos preferidos utilizados para a cura contribuem também para a rede curada dos grupos moleculares preferidos caracterizados por grupos aromáticos que contêm poliamina tendo pelo menos 50% de teor de carbono aromático, grupos 2-hidroxipropileno, e, eventualmente, um ou ambos dos grupos $-O-\Phi-O-$ e grupos $-O-\Phi-N<$.

Descobriu-se também ser vantajoso por uma questão de se conseguir boas propriedades de barreira em condições de humidade elevada que o poliepóxido utilizado tanto para a formação do aducto de poliamina como para a cura do aducto de poliamina não contenha uma quantidade significativa de éter glicidílico de bisfenol A. Contudo, o éter glicidílico de bisfenol F pode ser aceitável para esta finalidade, embora não seja preferido. Preferem-se os poliepóxidos que contêm grupos aminoalquilo e grupos aromáticos, poliepóxido de novolaca, e poliepóxidos de resorcinol.

Para a cura do aducto funcional de poliamina e do agente de cura de poliepóxido, proporciona-se um excesso substancial do componente de poliamina a fim de se conseguirem boas propriedades de barreira. Isto contrasta com a cura convencional de resinas de epóxi-amina para razões de cerca de 1:1 equivalente de hidrogénio da amina para equivalente de grupos epóxi. Na presente invenção, a razão de cura é pelo menos igual a 1,5:1, de preferência pelo menos 2:1, equivalentes de hidrogénio da amina do componente de poliamina para equivalente

de grupos de epóxi no componente de poliepóxido.

De acordo ainda com a presente invenção, proporciona-se um material de embalagem que inclui pelo menos uma camada de um material polimérico relativamente permeável aos gases e pelo menos uma camada de um revestimento de barreira de poliamina-poliepóxido conforme definido anteriormente. O material de embalagem compósito exhibe permeabilidades aos gases tal como indicado anteriormente em associação com a descrição do revestimento de barreira propriamente dito. O revestimento de barreira incluído no material de embalagem pode ser aplicado a uma ou mais superfícies do material polimérico, ou pode ser laminado entre duas camadas do material polimérico. Contemplam-se folhas de estoque que podem ser utilizadas como invólucros ou transformadas em recipientes ou outros artigos. Como alternativa, pode formar-se um recipiente ou outro artigo a partir do material polimérico e do revestimento de barreira da presente invenção aplicado sobre a superfície do artigo formado tal como por pulverização, revestimento com rolo ou outro método de revestimento convencional. Para estas finalidades, as composições de revestimento de barreira da presente invenção têm as características reológicas de composições de revestimento líquidas.

DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DA INVENÇÃO

Pela expressão "material de barreira" tal como utilizada no decurso da presente memória descritiva pretende-se significar que um tal material tem uma permeabilidade baixa aos gases tais como oxigénio e/ou dióxido de carbono, isto é, o material exhibe uma resistência elevada à passagem de oxigénio ou dióxido de carbono através do material. A permeação através de um material é uma função da espessura do material. Os materiais de barreira de acordo com a presente invenção

9258

apresentam uma combinação de resistência relativamente elevada tanto ao dióxido de carbono como ao oxigénio, mas muitas aplicações não exigem resistência a ambos. Por consequência, a permeabilidade reduzida tanto ao dióxido de carbono como ao oxigénio conforme se define abaixo é suficiente para qualificar o material como um "material barreira".

O comportamento dos revestimentos de barreira da presente invenção pode ser caracterizado pela pequena extensão em que a permeabilidade difere a humidade elevada em comparação com humidade baixa ou moderada, independentemente da grandeza da permeabilidade. Uma permeabilidade menos do que óptima pode ser compensada pela aplicação de um revestimento mais espesso, mas seria impraticável utilizar um revestimento suficientemente espesso para garantir boas propriedades de barreira mesmo para humidades elevadas. Alguns revestimentos de barreira de epoxi-amina da técnica anterior têm permeabilidades para uma humidade relativa de 75% (H.R.) que são muitas vezes maiores do que para 50% de H.R.. As formas de realização dos revestimentos de barreira da presente invenção são caracterizados por permeabilidades a 75% de H.R. que não são mais do que 5 vezes maiores do que a 50% de H.R., e menores do que 3 vezes nas formas de realização preferidas.

Para ser útil sobre o ponto de vista comercial, a permeabilidade de um revestimento de barreira deve conduzir a um aumento suficiente da duração do produto para justificar o custo adicional do revestimento. Também a ter em conta é o facto de que, muito embora os revestimentos de barreira mais espessos possam proporcionar aperfeiçoamentos adequados quanto à duração, o custo adicional do revestimento pode não ser economicamente justificado. É geralmente desejável que se atinja a propriedade de barreira desejada com um revestimento seco de não mais

do que 0,025 mm (1 mil) de espessura, de preferência da ordem de cerca de 0,013 mm (0,5 mil) ou inferior de modo a manter baixo o custo da adição do revestimento de barreira a um recipiente. Para estas espessuras típicas, ocorrem melhoramentos úteis quanto à duração de uma maneira geral quando o revestimento de barreira possui uma permeabilidade ao oxigênio constante inferior a $0,0023 \text{ cm}^3\text{-mm}/100 \text{ cm}^2\text{/bar/dia}$ ($0,60 \text{ cc-mil}/100 \text{ in}^2\text{/atm./dia}$) (uma unidade padrão de permeação, medida como centímetros cúbicos de gás que permeiam através de uma amostra com uma espessura de um mil, 100 polegadas quadradas, durante um intervalo de tempo 24 horas, sob um diferencial de pressão parcial de uma atmosfera), mais notável para uma constante de permeabilidade ao oxigênio inferior a $0,0019 \text{ cm}^3\text{-mm}/100 \text{ cm}^2\text{/bar/dia}$ ($0,50 \text{ cc-mil}/100 \text{ in}^2\text{/atm./dia}$), e ainda mais vantajosamente para uma constante de permeabilidade ao oxigênio inferior a $0,0012 \text{ cm}^3\text{-mm}/100 \text{ cm}^2\text{/bar/dia}$ ($0,30 \text{ cc-mil}/100 \text{ in}^2\text{/atm./dia}$). Descobriu-se que os revestimentos de barreira de poliepóxido-poliamina da técnica anterior susceptíveis de conseguir os níveis mais baixos de permeabilidade são particularmente sensíveis à humidade, pelo que a permeabilidade aumenta substancialmente para humidades da ordem de 75% de H.R.. As formas de realização preferidas dos revestimentos de barreira de acordo com a presente invenção não só têm permeabilidades baixas que permitem o uso de revestimentos finos, mas são também susceptíveis de manter esses níveis de permeabilidade para humidades elevadas, por exemplo, 75% de humidade relativa (H.R.).

As composições com o rendimento mais elevado de acordo com a presente invenção apresentam tanto permeabilidade inicial baixa como aumento mínimo sob condições de humidade elevada, mas será evidente que essas formas de realização

ZSS

que têm uma permeabilidade inicial extremamente baixa têm declinações maiores quanto ao grau para o qual a permeabilidade pode aumentar sob condições de humidade elevada.

A permeabilidade ao dióxido de carbono dos revestimentos de barreira da presente invenção é geralmente paralela à do oxigénio. Usualmente, as constantes de permeabilidade tanto para o oxigénio como para o dióxido de carbono, bem como outros gases, tendem a aumentar ou diminuir em conjunto. A permeabilidade ao dióxido de carbono inferior a $0,012 \text{ cm}^3\text{-mm}/100 \text{ cm}^2\text{/bar/dia}$ ($3 \text{ cc-mil}/100 \text{ in}^2\text{/atmosfera/dia}$) (medida à temperatura de 30°C e 0% de humidade relativa) caracteriza em geral os revestimentos de barreira da presente invenção. As formas de realização preferidas apresentam permeabilidade ao dióxido de carbono inferior a cerca de $0,0039$ e mais preferivelmente inferior a $0,0019 \text{ cm}^3\text{-mm}/100 \text{ cm}^2\text{/bar/dia}$ (inferior a cerca de 1 e mais preferivelmente inferior a cerca de $0,5 \text{ cc-mil}/100 \text{ in}^2\text{/atmosfera/dia}$). Contudo, deve compreender-se que não necessário que o revestimento de barreira da presente invenção proporcione tanto excelentes propriedades de barreira ao oxigénio como excelentes propriedades de barreira ao dióxido de carbono para ser útil.

De uma maneira geral, descobriu-se que à medida que a quantidade de azoto da amina num material de barreira aumenta, a permeabilidade aos gases diminui. Na patente de invenção norte-americana N^o 5 300 541 da presente titular, caracterizaram-se revestimentos de barreira que exibem os níveis de permeabilidade desejados como tendo pelo menos cerca de 70% em peso de azoto da amina, e formas de realização preferidas da presente invenção podem ser caracterizadas de maneira análoga. Contudo, a característica principal da presente invenção é a

estrutura molecular da rede polimérica do revestimento curado. Com esta estrutura molecular, há maior declinação quanto ao teor de azoto da amina necessário para propriedades de barreira útil, particularmente para o oxigénio. Por consequência, não existe qualquer limitação crítica quanto ao teor mínimo de azoto da amina nos revestimentos da presente invenção, mas as formas de realização são geralmente caracterizadas como tendo pelo menos 5% em peso de teor de azoto na amina na película curada. Por uma questão de minimização da permeabilidade, não há qualquer limite superior teórico quanto ao teor de azoto na amina, mas para fins práticos os teores de azoto na amina superiores a 11% em peso são evitados de preferência uma vez que teores de azoto na amina superiores deterioram de uma maneira geral a resistência à humidade dos revestimentos.

Os polímeros de poliamina-poliepóxido que compreendem a resina formadora de película principal dos revestimentos de barreira da presente invenção são curados *in situ* a partir de dois componentes que são misturados imediatamente antes da aplicação a um substrato de plástico. Um componente é um aducto funcional de poliamina e o outro componente é um poliepóxido, e fazem-se reagir os dois componentes em uma razão de pelo menos 1,5:1 equivalentes de hidrogénios activos da amina no componente de poliamina para equivalente de grupo epóxido no componente de poliepóxido. O componente de poliamina compreende um aducto funcional de poliamina obtido mediante reacção de uma poliamina monomérica inicial com um ou mais de : (a) epícloridrina; (b) certos poliepóxidos em que uma que pluralidade de grupos glicidilo são ligados a um membro aromático; (c) uma resina de novolaca epóxi ou resina epóxi de bisfenol F; ou (d) formaldeído e um fenol para formar uma base de Mannich.

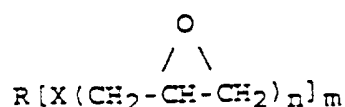
A formação do aducto por uma reacção prévia tem a vantagem de aumentar o peso molecular enquanto mantém a linearidade da resina, evitando assim a gelificação. A utilização de uma poliamina com não mais do que dois grupos amino primários para obter o aducto serve para evitar a gelificação. Adicionalmente, o intervalo de tempo habitual necessário para a ingestão dos reagentes epóxi e amina antes da aplicação num substrato é reduzido ou eliminado pela reacção prévia para formar um aducto. Quando se faz reagir previamente uma poliamina inicial para formar um aducto, podem-se fazer reagir cerca de 10 a 80%, de preferência 20 a 50%, dos hidrogénio activos da amina da poliamina com grupos epóxi durante a formação do aducto. Fazendo pré-reagir menos dos hidrogénio activos da amina reduz-se a eficácia da fase de pré-reacção e proporciona-se pouca linearidade no produto polimérico que constitui uma das vantagens da formação do aducto. A pré-reacção de porções maiores dos hidrogénios activos da amina não é preferida uma vez que têm de se deixar reagir grupos hidrogénio activos da amina suficientes para proporcionar sítios de reacção para a reacção durante a fase de cura final.

Os monómeros de poliamina inicial utilizados como reagentes para se obter o aducto funcional de poliamina são caracterizados por um teor de aromáticos substancial. Mais especificamente, pelo menos 50%, de preferência pelo menos 70% dos átomos de carbono encontram-se em anéis aromáticos, incluindo anéis aromáticos fundidos (isto é, grupos fenileno e/ou grupos naftileno). Estes podem incluir aminas aromáticas em que o grupo amina se encontra ligado directamente ao anel aromático, ou de preferência compostos de aminoalquilo em que o grupo amino se encontra ligado ao grupo aromático através de um grupo alquilo. De preferência o grupo alquilo é um grupo alquilo pequeno, mais preferivelmente um grupo metileno.

Neste último caso, quando o grupo aromático é um grupo fenileno, a poliamina é a xililenodiamina.

De acordo com a opção (a) anterior, uma das substâncias com a qual a poliamina monomérica inicial pode ser feita reagir para formar o aducto é a epiclоридrina. Ao realizar a reacção da poliamina para a epiclоридrina razões molares superiores a 1:1 (de preferência de 2:1) na presença de um álcali, o produto da reacção primário compreende moléculas de poliamina ligadas por ligações de 2-hidroxiopropileno. A reacção da metaxilienodiamina, uma poliamina preferida, com epiclоридrina encontra-se descrita na patente de invenção norte-americana Nº 4 605 765, e tais produtos encontram-se disponíveis no comércio como "GASKAMINE 328" a partir de Mitsubishi Gas Chemical Company.

A opção (b) para a formação do aducto envolve a reacção de uma poliamina com um grupo escolhido de poliepóxidos de fórmula geral:



na qual

o símbolo R representa um grupo fenileno ou naftileno;

o símbolo X representa N, NR', CH₂N, CH₂NR', O, C(O)-O, ou

as suas combinações;

o símbolo R' representa um grupo alquilo com 1 a 3 átomos de carbono, ou um grupo cianoetilo ou cianopropilo;

o símbolo n representa o número 1 ou 2;

o símbolo m representa um número compreendido entre 2 e 4.

Estes incluem N,N,N',N'-tetraquis (oxiranilmetil)-1,3-benzeno-dimetanamina (disponível como "TETRAD X" a partir de Mitsubishi Gas Chemical Co.), tetraglicidoxi bis(para-aminofenil)-metano (disponível como "MY-720" a partir de Ciba-Geigy Corporation), resorcinol-diglicidil-éter (tal como "HELOXY 69" a partir de Shell Chemical Co.), ésteres diglicídicos do ácido ftálico (tais como "EPI-REZ A-100 a partir de Shell Chemical Co.), e triglicidilo para-aminofenol (tal como "Epoxy Resin 0500" a partir de Ciba-Geigy Corporation).

A opção (c) para a formação do aducto envolve a reacção da poliamina inicial com uma resina de novolaca epóxi ou uma resina epóxi de bisfenol F. Notavelmente excluídas encontram-se as resinas de tipo epóxi de bisfenol A. Preferidos neste grupo são as novolacas de diglicidilo tais como "DEN-431" a partir de Dow Chemical Co. As alternativas incluem novolacas com uma funcionalidade glicidilo superior tais como "DEN-438" e "DEN-439" também de Dow Chemical Co.

A opção (d) para a formação do aducto envolve a formação de bases Mannich a partir da reacção da poliamina inicial com formaldeído e fenol. Um exemplo disponível no comércio em que a poliamina é a metaxililendiamina é "ANCAMINE 1856" de Pacific Anchor Chemical Corporation divisão de Air Products and Chemicals, Inc.

Realiza-se a reacção do poliepóxido e da poliamina para proporcionar o aducto não gelificado para temperaturas e concentrações dos reagentes suficientes para se obter o produto não gelificado e podem variar na dependência da escolha dos materiais iniciais. De uma maneira geral, as temperaturas da reacção podem variar

entre cerca de 40°C e 140°C, sendo preferidas as temperaturas mais baixas (40°C a 110°C) para os sistemas susceptíveis à gelificação. De maneira análoga, as concentrações de reagentes podem variar desde o puro até tão baixo como 5% em peso de reagente num solvente apropriado da dependência da razão molar particular e do tipo de reagentes. Concentrações mais baixas serão geralmente necessárias para sistemas susceptíveis à gelificação. As condições específicas da reacção podem ser escolhidas facilmente por um técnico da especialidade guiado pelos exemplos a seguir. A preparação de um aducto polimérico não gelificado com função amina encontra-se descrita na patente de invenção norte-americana N° 5 006 381 (Nugent et al.), e a descrição da preparação de uma tal resina não gelificada é incorporada na presente memória descrita por referência.

Pelo termo “não gelificado” tal como utilizado através da presente memória descritiva pretende-se significar que uma tal resina polimérica com função amina é um produto de reacção solúvel ou dispersável, sendo a resina fluida nas condições de processamento da presente invenção.

Na formação de um revestimento barreira curado a partir da reacção de um aducto com poliepóxido, fazem-se reagir de preferência os dois componentes conjuntamente para uma razão de hidrogénios activos da amina para grupos epóxi compreendida entre 10:1 e 1,5:1, mais preferivelmente compreendida entre 5:1 e 2:1. Cada hidrogénio da amina do aducto funcional da amina é teoricamente susceptível de reagir com um grupo epóxi e considerado como um equivalente da amina. Assim, um azoto primário da amina é considerado como difuncional na reacção com poliepóxidos para formar um material de barreira. De preferência, o produto da reacção curado contém um número substancial de átomos de hidrogénio

da amina que não reagiram. A maximização da quantidade de reagente de poliamina é geralmente desejável por uma questão de maximização das propriedades de barreira, mas números insuficientes de grupos epóxi podem não proporcionar reticulação suficiente para se obter uma película forte resistente à humidade e resistente aos solventes. De igual modo, o uso de mais epóxido do que as quantidades preferidas pode produzir reticulação excessiva e uma película que é demasiadamente quebradiça.

O componente poliepóxido utilizado para a cura da poliamina pode ser qualquer poliepóxido conhecido dos técnicos da especialidade como sendo apropriado para aplicações de revestimento, mais compreende de preferência um ou mais dos poliepóxidos das categorias (b) e (c) descritos anteriormente para uso no estágio de formação do aducto. Quando se utilizam poliepóxidos tanto no estágio de formação do aducto como no estágio de cura, eles podem ser os mesmos poliepóxidos ou podem ser poliepóxidos diferentes. Podem utilizar-se misturas de qualquer dos poliepóxidos ou poliaminas que são recomendadas na presente memória descritiva em vez dos compostos puros. De preferência, os poliepóxidos utilizados na formação do aducto de poliamina e no estágio de cura têm uma funcionalidade epóxi de pelo menos 1,4, mais preferivelmente igual a cerca de 2 ou superior. A presença de pequenas quantidades de monoepóxidos pode não ser objectionável.

Nos aspectos mais latos da invenção, os poliepóxidos utilizados para a cura podem incluir poliepóxidos que são saturados ou insaturados, alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos ou heterocíclicos, e podem ser substituídos por substituintes que não interferem tais como grupos hidroxilo ou similares. Os

exemplos incluem éteres poliglicídicos de polióis aromáticos, os quais podem ser formados mediante eterificação de polióis aromáticos com epícloridrina ou dicloridrina na presença de um alcali. Os exemplos incluem: bis(2-hidroxi-naftil)-metano, 4,4-di-hidroxi-benzofenona, 1,5-di-hidroxi-naftaleno e similares. Também incluídos na categoria lata de poliepóxidos que podem ser utilizados para a cura do aducto são os éteres poliglicídicos de álcoois alifáticos polifuncionais que incluem álcoois cíclicos e policíclicos.

O peso equivalente do grupo epóxi do poliepóxido é minimizado de preferência de modo a evitar a introdução desnecessária de grupos moleculares na rede polimérica curada que não são os grupos preferidos da presente invenção. De uma maneira geral, os poliepóxidos têm pesos moleculares superiores a cerca de 86, de preferência compreendidos entre 200 e 1000, mais preferivelmente entre 200 e 800, e têm pesos equivalentes de epóxi superiores a 43, de preferência compreendidos entre 60 e 350, mais preferivelmente entre 90 e 250.

A rede polimérica curada do revestimento de barreira compreende os resíduos dos componentes de poliamina e poliepóxido. Descobriu-se que as formas de realização preferidas eram aquelas com um teor elevado de benzeno ou naftaleno substituído por aminometilo (por exemplo, $>N-CH_2-\Phi-CH_2-N<$, o resíduo de grupos xililenodiamina ligados com grupos 2-hidroxi-propileno ($-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, o resíduo de grupos glicídilo). Estas formas de realização têm redes que compreendem pelo menos 50%, mais preferivelmente 55%, mais vantajosamente 60% numa base em peso dos resíduos de benzeno ou naftaleno polissubstituídos por aminometilo, de preferência os resíduos de xililenodiamina. Os grupos 2-hidroxi-propileno das formas de realização preferidas compreendem 20 a 40% em peso da rede curada. Algumas

das formas de realização mais preferidas são caracterizadas por redes curadas nas quais a combinação de benzeno ou naftaleno substituído por aminometilo e grupos 2-hidroxiopileno compreendem 75 a 100% em peso da rede curada. Exemplos destas formas de realização incluem metaxililenodiamina a que se adicionou epiclorigrina ou N,N,N',N'-tetraquis-(oxiranilmetil)-1,3-benzeno-dimetanoamina (TETRAD X) e se curou com TETRAD X.

Descobriu-se também que eram muito eficazes redes curadas em que algumas das substituições com aminometilo eram substituídas por substituições oxí, isto é, grupos -O- Φ -O-. Estes podem ser introduzidos na rede por adição à poliamina inicial de éteres poliglicidílicos de polifenóis, por exemplo, éter diglicidílico de resorcinol, ou por cura de um dos aductos preferidos com um tal éter poliglicidílico de um polifenol. Adicionalmente eficazes são substituições mistas tais como -O- Φ -N< como seria o resíduo da adição ou cura com triglicidilo para-aminofenol. Assim, as formas de realização mais preferidas da presente invenção são aquelas que compreendem uma rede polimérica curada de pelo menos 85% em peso, de preferência de pelo menos 90% em peso, mais preferivelmente de pelo menos 95% em peso, de que se incluem grupos benzeno ou naftaleno polissubstituídos por aminometilo em combinação com grupos 2-hidroxiopileno, e eventualmente grupos -O- Φ -O- e/ou grupos -O- Φ -N<.

Muito embora não exibindo um comportamento tão superior como as formas de realização preferidas, obtêm-se revestimentos barreira de poliepóxido-poliamina melhorados em relação aos da técnica anterior quando a rede curada inclui, em vez dos grupos preferidos descritos anteriormente, quantidades substanciais de grupos -O- Φ -CH₂- Φ -O-, os quais são os resíduos de resinas novolaca epóxi ou resinas

epóxi de bisfenol F. Descobriram-se também alguns aperfeiçoamentos com os grupos $-O-C(O)-\Phi-C(O)-O$ na rede derivada de ésteres diglicidílicos de ácidos aromáticos, e com os resíduos de aminas aromáticas de bases de Mannich que contribuem com as estruturas $>N-CH_2-\Phi-CH_2-N-CH_2-\Phi-OH$ para a rede.

Deve ser evidente que os grupos moleculares desejados podem ser introduzidos na rede polimérica curada pela poliamina inicial, o aducto de poliamina ou o componente de cura de poliepóxido. Deve também ser evidente que as diversas substituições nos membros aromáticos descritos anteriormente podem ser proporcionadas em associação umas com as outras na mesma molécula nos reagentes.

Os éteres diglicidílicos de um poliálcool aromático tal como o bisfenol A ou um álcool alifático tal como o 1,4-butanodiol não são preferidos na presente invenção, mas podem ser tolerados quando utilizados para formas de realização preferidas da cura do aducto de poliamina. Os éteres diglicidílicos de bisfenol F são preferidos em relação ao bisfenol A com base em epóxidos por uma questão de permeabilidade baixa ao oxigénio. Teorizou-se que a presença de grupos metilo no bisfenol A tem um efeito prejudicial sobre as propriedades de barreira ao oxigénio. Assim, os grupos isopropilideno são de preferência evitados. Julga-se que outros grupos alquilo não substituídos têm um efeito semelhante e evitam-se de preferência constituintes que contêm tais grupos na presente invenção.

Os solventes para uso na composição de acordo com a presente invenção têm de ser compatíveis com os substratos de plástico a serem revestidos e devem ser escolhidos de modo a proporcionarem as propriedades de fluxo desejáveis à composição líquida por aplicação. Os solventes apropriados para uso com as

composições de acordo com a presente invenção são de preferências solventes oxigenados, tais como éteres glicólicos, por exemplo 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-propoxietanol, 2-butoxietanol, 1-metoxi-2-propanol e similares, ou álcoois tais como metanol, etanol, propanol e similares. Os éteres glicólicos, tais como 2-butoxietanol e 1-metoxi-2-propanol, são os mais preferidos sendo o mais preferido o 1-metoxi-2-propanol. O uso do 1-metoxi-2-propanol é preferido pela sua velocidade rápida de evaporação, que minimiza a retenção de solvente na película curada. A fim de se obter as características de fluxo desejadas em algumas das formas de realização que utilizam um aducto previamente reagido, pode ser vantajoso o uso de 2-butoxietanol. Nas formas de realização que não exigem solventes de evaporação lenta por uma questão de propriedades de fluxo, podem diluir-se os solventes indicados na presente memória descritiva com solventes menos dispendiosos tais como tolueno ou xileno. O solvente pode também ser um hidrocarboneto halogenado, por exemplo, um hidrocarboneto clorado., tal como cloreto de metileno.

Pode ser especialmente útil para a obtenção de películas de barreira curadas o 1,1,1-tricloroetano e similares (habitualmente considerados como solventes de evaporação rápida). Pode também utilizar-se misturas de tais solventes. Preferem-se solventes não halogenados em que se deseja que o material de barreira seja isento de halogeneto. A resina pode também ser um meio aquoso, isto é, uma resina polimérica não gelificada com função amina pode ser uma solução ou dispersão aquosa. Por exemplo, quando o poliepóxido utilizado na cura do revestimento é um poliepóxido solúvel em água, por exemplo, o éter poliglicidílico de um diol alifático tal como o butanodiol, pode utilizar-se a resina polimérica não gelificada com

função amina como uma solução aquosa. De outro modo, com poliepóxidos solúveis em água, a resina polimérica não gelificada com função amina pode ter suficientes grupos amina neutralizados com um ácido orgânico, tal como ácido fórmico, ácido láctico ou ácido acético, ou com um ácido inorgânico, tal como ácido clorídrico ou ácido fosfórico, para permitir a solubilização da resina polimérica não gelificada com função amina num meio aquoso. Utiliza-se de preferência um ácido orgânico.

A presente invenção diz ainda respeito a materiais de embalagem e a recipientes formados a partir de um material de barreira ou materiais de embalagem e recipientes que incluem um material de barreira. Tais materiais de embalagem e/ou recipientes deveriam ter algumas ou todas as propriedades seguintes: (1) permeabilidade ao oxigénio reduzida, por exemplo, para a protecção do conteúdo da embalagem, tal como um alimento, do oxigénio exterior, (2) baixa permeabilidade ao dióxido de carbono, por exemplo, para a retenção do dióxido de carbono gasoso dentro de um recipiente, (3) boa adesão aos materiais poliméricos permeáveis aos gases utilizados na formação de materiais de embalagem com camadas múltiplas ou recipientes com camadas múltiplas, (4) resistência a alteração substancial de permeabilidade sob condições de humidade elevada, (5) boa flexibilidade, (6) elevada resistência ao impacto, (7) baixas temperaturas de processamento e de cura para a utilização com substratos sensíveis ao calor, por exemplo, determinados materiais poliméricos permeáveis aos gases, (8) brilho elevado, e (9) boa clareza. Além disso, os materiais de barreira utilizados nos materiais de embalagem ou recipientes de acordo com a presente invenção podem ser e são de preferência caracterizados como isentos de halogeneto.

Nos materiais de embalagem e nos recipientes de acordo com a presente

invenção, os materiais de barreira formados a partir das composições de revestimento da presente invenção podem ser utilizados em associação com qualquer material polimérico utilizado em materiais de embalagem convencionais e em recipientes, por exemplo, poliolefinas tais como polietileno ou polipropileno, poliésteres tais como poli(tereftalato de etileno), policarbonatos e similares. Muitos materiais poliméricos, tais como, por exemplo poliolefinas e policarbonatos, são conhecidos como sendo muito permeáveis aos gases. A expressão “permeável aos gases” é utilizada na presente memória descritiva para significar que um tal material polimérico tem uma permeabilidade aos gases maior do que os materiais de barreira, habitualmente pelo menos duas vezes tão grande. Os materiais poliméricos permeáveis aos gases são geralmente limitados para uso como embalagem de alimentos ou bebidas sensíveis ao oxigénio, ou para a embalagem de bebidas carbonatadas. Os materiais de barreira descritos na presente memória descritiva são especialmente apropriados para uso em combinação com materiais poliméricos tais como poliolefinas ou policarbonatos. Os materiais de poliolefinas e policarbonatos têm ambas permeabilidades ao oxigénio elevadas e permeabilidades ao dióxido de carbono elevadas, isto é, valores geralmente superiores a 100 centímetros cúbicos (cc) de oxigénio e maiores do que 250 cc de dióxido de carbono que permeiam uma amostra com uma espessura de 0,025 mm (um-mil), 645 cm quadrados (100 polegadas quadradas) no decurso do intervalo de 24 horas sob um diferencial de pressão parcial de oxigénio ou dióxido de carbono respectivamente de 1,01 bar (uma atmosfera) [0,39 cm³-mm/100cm²/bar/dia (100 cc-mil/100 in²/dia/atmosfera)] a 23°C e para uma humidade relativa igual a zero. Os recipientes ou materiais de embalagem de acordo com a presente invenção podem também incorporar um ou

mais outros materiais poliméricos tais como, por exemplo, cloreto de polivilideno, poliacrilonitrilo, poliestireno, copolímeros de acrilonitrilo-estireno, poliamidas, polifluorocarbonetos, e misturas ou outras combinações de tais materiais.

Podem aplicar-se os materiais de barreira quer como composições de revestimento à base de solvente ou de base aquosa termoendurecíveis sobre outros materiais poliméricos, por exemplo, materiais de embalagem ou recipientes, por quaisquer meios convencionais tais como pulverização, aplicação com rolo, imersão, aplicação com pincel e semelhantes. Preferem-se as aplicações por pulverização ou as aplicações com rolo. Por exemplo, podem utilizar-se técnicas de pulverização convencionais bem como equipamento para a aplicação dos componentes de revestimento curáveis.

De uma maneira geral, a solução da resina polimérica com função amina pronta para aplicação terá uma percentagem em peso de sólidos da resina na gama compreendida entre cerca de 15% em peso e cerca de 50% em peso, de preferência entre cerca de 25 e cerca de 40% em peso para as formas de realização que utilizam a via do produto de adição que reagiu previamente. Percentagens em peso de sólidos superiores podem apresentar dificuldades de aplicação, particularmente no caso da aplicação por pulverização, enquanto que percentagens em peso inferiores exigirão a eliminação de quantidades maiores de solvente durante o estágio de cura pelo calor. Para as formas de realização que utilizam a reacção directa da poliamina com o poliepóxido, o teor de sólidos superior a 50% pode ser aplicado com sucesso.

As composições de revestimento de acordo com a presente invenção podem incluir ainda outros aditivos que incluem pigmentos, catalisadores para composições de revestimento que envolvem uma reacção epóxi-amina, silicones ou agentes

tensioactivos. Por exemplo, a adição de pigmentos pode reduzir ainda a permeabilidade aos gases do material de barreira resultante. De entre os pigmentos úteis para reduzir as permeabilidades aos gases podem incluir-se dióxido de titânio, micas, pigmentos de sílica, talco e partículas de alumínio ou de vidro, por exemplo, flocos. Podem preferir-se micas, flocos de alumínio e flocos de vidro devido à estrutura semelhante a placa de tais pigmentos. De uma maneira geral, quando se incluem os pigmentos nas composições de revestimento, a razão em peso de pigmento para o ligante é igual a cerca de 1:1, de preferência igual a cerca de 0,3:1, e mais preferivelmente igual a cerca de 0,05:1, sendo o peso de ligante o peso total de sólidos da resina de poliamina-poliepóxido na composição de revestimento.

Podem incluir-se silicones das composições de revestimento de acordo com a presente invenção para facilitar a molhagem das superfícies poliméricas permeáveis aos gases. Silicones apropriados incluem diversos organosiloxanos tais como polidimetilsiloxano, polimetilfenilsiloxano e similares. São exemplos um silicone SF-1023 (um polimetilfenilsiloxano disponível a partir de General Electric Co.), silicone AF-70 (um polidimetilsiloxano disponível a partir de General Electric Co.), e silicone DF-100 S (um polidimetilsiloxano disponível a partir de Mazer Chemicals, uma divisão de PPG Industries, Inc.). Podem adicionar-se tais silicones às composições de revestimento em quantidades compreendidas entre cerca de 0,01 e cerca de 1,0 % em peso com base nos sólidos totais da resina na composição.

Podem incluir-se agentes tensioactivos nas composições de revestimento de base aquosa da presente invenção, tais como quando as resinas poliméricas não gelificadas com função amina se encontram em solução aquosa. Tais agentes tensioactivos podem ser geralmente qualquer agente tensioactivo não iónico ou

aniónico e podem ser utilizados para níveis de cerca de 0,01 a cerca de 1% em peso com base no peso total da solução.

De entre os catalisadores que podem ser incluídos nas composições de revestimento encontram-se aqueles que são geralmente utilizados como reagentes de epóxi-amina tais como aromáticos di-hidroxi (por exemplo resorcionol), fosfito de trifenilo, nitrato de cálcio e similares.

Na aplicação de uma composição de revestimento termoendurecível sobre um substrato para formar uma camada de um material de barreira, os componentes de uma composição de revestimento, por exemplo um poliepóxido e a resina polimérica não gelificada com função amina, são primeiramente misturados homogeneamente e então aplicados por meios apropriados tais como pulverização. Terminada a mistura, a composição de revestimento pode também ser deixada em repouso durante um intervalo de tempo (referido como tempo de ingestão) compreendido entre cerca de 5 minutos e cerca de 60 minutos antes da aplicação para melhorar a cura e a clareza. Este tempo de ingestão pode de uma maneira geral ser eliminado quando a poliamina é um aducto que previamente reagiu ou quando o solvente é o 2-butoxietanol. Após a aplicação da composição de revestimento, ela pode ser curada a temperaturas baixas da ordem da temperatura ambiente, isto é, cerca de 21°C (70°F), deixando uma cura gradual no decurso de diversas horas a diversos dias ou mais tempo. Contudo, uma tal temperatura de cura baixa é mais lenta do que o desejado para linhas de produção comerciais e não é tão eficaz na eliminação do solvente a partir do revestimento curado. Por consequência, prefere-se que o revestimento seja curado mediante aquecimento a temperaturas elevadas tão altas quanto possível sem distorcer os substratos plásticos e suficientemente elevada

para conduzir eficazmente o solvente particular a partir do revestimento. Para um solvente relativamente "lento", ou seja, um solvente que tem uma velocidade de evaporação relativamente lenta, podem ser apropriadas temperaturas compreendidas entre cerca de 54°C (130°F) e cerca de 110°C (230°F), de preferência entre cerca de 71°C (160°F) e cerca de 93°C (200°F) durante cerca de 1 minuto até cerca de 60 minutos. Para um solvente relativamente "rápido", ou seja um solvente que tem uma velocidade de evaporação relativamente alta, podem ser apropriadas temperaturas compreendidas entre 38°C (100°F) e 71°C (160°F), de preferência entre cerca de 49°C (120°F) e 66°C (150°F). A composição de revestimento termoendurecível pode ser aplicada e curada como uma camada única ou pode ser aplicada como camadas múltiplas com estádios de aquecimento múltiplos para eliminar o solvente de cada camada subsequente.

Os materiais de embalagem com camadas múltiplas de acordo com a presente invenção compreendem pelo menos uma camada de um material polimérico e permeável aos gases e pelo menos uma camada de um material de barreira que é o produto da reacção curado conforme descrito na presente memória descritiva. Numa forma de realização, pode formar-se um laminado que inclui uma camada de barreira, por exemplo, mediante aplicação por pulverização da composição de revestimento sobre uma primeira camada de um material polimérico permeável aos gases. Em seguida, pode aplicar-se uma segunda camada de um material polimérico permeável aos gases semelhante ou diferente na camada de barreira para formar um laminado e aquecer-se conforme descrito anteriormente ou eventualmente aquecer-se sob pressão.

Em formas de realização do material de embalagem com camadas múltiplas

da presente invenção em que o polipropileno (ou qualquer outra poliolefina) é o material polimérico permeável aos gases, a superfície do polipropileno é preferivelmente tratada para aumentar a tensão superficial por, por exemplo, tratamento de chama, tratamento coroa e similares, todos eles bem conhecidos dos técnicos da especialidade. Tais tratamentos encontram-se descritos em pormenor por Pinner et al. em Plastics: Surface and Finish, Butterworth & Co. Ltd. (1971), Capítulo 3, sobre tratamentos de superfície para películas de plástico recipientes, e esta descrição de tratamentos de superfície é incorporada na presente memória descritiva como referência. Tais tratamentos promovem uma melhor adesão da camada de barreira ao material de poliolefina.

Os materiais de embalagem em camadas múltiplas descritos anteriormente podem ser transformados em recipientes por técnicas de processamento de plástico convencionais. Por exemplo, podem formar-se folhas, películas e outras estruturas por técnicas de laminagem ou de extrusão bem conhecidas. O material de película ou de folha obtido a partir do material de embalagem com camadas múltiplas pode ser transformado em artigos tais como envólucros, sacos e similares.

Eventualmente, os recipientes que incluem pelo menos uma camada de um material de embalagem polimérica permeável aos gases podem ser previamente transformados em qualquer forma desejada e então pode aplicar-se pelo menos uma camada de um revestimento de barreira da presente invenção sobre um recipiente previamente formado de uma maneira análoga conforme descrito para os materiais de embalagem com camadas múltiplas. Os recipientes com camadas múltiplas e os materiais de embalagem com camadas múltiplas da presente invenção são apropriados idealmente para a embalagem de alimentos, bebidas, produtos

farmacêuticos e substâncias análogas. A vantagem principal dos materiais de embalagem e dos recipientes da presente invenção é a redução global do transporte de gases através das paredes do recipiente. Para se conduzir esta redução não é necessário que toda a área superficial do recipiente seja revestida com o material de barreira. Os materiais de barreira das formas de realização preferidas da presente invenção são susceptíveis de tais reduções significativas na permeabilidade de modo que o revestimento, por exemplo, de apenas de 50% ou menos da área superficial do recipiente pode conduzir a um aumento maior da duração do produto. O revestimento de apenas de uma parte da área superficial é vantajoso na medida em que o processo de revestimento pode ser simplificado pela aplicação do material de barreira apenas sobre as áreas do recipiente que são relativamente fáceis de revestir, tais como as paredes laterais verticais. O material de barreira pode também ser limitado a áreas do recipiente que se destinam a ser cobertas com uma etiqueta ou com outro material opaco, reduzindo assim os requisitos de aspecto de material de barreira. Quanto mais baixa for a permeabilidade do material de embalagem não revestido, menor será a área que é necessário revestir com o material de barreira da presente invenção. Por exemplo, os recipientes de poli(tereftalato de etileno) têm propriedades de barreira suficientemente boas de modo que são particularmente apropriados para o revestimento parcial do material de barreira.

O material de barreira com camadas múltiplas e os recipientes da presente invenção não exigem o uso de adesivos, de camadas de ligação ou similares entre os respectivos materiais poliméricos permeáveis aos gases e os materiais de barreira.

Embora os materiais de barreira de acordo com a presente invenção tenham sido descritos como sendo úteis como revestimentos numa variedade de materiais

poliméricos permeáveis aos gases, deve ser facilmente óbvio para os que lerem esta memória descrita que tais materiais de barreira podem ser utilizadas de modo diferente com materiais poliméricos permeáveis aos gases e podem ser úteis, por exemplo, como revestimentos sobre as superfícies metálicas em que o contacto com, por exemplo, o oxigénio, deve ser minimizado. Tais materiais de barreira podem ser utilizados sem quaisquer outros materiais poliméricos. Por exemplo, tais materiais de barreira podem ser transformados em películas finas tais como as películas vendidas vulgarmente para armazenagem de uso doméstico de, por exemplo, artigos alimentares em frigoríficos e/ou congeladores.

Constitui uma vantagem que os revestimentos de barreira curados da presente invenção sejam polímeros termoendurecíveis. Isto é preferido para recipientes para alimentos e bebidas de modo que o atrito de recipientes adjacentes durante o transporte não provoque o amolecimento localizado dos revestimentos de barreira e a danificação eventual do revestimento.

A presente invenção é descrita mais particularmente nos exemplos seguintes que devem ser entendidos como meramente ilustrativos uma vez que serão evidentes aos técnicos da especialidade numerosas modificações e variações.

A descrição seguinte dos aductos A a P são exemplos da preparação de aductos poliméricos não gelificados com função amina que são curados subsequentemente para formar materiais de barreira por reacção com poliepóxido como se descreverá numa secção subsequente.

ADUCTO A

Preparou-se um aducto não gelificado de epoxi-amina da seguinte maneira. Carregou-se um vaso de reacção com 1 mole (136 gramas) de MXDA e 835 gramas

de 1-metoxi-2-propanol. Aqueceu-se a mistura a 100°C sobre atmosfera de azoto e adicionou-se, no decurso de uma hora, uma mistura de 0,857 mole (322 gramas) de EPON 828 e 1980 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Manteve-se a mistura reaccional à temperatura de 100°C durante um total de cerca de 2 horas. Arrefeceu-se então a mistura até 70°C e extraiu-se sob vazio. O material resultante tinha um peso molecular teórico igual a cerca de 3100, uma percentagem de sólidos medida à temperatura de 110°C durante uma hora igual a 29,0 e um peso equivalente teórico de hidrogénio da amina igual a cerca de 200.

ADUCTO B

Preparou-se um aducto de epoxi-amina não gelificado da seguinte maneira. Carregou-se um vaso de reacção com 0,5 mole (68 gramas) de MXDA e 418 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Aqueceu-se a mistura a 100°C sob atmosfera de azoto e adicionou-se, no decurso de uma hora, uma mistura de 0,429 mole (112 gramas) de Heloxy 69 (éter resorcinol-diglicidílico) e 685 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Manteve-se a mistura reaccional a 100°C durante um total de cerca de 2 horas. Arrefeceu-se então a mistura até 70°C e extraiu-se sob vazio. O material resultante tinha um peso molecular teórico igual a cerca de 2510, uma percentagem de sólidos medida a 110°C durante uma hora de 52,1 e um peso equivalente teórico de hidrogénio da amina de cerca de 157.

ADUCTO C

Preparou-se um aducto não gelificado de epoxi-amina da seguinte maneira. Carregou-se um vaso de reacção com 1 mole (136 gramas) de MXDA e 408 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Aqueceu-se a mistura a 100°C sob atmosfera de azoto e

adicionou-se, no decurso de uma hora, uma mistura de 0,25 mole (100 gramas) de Tetrad X e 300 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Manteve-se a mistura reaccional a 100°C durante um total de cerca de 2 horas. O material resultante tinha um peso molecular teórico de cerca de 900, uma percentagem teórica de sólidos de 25,0 e um peso equivalente teórico de hidrogénio da amina de cerca de 78.

ADUCTO D

Preparou-se um aducto não gelificado de epoxi-amina da seguinte maneira. Carregou-se um vaso de reacção com 0,875 mole (119 gramas) de MXDA e 674 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Aqueceu-se a mistura a 100°C sob atmosfera de azoto e adicionou-se, no decurso de duas horas, uma mistura de 0,25 mole (100 gramas) de TETRAD X e 567 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Manteve-se a mistura reaccional a 100°C durante um total de cerca de 2 horas. Arrefeceu-se então a mistura até 70°C e extraiu-se sob vazio. O material resultante tinha um peso molecular teórico de cerca de 1670, uma percentagem de sólidos medida a 110°C durante uma hora de 29,8 e um peso equivalente teórico de hidrogénio da amina de cerca de 87.

ADUCTO E

Preparou-se um aducto não gelificado de epoxi-amina da seguinte maneira. Carregou-se um vaso de reacção com 0,5 mole (68 gramas) de MXDA e 418 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Aqueceu-se a mistura a 100°C sob atmosfera de azoto e adicionou-se, no decurso de duas horas, uma mistura de 0,227 mole (88 gramas) de DEN-431 epoxy e 538 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Manteve-se a mistura reaccional à temperatura de 100°C durante um total de cerca de 2 horas. Arrefeceu-

-se então a mistura até 70°C e extraiu-se sob vázio. O material resultante tinha um peso molecular teórico de cerca de 700, uma percentagem de sólidos medida a 110°C durante uma hora de 26,9 e um peso equivalente teórico de hidrogénio da amina de cerca de 104.

ADUCTO F

Preparou-se um aducto não gelificado de epoxi-amina da seguinte maneira. Carregou-se um vaso de reacção com 1 mole (189 gramas) de tetraetilenopentamina e 1161 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Aqueceu-se a mistura até 100°C sob atmosfera de azoto e adicionou-se, no decurso de uma hora, uma mistura de 0,857 mole (322 gramas) de EPON-828 epoxi e 1979 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Manteve-se a mistura reaccional à temperatura de 100°C durante um total de cerca de 2 horas. Arrefeceu-se então a mistura a 70°C e extraiu-se sob vázio. O material resultante tinha um peso molecular teórico de cerca de 3600, uma percentagem de sólidos medida a 110°C durante uma hora de 30,1 e um peso equivalente teórico de hidrogénio da amina de cerca de 98.

ADUCTO G

Preparou-se um aducto não gelificado de epoxi-amina da seguinte maneira. Carregou-se um vaso de reacção com 1 mole (189 gramas) de tetraetilenopentamina e 1161 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Aqueceu-se a mistura até 100°C sob atmosfera de azoto e adicionou-se, no decurso de uma hora, uma mistura de 0,25 mole (100 gramas) de TETRAD X epoxi e 614 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Manteve-se a mistura reaccional à temperatura de 100°C durante um total de cerca de 2 horas. Arrefeceu-se então a mistura a 70°C e extraiu-se sob vázio. O material

resultante tinha um peso molecular teórico de cerca de 1160, uma percentagem de sólidos medida a 110°C durante uma hora de 32,7 e um peso equivalente teórico de hidrogénio da amina de cerca de 48.

ADUCTO H

Preparou-se um aducto não gelificado de epoxi-amina da seguinte maneira. Carregou-se um vaso de reacção com 1 mole (103 gramas) de dietilenotriamina e 240 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Aqueceu-se a mistura até 100°C sob atmosfera de azoto e adicionou-se, no decurso de duas horas, uma mistura de 0,25 mole (100 gramas) de TETRAD X e 233 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Manteve-se a mistura reaccional à temperatura de 100°C durante um total de cerca de 2 horas. O material resultante tinha um peso molecular teórico de cerca de 800, uma percentagem teórica de sólidos de 30,0 e um peso equivalente teórico de hidrogénio da amina de cerca de 51.

ADUCTO I

Preparou-se um aducto não gelificado de epoxi-amina da seguinte maneira. Carregou-se um vaso de reacção com 1 mole (60 gramas) de etilenodiamina e 140 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Aqueceu-se a mistura até 100°C sob atmosfera de azoto e adicionou-se, no decurso de duas horas, uma mistura de 0,25 mole (100 gramas) de TETRAD X e 233 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Manteve-se a mistura reaccional à temperatura de 100°C durante um total de cerca de 2 horas. O material resultante tinha um peso molecular teórico de cerca de 650, uma percentagem teórica de sólidos de 30,0 e um peso equivalente teórico de hidrogénio da amina de cerca de 53.

ADUCTO J

Este aducto encontra-se disponível no comércio como "GASKAMINE 328" a partir de Mitsubishi Gas Chemical Co., e é um aducto de metaxililenodiamina com epicloridrina para uma razão molar de cerca de 2:1 de metaxililenodiamina para epicloridrina.

ADUCTO K

Carregaram-se etilenodiamina (240 gramas, 4 moles), hidróxido de sódio (80 gramas, 2 moles) e água (80 gramas) em um balão de 2 litros equipado com um agitador mecânico, um termopar, uma entrada de azoto e uma âmpola de carga. Ao frasco adicionou-se gota a gota e à temperatura ambiente no decurso de uma hora epicloridrina (185 gramas, 2 mole). Controlou-se a temperatura de reacção de modo a ser inferior a 60°C com um banho de água gelada. Uma vez terminada a adição, manteve-se a mistura reaccional à temperatura de 100°C durante três horas. Arrefeceu-se o balão até 30°C e extraiu-se a água do balão mediante baixo vazio. Deixou-se a mistura reaccional em repouso durante a noite após o que se isolou o produto mediante centrifugação do sal.

ADUCTO L

Carregaram-se num balão de 2 litros equipado com um agitador mecânico, um termopar, uma entrada de azoto e uma âmpola de carga, dietilenotriamina (412 gramas, 4 moles), hidróxido de sódio (80 gramas, 2 moles) e água (80 gramas). Adicionaram-se gota a gota ao balão e à temperatura ambiente durante um intervalo de tempo de três horas epicloridrina (185 gramas, 2 mole). Controlou-se a temperatura de reacção de modo a manter-se abaixo de 60°C com um banho de água gelada. Uma vez terminada a adição, manteve-se a mistura reaccional à temperatura

258

de 110°C durante três horas. Arrefeceu-se a mistura reaccional à temperatura ambiente e adicionaram-se 500 mililitros de uma mistura a 1:1 de n-butanol e água ao balão e agitou-se durante 30 minutos à temperatura ambiente. Separou-se a camada orgânica por meio de uma âmpola separadora e secou-se com sulfato de magnésio anidro. Eliminou-se por extracção o n-butanol da camada orgânica mediante destilação sob vazio e isolou-se o produto no balão.

ADUCTO M

Este aducto é uma base de Mannich obtida a partir da reacção de metaxililenediamina com fenol e formaldeído. O aducto M encontra-se disponível no comércio como "ANCAMINE 1856" a partir de Pacific Anchor Chemical Corporation divisão de Air Products and Chemicals, Inc.

ADUCTO N

Este aducto é uma base de Mannich obtida a partir da reacção de dietileno-triamina com fenol e formaldeído. O aducto N encontra-se disponível no comércio como "ANCAMINE 1637" a partir de Pacific Anchor Chemical Corporation divisão de Air Products and Chemicals, Inc.

ADUCTO O

Este aducto é uma base de Mannich obtida a partir da reacção de uma amina cicloalifática com fenol e formaldeído. O aducto O encontra-se disponível no comércio como "ANCAMINE MCA" a partir de Pacific Anchor Chemical Corporation divisão de Air Products and Chemicals, Inc.

ADUCTO P

Preparou-se um aducto não gelificado de epoxi-amina da seguinte maneira. Carregou-se um vaso de reacção com 0,5 mole (94,5 gramas) de

tetraetilenopentamina e 221 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Aqueceu-se a mistura até 100°C sob atmosfera de azoto e adicionou-se, no decurso de duas horas, uma mistura de 0,227 mole (88 gramas) de DEN-431 epóxi e 204 gramas de 1-metoxi-2-propanol. Manteve-se a mistura reaccional à temperatura de 100°C durante um total de cerca de 2 horas. O material resultante tinha um peso molecular teórico de cerca de 800, uma percentagem teórica de sólidos medida a 110°C durante uma hora de 28,9 e um peso equivalente teórico de hidrogénio da amina de cerca de 61.

PREPARAÇÃO DO REVESTIMENTO E ENSAIO

Prepararam-se amostras para o ensaio de permeabilidade ao oxigénio a partir de cada um dos aductos descritos anteriormente e curaram-se com vários poliepóxidos. Os resultados encontram-se descritos no Quadro I. Na maioria dos exemplos, curou-se o aducto quer com "DEN-431" de Dow Chemical Company, uma resina de epóxi novolaca, ou com "TETRAD X" de Mitsubishi Gas Chemical Company, um produto da reacção de tetraglicidilo de metaxilileno-diamina. Utilizou-se cada um dos exemplos em que o poliepóxido de cura era "DEN-431", em uma quantidade tal que a razão dos equivalentes dos hidrogénios activos da amina no aducto para os equivalentes de grupos epóxi no poliepóxido de cura é de 2,8:1. Nos casos em que se utilizou o "TETRAD X" como poliepóxido de cura, a razão era de 2,3:1. No exemplo 19, o poliepóxido de cura era o "EPON 828", um éter diglicidílico de bisfenol A da Shell Chemical Company, caso esse em que a razão de cura era de 3:1. No exemplo 28, o poliepóxido de cura era "EPON 862", um éter diglicidílico de bisfenol F da Shell Chemical Company, caso esse em que a razão de cura era de 3:1. No exemplo 20, o poliepóxido de cura era "HELOXY® 69", um éter diglicidílico de resorcionol de Shell Chemical Company, caso esse em

que a razão de cura era de 2,3:1. No exemplo 21, o poliepóxido de cura era "EPI-REZ® A-100", um éster diglicídico de ácido ftálico de Shell Chemical Company, caso esse em que a razão de cura era de 2,1:1. No exemplo 27, o poliepóxido de cura era "Epoxy Resin 0500", um triglicídilo-para-aminofenol de Ciba-Geigy corporation, caso esse em que a razão de cura era de 2,3:1.

Cada preparação de exemplo de revestimento envolveu a adição a um recipiente de amostragem de um dos aductos de poliamina A a P descritos anteriormente em 1-metoxi-2-propanol ("DOWANOL® PM" de Dow Chemical Company), uma pequena quantidade de água (cerca de 3-5% de sólidos da resina), e uma pequena quantidade de silicone "SF-1023", agente tensioactivo da General Electric (cerca de 0,2% com base nos sólidos da resina). Agitou-se a amostra manualmente até à homogeneidade, e adicionou-se uma quantidade suficiente do poliepóxido para se obter as razões estabelecidas anteriormente de NH/epóxi. Agitou-se novamente a amostra até à homogeneidade e deixou-se então em repouso durante um intervalo de tempo adequado para permitir ocorrência de ingestão suficiente de tal modo que foi possível obter películas transparentes (cerca de uma hora). Incluiu-se 1-metoxi-2-propanol suficiente para se obter uma composição de revestimento com 35-40% de sólidos. Utilizou-se uma barra de arame enrolado com 0,68 mm (0,028 polegada) para estirar a amostra sobre uma película de 0,5 mm (2 mil) de tereftalato de polietileno (PET). Aqueceu-se a amostra de película revestida durante 30 minutos a 63°C (145°F) numa estufa de laboratório para produzir um revestimento curado com cerca de 0,013-0,015 mm (0,5-0,6 mil). Deixou-se envelhecer a amostra de revestimento à temperatura ambiente durante quatro dias antes do ensaio. Mediram-se as velocidades de transmissão do oxigénio à

temperatura de 30°C utilizando um OXTRAN 1000 para os resultados da humidade relativa igual a 0% e os resultados da humidade relativa compreendidos entre 20-25%, e um OXTRAN 2/20 para os resultados de humidade relativa compreendidos entre 50-55% e os resultados de humidade relativa compreendidos entre 70-75%. Obtiveram-se os resultados de humidade relativa compreendidos entre 20-25% a partir do OXTRAN 1000 utilizando água nos tubos do borbulhador de gás do instrumento de ensaio. As humidades relativas encontram-se indicadas nos quadros nominalmente como 0%, 25%, 50% e 75%. Calcularam-se as constantes de permeabilidade ao oxigénio para as amostras de revestimento a partir dos resultados para as amostras revestidas com PET utilizando a equação seguinte:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_2} + \frac{DFT}{P_{O_2}}$$

em que R_1 = velocidade de transmissão do PET revestido (cc/100 in²/atm/dia)

R_2 = velocidade de transmissão de película de PET (cc/100 in²/atm/dia)

DFT = espessura da película seca de revestimento (mil)

P_{O_2} = constante de permeabilidade do oxigénio de revestimento (cc-mil/100 in²/atm/dia), que pode ser convertida em cm³-mm/100 cm²/bar/dia por multiplicação do último valor por 0.00389.

ZS

QUADRO I

Exemplo Nº	Aducto de Poliamina	Poliepóxido	Constantes de Permeabilidade ao O ₂			
			0%	25%	50%	75%
1 ⁻	A (MXDA+EPON 828)	DEN-431	2,62	1,60	1,18	2,19
2 ⁻	" "	TETRAD X	1,57	1,11	0,68	0,72
3 ⁺	P (TEPA+DEN-431)	DEN-431	1,34	0,88	0,66	1,67
4 ⁻	" "	TETRAD X	0,22	0,09	0,16	0,65
5 ⁻	F (TEPA+EPON 828)	DEN-431	1,96	1,03	0,90	1,12
6 ⁻	" "	TETRAD X	0,65	0,34	0,34	0,38
7	G (TEPA+TETRAD X)	DEN-431	0,69	0,18	0,53	1,14
8 ⁺	" "	TETRAD X	0,05	0,04	0,15	1,51
9 ⁺	H (DETA+TETRAD X)	DEN-431	0,69	0,35	0,51	1,17
10 ⁻	" "	TETRAD X	0,06	0,04	0,08	0,65
11 ⁺	I (EDA+TETRAD X)	DEN-431	0,73	0,46	0,52	1,14
12 ⁺	" "	TETRAD X	0,35	0,16	0,24	0,89
13 ⁺	K (EDA+ epicloridrina)	DEN-431	11,4	5,80	3,78	---
	" "	TETRAD X	1,55	0,91	1,21	0,25
14 ⁻	L (DETA+					
15 ⁻	epicloridrina)	DEN-431	1,09	1,44	0,99	0,95
	" "	TETRAD X	1,09	0,65	0,51	0,41
16 ⁻	J (MXDA+					
17	epicloridrina)	DEN-431	0,29	0,15	0,19	0,55
	" "	TETRAD X	0,14	0,06	0,06	0,19
18	" "	EPON 828	0,72	0,30	0,49	1,25
19	" "	RDGE	0,15	0,09	0,06	0,18
20	" "	PhDGE	0,43	0,13	0,14	0,79
21	B (MXDA+RDGE)	DEN-431	0,51	0,24	0,46	0,91
22	" "	TETRAD X	0,28	0,09	0,09	0,11
23	C (MXDA+TETRAD X)	DEN-431	0,57	0,20	0,31	0,82
24	" "	TETRAD X	0,16	0,07	0,08	0,16
25	D (MXDA+TETRAD X)	TETRAD X	0,21	0,05	0,07	0,20
26	J (MXDA+					
27	epicloridrina)	C-G 0500	0,11	0,05	0,06	0,13
	" "	EPON 862	0,50	0,33	0,25	0,75
28	E (MXDA+DEN-431)	DEN-431	0,70	0,52	0,41	1,59
29	" "	TETRAD X	0,54	0,19	0,21	0,29
30	M (Base de Mannich					
31	MXDA)	DEN-431	0,65	1,05	1,27	2,59
	" "	TETRAD X	0,14	0,19	0,18	0,63
32	N (Base de Mannich					
33 ⁺	DETA)	DEN-431	0,70	0,27	0,56	1,54
	" "	TETRAD X	0,16	0,09	0,21	1,18
34 ⁺	O (Base de Mannich					
35 ⁺	cicloalifática)	DEN-431	4,97	1,91	2,05	2,18
	" "	TETRAD X	5,94	1,93	1,65	1,48
36 ⁻						

* cc-mil/100 in²/atm/dia** para converter em unidades de cm³-mm/100 cm²/bar/dia. multiplicar os valores da tabela por

0,00389

* comparativo

Os exemplos 1 a 16 são exemplos comparativos fora do âmbito da presente invenção que contêm quantidades substanciais de grupos polietileno poliamina ou grupos bisfenol A. Os exemplos 17 a 21, 27 e 28 demonstram formas de realização da presente invenção que utilizam a opção a tipo aductos derivados de uma poliamina com elevado teor de aromáticos e epiclоридrina. Os exemplos 22 a 26 representam formas de realização da presente invenção que utilizam aductos derivados de poliepoxidos seleccionados conforme definidos na opção (b) anterior. Os exemplos 29 e 30 representam formas de realização da presente invenção que utilizam o aducto derivado de novolaca-poliepóxicos ou poliepóxicos de bisfenol F de acordo com a opção (c). Os exemplos 31 a 36 envolvem aductos do tipo base de Mannich tal como na opção (d), de que o exemplo 32 demonstra os resultados desejáveis. Pode notar-se nos exemplos 18, 20, 23, 25, 26 e 27 combinações particularmente excelentes de permeabilidade ao oxigénio e resistência à humidade.

CONSTANTE DE PERMEABILIDADE VS. RAZÃO NH/EPOXI PARA HUMIDADE RELATIVA SUPERIOR

Preparou-se uma outra série de revestimentos de poliepóxico-poliamina com razões variáveis de poliamina para poliepóxico e ensaiaram-se no tocante à permeabilidade ao oxigénio para níveis de humidade relativa elevada. Os resultados encontram-se reunidos no Quadro II. Como o aducto de poliamina, cada composição nesta série utilizou "GASKAMINE 328" poliamina de Mitsubishi Gas Chemical Company, que é um produto da reacção de metaxilileno-diamina com epiclоридrina. Em metade das composições o poliepóxico era "DEN-341" de Dow Chemical Company, uma resina de epoxi novolaca. Na outra metade das composições do poliepóxico era "TETRAD X" de Mitsubishi Gas Chemical Company, um produto

da reacção de tetraglicidilo de metaxilileno-diamina. O que se segue é uma preparação de amostra típica para esta série de exemplos.

Preparou-se uma amostra para o ensaio de permeabilidade ao oxigénio mediante adição a um recipiente de amostra de 8,0 gramas (0,145 equivalente) de GASKAMINE 328., 18,0 gramas de 1-metoxi-2-propanol, 0,2 grama de água e 0,04 grama de silicone SF-1023, um agente tensioactivo da General Electric. Agitou-se a amostra manualmente até à homogeneidade e adicionaram-se 9,5 gramas (0,052 equivalente) de resina epoxi DEN-431 para se obter uma amostra de NH/epoxi com uma razão de 2,8. Agitou-se novamente a amostra até à homogeneidade e deixou-se então em repouso durante um intervalo de tempo adequado para permitir a ingestão suficiente de modo que se podem obter películas transparentes (cerca de uma hora). Utilizou-se uma barra de arame enrolado com um diâmetro igual a 0,68 mm (0,028 polegadas) para estirar uma amostra sobre película de teraftalato de polietileno (PET) com 0,025 mm (2 mil). Aqueceu-se a amostra de película revestida durante 30 minutos à temperatura de 145°F numa estufa de laboratório para produzir um revestimento curado com cerca de 0,013-0,015 mm (0,5-0,6 mil). Deixou-se envelhecer a amostra de revestimento à temperatura ambiente durante quatro dias antes do ensaio. Mediram-se as velocidades de transmissão do oxigénio à temperatura de 30°C utilizando um OXTRAN 2/20 para os resultados de 50-55% de humidade relativa e 70-75% de humidade relativa. As constantes de permeabilidade ao oxigénio para as amostras de revestimento foram calculadas a partir da equação indicada anteriormente. Prepararam-se as outras amostras de revestimento e ensaiaram-se da mesma maneira, utilizando pesos apropriados do componente de poliamina e do componente de poliepóxido para se

obter a razão indicada NH/epoxi e 1-metoxi-propanol suficiente para se obter uma amostra com 35-40% de sólidos.

QUADRO II

Exemplo N°	Resina Epoxi	NH*/Epoxi	P _{O₂} (cc-mil/100 in ² /atm/dia) @ 30°C **	
			50-55% H.R.	70-75% H.R.
37	DEN-431	1,0	0,77	0,75
38	"	1,5	0,56	0,53
39	"	2,0	0,25	0,29
40	"	2,5	0,25	0,44
41	"	2,8	0,25	0,55
42	"	3,0	0,30	1,20
43	"	3,5	0,29	1,35
44	TETRAD-X	1,0	0,25	0,40
45	"	1,5	0,11	0,13
46	"	2,0	0,10	0,15
47	"	2,3	0,06	0,19
48	"	2,6	0,09	0,26
49	"	3,0	0,10	0,68
50	"	3,5	0,21	2,54

* O componente de amina era GASKAMINE 328 em cada um destes exemplos.

** para converter em unidades de cm³-mm/100 cm²/bar/dia, multiplicar os valores da tabela por 0,00389.

Pode notar-se que os resultados do Quadro II mostram uma permeabilidade minimizada para razões NH/epoxi superiores a 1,5. Pode também ver-se que quantidades excessivas de NH (por exemplo, razões superiores a 3,0) resultam numa permeabilidade aumentada, particularmente para uma humidade superior.

As permeabilidades nos exemplos anteriores foram dadas apenas para o oxigénio devido à disponibilidade de equipamento para medir as permeabilidades ao oxigénio para diversos níveis de humidade relativa. Observou-se que as permeabilidades para o dióxido de carbono (tal como para alguns outros gases) eram paralelas às do oxigénio. Que os revestimentos da presente invenção exigem permeabilidades muito baixas ao dióxido de carbono encontra-se demonstrado nos exemplos 51-56, cujos resultados se encontram referidos no Quadro III. O processo dos Exemplos 51-56 era o mesmo que nos exemplos anteriores e utilizou vários dos aductos funcionais de poliamina descritos anteriormente e foram curados com os

poliepóxidos indicados no Quadro III para as razões indicadas de equivalente de hidrogénio na amina para equivalente de grupo epoxi. Mediram-se as permeabilidades ao dióxido de carbono com um Mocon PERMATRAN C-IV para uma humidade relativa de 0% a 30°C. As unidades da constante de permeabilidade ao dióxido de carbono no Quadro III são cc-mil/100 polegadas²/atm/dia. As constantes podem ser convertidas em unidades de cm³-mm/100 cm²/bar/dia mediante multiplicação dos valores do quadro por 0,00389.

QUADRO III

Exemplo Nº	Aducto de Poliamina	Poliepóxido	NH / Epoxi	Constante de Permeabilidade ao CO ₂
51	J (MXDA+ epicloridrina)	DEN-431	3,0	0,08
52	" " "	EPON 862	3,0	0,17
53	" " "	TETRAD X	2,3	0,06
54	B (MXDA+RDGE)	TETRAD X	2,3	0,35
55	M (Base de Mannich)	TETRAD X	2,5	0,49
56	J (MXDA+ epicloridrina)	DEN-444	3,0	0,08

A presente invenção foi descrita em associação com formas de realização específicas a fim de provar o melhor modo de realização da invenção, mas deve compreender-se que outras variações e modificações tal como são conhecidas dos técnicos da especialidade podem ser salientadas sem que se verifique um afastamento do âmbito da presente invenção tal como definido nas reivindicações anexas.

Lisboa, 6 de Junho de 2000

J. Sampaio
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

José de Sampaio
JOSÉ DE SAMPAIO
A.O.P.I.
Rua do Salitre, 195, 1/2-Drt.
1250 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

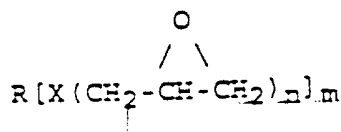
1. Revestimento de barreira que compreende o produto da reacção de uma poliamina (A) e um poliepóxido (B) para uma razão de hidrogénio activo da amina em (A) para grupo epóxi em (B) de pelo menos 1,5:1, em que a poliamina (A) é um produto não gelificado da reacção de:

(I) uma poliamina inicial em que pelo menos 50% dos átomos de carbono são aromáticos; e

(II) pelo menos um dos seguintes:

(a) epicloridrina;

(b) um poliepóxido de fórmula geral



na qual

o símbolo R representa um grupo fenileno ou naftileno;

o símbolo X representa N, NR', CH₂N, CH₂NR', O, C(O)-O, ou as suas combinações;

o símbolo R' representa um grupo alquilo que contém 1-3 átomos de carbono, ou um grupo cianoetilo ou cianopropilo;

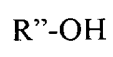
o símbolo n representa o número 1 ou 2;

o símbolo m representa um número compreendido entre 2 e 4;

(c) uma resina de novolaca epóxi ou uma resina epóxi de bisfenol F;

ou

(d) formaldeído e um fenol de fórmula geral

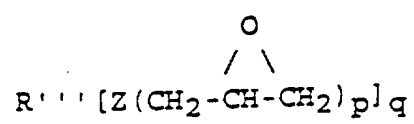


na qual o símbolo R'' representa um grupo aromático ou um grupo aromático fundido que pode conter substituições alquilo com 1 a 4 átomos de carbono.

2. Revestimento de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a poliamina inicial ser um composto em que pelo menos 60% dos átomos de carbono são aromáticos.

3. Revestimento de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a poliamina inicial ser um composto de benzeno ou naftaleno de polissubstituído por aminometilo.

4. Revestimento de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o poliepóxido (B) ser um poliepóxido com a fórmula geral



na qual

o símbolo R''' representa um grupo fenileno ou naftileno

o símbolo Z representa N, NR', CH₂N, CH₂NR', O, C(O)-O, ou as suas combinações

o símbolo R' representa um grupo alquilo contendo 1 a 3 átomos de carbono, ou um grupo cianoetilo ou cianopropilo

o símbolo p representa o número 1 ou 2

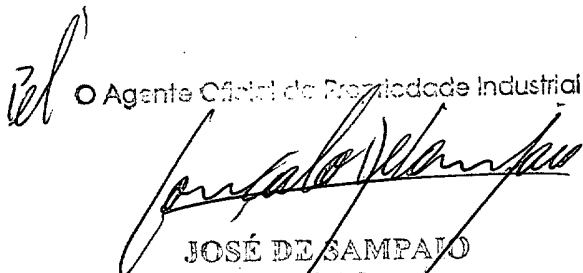
o símbolo q representa um número compreendido entre 2 e 4.

5. Revestimento de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o poliepóxido (B) compreender N,N,N',N'-tetraquis (oxiranilmetil)-1,3-benzeno-dimetanamina.

6. Revestimento de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de o poliepóxido (b) compreender N,N,N',N'-tetraquis (oxiranilmetil)-1,3-benzeno-dimetanamina.

7. Revestimento de acordo com a reivindicação 1, que compreende uma rede polimérica curada que contém pelo menos 50% numa base em peso de grupos benzeno ou naftaleno polissubstituídos por grupos aminometilo.

Lisboa, 6 de Junho de 2000


○ Agente Oficial da Propriedade Industrial
JOSE DE SAMPAIO
A.O.P.I.
Rua do Salitre, 193, r/c-Drt.
1250 LISBOA

RESUMO

“REVESTIMENTOS DE BARREIRA DE EPÓXI/AMINA”

Proporcionam-se revestimentos de barreira aos gases de poliepóxido-poliamina para uso em materiais de embalagem tais como recipientes poliméricos com uma permeabilidade baixa mais estável em condições de humidade elevada por inclusão de um teor elevado de aromáticos em sistemas curados com um excesso substancial de poliamina. A poliamina é um aducto de uma poliamina contendo um teor elevado de aromáticos que reagiram com epiclorigrina, alguns poliepóxidos, resina de novolaca epóxi, resina epóxi de bisfenol F, ou formaldeído/fenol bases de Mannich. Cura-se o aducto de poliamina com poliepóxido que também pode ter um teor de aromáticos, com exclusão das resinas epóxi de bisfenol A.

Lisboa, 6 de Junho de 2000



○ Agente Oficial da Propriedade Industrial



JOSÉ DE SAMPAIO
A.O.P.I.
Rua do Salitre, 195, c/c-Drt.
1250 LISBOA