



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0711006-5 A2**

(22) Data de Depósito: 24/05/2007
(43) Data da Publicação: 23/08/2011
(RPI 2120)



(51) *Int.Cl.:*
C08G 63/664 2006.01

(54) Título: **LATA DE ALIMENTOS, COMPOSIÇÃO PARA REVESTIR UMA LATA DE ALIMENTOS DE POLIÉSTER**

(30) Prioridade Unionista: 30/05/2006 US 11/442,866

(73) Titular(es): PPG INDUSTRIES OHI, INC.

(72) Inventor(es): John M. Dudik, Ken W. Niederst, MARY ANN M. FUHRY, RONALD R. AMBROSE

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2007069610 de 24/05/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/143407 de 13/12/2007

(57) Resumo: LATA DE ALIMENTOS, COMPOSIÇÃO PARA REVESTIR UMA LATA DE ALIMENTOS E POLIÉSTER. Divulgam-se poliésteres compreendendo o produto de reação de um poliol e um bis-epóxi reagido com um ácido carboxílico e/ou éster mono- e/ou difenólico. Divulgam-se também latas de alimentos revestidas pelo menos em parte no interior com uma composição compreendendo estes poliésteres. A composição usada nas latas de alimentos é substancialmente livre de BPA e BPF e substancialmente livre de BADGE e BFDGE. Divulgam-se também latas de alimentos revestidas pelo menos em parte no interior com uma composição compreendendo um poliéster tendo uma perda de peso molecular de menos que 50% num meio ácido.



PI0711006-5

"LATA DE ALIMENTOS, COMPOSIÇÃO PARA REVESTIR UMA LATA DE ALIMENTOS E POLIÉSTER".

Campo da invenção

A presente invenção refere-se a poliésteres compreendendo
5 o produto de reação de um poliol e um bis-epóxi reagido
com um ácido carboxílico mono- e/ou di-fenólico e/ou
éster. A presente invenção refere-se ainda a latas de
alimentos revestidas com uma composição compreendendo
tais poliésteres. A presente invenção refere-se ainda a
10 latas de alimentos revestidas com uma composição
compreendendo um poliéster que tem uma perda em peso
molecular de menos que 50% num meio ácido.

Histórico da invenção

Está bem estabelecida a aplicação de várias soluções de
15 tratamento e de pré-tratamento para retardar ou inibir
corrosão. Isto é particularmente verdadeiro na área de
latas metálicas para alimentos ou bebidas. Aplicam-se os
revestimentos no interior de tais recipientes para
impedir que o conteúdo entre em contato com o metal do
20 recipiente. O contato entre o metal e o alimento ou
bebida pode conduzir à corrosão do recipiente metálico,
que pode então contaminar o alimento ou bebida. Isto é
particularmente verdadeiro quando os conteúdos das latas
são de natureza ácida, tais como produtos baseados em
25 tomate e refrigerantes. Os revestimentos aplicados no
interior de latas de alimentos e bebidas também podem
auxiliar a impedir corrosão no espaço superior das latas,
que é a área entre a linha de enchimento do produto
alimentício e a tampa da lata; a corrosão no espaço
30 superior é particularmente problemática com produtos
alimentícios tendo um elevado conteúdo de sal.

Além da proteção contra corrosão, os revestimentos para
latas de alimentos e bebidas devem ser não tóxicos, e não
devem afetar adversamente o sabor do alimento ou bebida
35 na lata. Deseja-se também resistência ao "estalo",
"branqueamento" e/ou "empolamento".

Determinados revestimento são aplicáveis particularmente

sobre estoque de metal bobinado, tal como o estoque de metal bobinado do qual as extremidades de latas são confeccionadas, "folha de flandres para fundos e tampas de latas". Uma vez que os revestimentos projetados para uso em folha de flandres para fundos e tampas de latas antes das extremidades (fundos e tampas) serem cortadas e do estoque de metal bobinado, elas também são tipicamente flexíveis e/ou extensíveis. Por exemplo, revestem-se ambos os lados da folha de flandres para fundos e tampas de latas. A partir daí, a folha de flandres para fundos e tampas de latas é perfurada, estriada para a abertura "pop-top" (com estalido de topo) e depois se fixa o anel de abertura "pop-top" com um pino que é fabricado separadamente. A tampa é então fixada no corpo da lata, por um processo de laminação de borda. Conseqüentemente, o revestimento aplicado na folha de flandres para fundos e tampas de latas tem tipicamente um grau mínimo de tenacidade e flexibilidade, tal que ele possa suportar processos de fabricação extensivos, além de algumas ou de todas as outras características desejáveis acima discutidas.

No passado, usaram-se vários revestimentos baseados em epóxi e revestimentos baseados em poli(cloreto de vinila) para revestir o interior de latas metálicas para impedir corrosão. Entretanto, a reciclagem de materiais contendo poli(cloreto de vinila) ou polímeros de vinila contendo haleto relacionados pode gerar subprodutos tóxicos; além disso, estes polímeros são tipicamente formulados com plastificantes com funcionalidade epóxi. Ademais, revestimentos baseados em epóxi são preparados com monômeros tais como bisfenol A ("BPA"), bisfenol F ("BPF") e diglicidil éteres destes (isto é diglicidil éter de bisfenol A ("BADGE") e diglicidil éter de bisfenol F ("BFDGE")); relatou-se que determinados destes compostos têm efeitos negativos à saúde. Apesar de terem sido feitas tentativas para limpar o epóxi não reagido residual, por exemplo, com polímeros de funcionalidade

ácida, isto não resolve adequadamente o problema; algum BADGE/BFDGE livre ou seus subprodutos ainda permanecerão. Autoridades governamentais, particularmente na Europa, restringem a quantidade de BPA, BPF, BADGE, BFDGE livres e/ou seus subprodutos que sejam aceitáveis. Entretanto, muitas composições que satisfazem estas exigências podem ter estabilidade insatisfatória, tais como poliésteres que degradam muito rapidamente na presença de catalisadores ácidos. Portanto, há necessidade de revestimentos de latas para alimentos e bebidas que sejam substancialmente livres de BPA, BPF, BADGE, BFDGE e/ou produtos de vinila halogenados; são particularmente desejados revestimentos de latas tendo resistência à degradação em meios ácidos.

15 Sumário da invenção

A presente invenção refere-se a um poliéster compreendendo o produto de reação de: (a) um poliol; e (b) um bis-epóxi reagido com um ácido carboxílico mono- e/ou di-fenólico e/ou éster.

20 A presente invenção refere-se ainda a latas de alimentos revestidas pelo menos em parte no interior com uma composição compreendendo um poliéster compreendendo o produto de reação de: (a) um poliol; e (b) um bis-epóxi reagido com um ácido carboxílico mono- e/ou di-fenólico e/ou éster, sendo que a composição é substancialmente livre de BPA e BPF e substancialmente livre de BADGE e BFDGE.

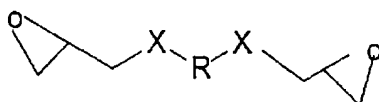
A presente invenção refere-se ainda a latas de alimentos revestidas pelo menos em parte no interior com uma composição compreendendo um poliéster que tem uma perda em peso molecular menor que 50% num meio ácido.

30 Descrição detalhada da invenção

A presente invenção refere-se a um poliéster compreendendo o produto de reação de: (a) um poliol; e (b) um bis-epóxi reagido com um ácido carboxílico mono- e/ou di-fenólico e/ou éster. Usa-se aqui o termo "poliol" para referir-se a qualquer composto tendo dois ou mais

grupos hidroxila. Os polióis apropriados incluem, mas não se limitam a, glicóis alquilênicos, tais como etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, dipropileno glicol, trietileno glicol, tripropileno glicol, hexileno glicol, poli(glicol etilênico), poli(glicol propilênico) e neopentil glicol; bisfenol A hidrogenado, ciclohexanodiol; 1,3-propanodiol; glicol; 1,4-butanodiol; 1,3-butanodiol; butil etil propanodiol; trimetil pentanodiol; ciclo-hexano dimetanol; caprolactonadiol; , por exemplo, o produto de reação de épsilon-caprolactona e etileno glicol; bisfenóis hidroxil alquilados; poliéteres glicóis, por exemplo, poli(oxi tetrametileno)glicol e similares. Também podem ser usados polióis de funcionalidade maior em quantidade limitada, contanto que eles não tenham quaisquer efeitos adversos sobre a flexibilidade. Exemplos incluem trimetilolpropano, trimetilol etano, pentaeritritol, e similares.

O poliol reage com o produto de reação de um bis-epóxi e um ácido carboxílico mono- e/ou di-fenólico e/ou éster. O termo "bis-epóxi" refere-se a qualquer composto que tenha dois grupos epóxi, tais como grupos epóxi terminais. Os compostos de bis-epóxi apropriados incluem diglicidil ésteres e/ou éteres. São particularmente apropriados os diglicidil éteres tendo dois anéis fenólicos que foram hidrogenados, tal como EPONEX 1510, que é o diglicidil éter de bisfenol A hidrogenado, obtível comercialmente de Hexion, e diglicidil éteres tendo um anel fenólico, tal como diglicidil éter de resorcinol. Determinados compostos de bis-epóxi podem ter a fórmula geral (I):



na qual R é uma parcela alquila, cicloalquila ou arila e cada X é o mesmo ou diferente e é ou O, CR₁ ou NR₁, sendo que R₁ é H ou alquila.

Compreender-se-á que os grupos epóxi reagem com os grupos hidroxil dos ácidos carboxílicos e/o ésteres fenólicos para formar um bis-ácido carboxílico ou um bis-éster. O

bis-ácido carboxílico ou bis-éster reage então com um poliol para formar um poliéster. Tipicamente, o bis-epóxi reage com os ácidos carboxílicos e/ou ésteres fenólicos numa razão de 1,1:2, tal como 1,5:2, ou 1:1,5, ou 1:>1 a 2, ou 1:2. Ácidos carboxílicos e/ou ésteres mono-fenólicos são particularmente apropriados, e incluem os ésteres de ácido para-hidroxibenzóico ou "parabenos", tais como metil parabeno, etil parabeno, propil parabeno, butil parabeno, isobutil parabeno, isopropil parabeno, e/ou benzil parabeno. Os ácidos carboxílicos e/ou ésteres di-fenólicos apropriados incluem ácido di-fenólico. Compreender-se-á que quando se usa um ácido carboxílico e/ou éster fenólico com mais do que um grupo OH, condições devem ser mantidas a fim de evitar gelificação do produto.

Tipicamente, o peso molecular médio ponderal (" M_w ") do poliéster será 4.000 ou maior, tal como 11.000 ou maior, tal como 14.000 a 15.000, ou ainda maior. Descobriu-se que determinados poliésteres da presente invenção têm resistência à degradação particularmente boa em meios ácidos. Mais especificamente, estes poliésteres têm uma perda em peso molecular menor que 50%, tal como menor que 40%, menor que 30%, ou menor que 20%, num meio ácido. Como demonstrado nos exemplos, determinados poliésteres da presente invenção, e revestimentos nos quais eles são colocados, são muito mais resistentes à degradação e à perda de peso molecular em meios ácidos quando comparados com outros poliésteres e revestimentos contendo os mesmos. Isto é uma descoberta significativa, uma vez que tal degradação pode limitar o desempenho de revestimentos de poliéster. "Meios ácidos" e termos semelhantes quando aqui usados referem-se a meios nos quais um ácido ou ácidos tendo um pK_a (ou pK_a médio se for usado mais que um ácido) menor que 5, tal como menor que 3, estão presentes numa concentração de cerca de 0,02 equivalente por grama de sólidos de poliéster. Compreender-se-á que um meio ácido pode resultar quando se usar qualquer

número dos catalisadores ácidos usados tipicamente para curar composições baseadas em poliéster. Portanto, a resistência à degradação (medida, por exemplo, como perda de peso molecular) em tais ambientes é significativa. Se
5 um poliéster ou revestimento de poliéster tiver uma perda em peso molecular menor que 50%, 40%, 30%, ou 20% pode ser determinada por aqueles treinados na técnica colocando o poliéster ou o revestimento de poliéster num meio ácido, tratando a amostra tal como descrito nos
10 exemplos, e medindo a perda de peso molecular.

Em determinadas incorporações, o poliéster incorpora uma parcela na qual se pode enxertar um acrílico. Por exemplo, tal parcela pode ser introduzida reagindo anidrido maleico com o bis-ácido carboxílico/bis-éster.

15 Outros monômeros que enxertarão com acrílico também podem ser usados tais como ácido maleico, ácido/anidrido fumárico, ácido/anidrido itacônico, e ácido/anidrido crotônico. Pode-se formar um copolímero enxertado usando técnicas-padrão na técnica, tal como adicionando um
20 monômero acrílico no poliéster e polimerizando o acrílico usando um iniciador via radicais livres.

A presente invenção refere-se ainda a latas de alimentos revestidas pelo menos em parte no interior com uma composição compreendendo um ou mais dos poliésteres acima
25 descritos. Usa-se aqui o termo "latas de alimentos" referindo-se a latas, recipientes ou qualquer tipo de recipiente metálico ou porção do mesmo usando para conter qualquer tipo de alimento ou bebida. Por exemplo, o termo "latas de alimentos" inclui especificamente "tampas e
30 fundos de latas", que são tipicamente estampados provenientes de folha de flandres para fundos e tampas de latas e usadas juntamente com as embalagens de bebidas.

As composições são substancialmente livres de BPA e BPF. Compreender-se-á que podem estar presentes traços ou
35 quantidades mínimas de um ou mais destes componentes, tal como 10% em peso ou menos, 5% em peso ou menos, 2 ou ainda 1% em peso ou menos, com a porcentagem em peso

baseada no peso total de sólidos, e ainda serem "substancialmente livre de BPA e BPF". As composições são também livres de BADGE e BFDGE. Novamente, compreender-se-á que podem estar presentes traços ou quantidades
5 mínimas de um ou mais destes componentes, tal como 10% em peso ou menos, 5% em peso ou menos, 2 ou ainda 1% em peso ou menos, com a porcentagem em peso baseada no peso total de sólidos, e ainda serem "substancialmente livre de BADGE e BFDGE".

10 Determinadas incorporações da presente invenção referem-se a latas de alimentos revestidas pelo menos em parte no interior com uma composição consistindo essencialmente de um poliéster que compreende um poliéster compreendendo o produto de reação de: (a) um poliol; e (b) um bis-epóxi
15 reagido com um ácido carboxílico mono- e/ou di-fenólico e/ou éster, sendo que a composição é substancialmente livre de BPA e BPF e substancialmente livre de BADGE e BFDGE.

As composições usadas de acordo com a presente invenção
20 podem compreender ainda um reticulador. Pode-se determinar um reticulador apropriado baseado nas necessidades e desejos do usuário, e pode incluir, por exemplo, reticuladores aminoplásticos, reticuladores fenólicos, reticuladores em blocos e carbamato de 1,3,5-
25 triazina. Os reticuladores aminoplásticos podem ser base melamina, base uréia ou base benzoguanamina. Os reticuladores de melamina são amplamente obteníveis comercialmente, tais como de Cytec Industries, Inc. como CYMEL 303, 1130, 325, 327, e 370. Os reticuladores
30 fenólicos incluem, por exemplo, novolacs, e resóis; pode-se usar o bisfenol A como um reticulador, contanto que o produto final ainda seja "substancialmente livre de BPA". Para uso em latas de alimentos, os resóis que não derivam de bisfenol A são particularmente apropriados.

35 As composições usadas de acordo com a presente invenção compreendem tipicamente mais que 70% em peso do poliéster aqui descrito, sendo que a porcentagem em peso baseia-se

no peso total de sólidos da composição. Tipicamente, o poliéster estará presente numa quantidade de 1 a 30% em peso, tal como 2 a 5% em peso, novamente a porcentagem em peso baseando-se no peso total de sólidos da composição.

- 5 Em determinadas incorporações, a porcentagem em peso de reticulador na composição é de 10% em peso ou menos, baseada no peso total de sólidos, tal como 5% em peso ou menos.

- As composições usadas de acordo com a presente invenção
10 também podem compreender um solvente. Os solventes apropriados incluem água, ésteres, glicóis éteres, glicóis, cetonas, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, álcoois e similares. São particularmente apropriados: xilenos, monometil acetatos de propileno
15 glicol, e éster dibásico tais como dimetil ésteres de ácidos adípico, glutárico e succínico. Tipicamente, as composições são preparadas a fim de estarem entre cerca de 30 e 60 por cento em peso de sólidos. Alternativamente, as composições podem ser aquosas.
20 Quando aqui usado, "aquoso" significa que 50% ou mais do componente não sólido é água. Portanto, entender-se-á que o componente não sólido das composições podem compreender até 50% de solvente e ainda serem aquosas.

- As composições da presente invenção também podem conter
25 quaisquer outros aditivos convencionais tais como pigmentos, corantes, ceras, lubrificantes, desespumantes, agentes umectantes, plastificantes, fortificantes e catalisadores. Pode-se usar qualquer catalisador de ácido sulfônico ou mineral. Para aplicações em latas de
30 alimentos são particularmente apropriados: ácido fosfórico e ácido dodecilbenzeno sulfônico.

- As composições de revestimento acima descritas podem ser aplicadas numa lata de alimento por quaisquer meios conhecidos na técnica, tais como extrusão hot melt,
35 laminação, aspersão e/ou eletrorevestimento. Compreender-se-á que para latas de alimentos de duas partes, tipicamente o revestimento será aspergido após a

confeção da lata. Por outro lado, para latas de alimentos de três partes, uma bobina ou folha será primeiro tipicamente revestida por laminação com uma ou mais composições presentes de depois se formará a lata.

5 Aplica-se o revestimento em pelo menos parte do interior da lata, mas também se pode aplicar em pelo menos parte do exterior da lata. Para folha de flandres para fundos e tampas de latas, uma bobina ou folha será tipicamente revestida por laminação com uma das composições
10 presentes; o revestimento é então curado e as extremidades são estampadas e fabricadas no produto acabado.

Após aplicação, o revestimento é então curado. A cura é influenciada por métodos-padrão na técnica. Para
15 revestimento de bobina, esta é tipicamente uma curta duração de contato sob pressão (isto é, de 9 segundos a 2 minutos) e, aquecimento elevado (isto é temperatura máxima de metal de 252°C (485°F)); para folhas metálicas revestidas a cura é mais longa (isto é, 10 minutos) porém
20 em temperaturas menores (isto é temperatura máxima de metal de 204°C (400°F)).

quaisquer materiais usados para a formação de latas de alimentos podem ser tratados de acordo com os métodos presentes. Os substratos particularmente apropriados
25 incluem alumínio tratado com cromo, alumínio tratado com zircônio, aço estanhado, aço livre de estanho, e aço com chapa preta.

Em determinadas incorporações, os revestimentos da presente invenção podem ser aplicados diretamente no
30 metal, sem qualquer pré-tratamento ou auxílio de adesivo sendo primeiro adicionado no metal. Em determinadas outras incorporações, tais como quando se confeccionam extremidades de latas, pode ser desejável alumínio pré-tratado. Além disso, não há necessidade de quaisquer
35 revestimentos aplicados sobre o topo dos revestimentos usados nos métodos presentes. Em determinadas incorporações, os revestimentos aqui descritos são o

último revestimento aplicado na lata de alimento.

As composições usadas de acordo com a presente invenção atuam tal como desejado tanto nas áreas de flexibilidade como de resistência a ácidos. Significativamente, estes resultados podem ser alcançados com uma composição substancialmente livre de BPA e BPF e com uma composição substancialmente livre de BADGE e BFDGE. Assim, a presente invenção provê latas de alimentos revestidas particularmente desejáveis que evitam maiores problemas de desempenho e de saúde de outros revestimentos de latas.

A presente invenção refere-se ainda a latas de alimentos revestidas pelo menos em parte no interior com uma composição compreendendo um poliéster que tem uma perda em peso molecular menor que 50% em meios ácidos, tal como menor que 40%, menor que 30%, ou menor que 20%.

Quando aqui usados, salvo se expressamente especificados ao contrário, todos os números tais como aqueles expressando valores, faixas, quantidades ou porcentagens podem ser lidos como se anteceditos pela expressão "cerca de", mesmo se a expressão não aparecer expressamente. Igualmente, qualquer faixa numérica aqui mencionada tenciona incluir todas as subfaixas incluídas na mesma. Singular abrange plural e vice-versa. Embora aqui se refira a "um" poliol, "um" bis-epóxi, "um" ácido e/ou éster fenólico, "um" reticulador e "um" solvente, pode-se usar um ou mais de cada um destes e quaisquer outros componentes. Quando aqui usado, o termo "polímero" refere-se a oligômeros e tanto homopolímeros como copolímeros, e o prefixo "poli" refere-se a dois ou mais.

Exemplos

Os exemplos seguintes têm a intenção de ilustrar a invenção e não devem ser construídos para limitá-la de maneira alguma.

Exemplo 1

Preparou-se o produto de reação de um bis-epóxi e metil parabeno, "A", como se segue:

Tabela 1

Ingredientes		Partes em peso
	Carga #1	
EPONEX 1510 ¹		54,9
Metil parabeno		38,5
Xileno		6,6
Iodeto de etil trifenil fosfônio		0,05

¹Resina epóxi EPONEX 1510 de Resolution Performance Products.

Adicionou-se a carga #1 num balão de 1 litro com 4
 5 gargalos equipado com uma lâmina de agitação de aço inoxidável movida por motor, condensador resfriado com água e uma manta térmica com um termômetro conectado através de um dispositivo de controle de realimentação de temperatura. Os conteúdos do balão foram aquecidos a
 10 110°C e mantidos naquela temperatura por 30 minutos. Depois, elevou-se a temperatura para 160°C e a batelada foi permitida liberar calor até 169°C. Manteve-se então a batelada a 170°C por 4 horas e 35 minutos, durante as
 15 quais o peso equivalente de epóxi aumentou para >50.000 g/eq.

Exemplo 2

Preparou-se o poliéster "B" como se segue:

Tabela 2

Ingredientes	Carga #1	Partes em peso
Resina epóxi "A" do Exemplo 1		58,3
Etileno glicol		4,8
Óxido de dibutil estanho		0,12
	Carga #2	
Xileno		23,0
	Carga #3	
DOWANOL PM ¹		13,8

¹Propileno glicol monometil éter usado como um solvente,
 20 de Dow Chemical.

Adicionou-se a carga #1 num balão de 1 litro com 4
 gargalos equipado com uma lâmina de agitação de aço inoxidável movida por motor, uma coluna comprimida, condensador resfriado com água, um balão receptor e uma
 25 manta térmica com um termômetro conectado através de um

dispositivo de controle de realimentação de temperatura. Todas as juntas foram envolvidas com fita de teflon para minimizar a perda do subproduto metanol do aparelho. Aqueceram-se a refluxo (180°C) os conteúdos do balão, e
 5 destilou-se o subproduto metanol através da coluna para o balão receptor. Durante o tempo de reação de 5 horas, aumentou-se gradualmente a temperatura para 215°C para manter a ocorrência da destilação. Quando não mais se coletou qualquer metanol, resfriou-se a mistura reagente
 10 para 100°C e se adicionou a carga #2. Agitou-se a mistura por 25 minutos, e depois se diluiu com a carga #3.

Exemplo 3

Preparou-se o poliéster "C" como se segue:

Tabela 3

Ingredientes	Carga #1	Partes em peso
Resina epóxi "A" do Exemplo 1		63,0
Etileno glicol		5,5
Óxido de dibutil estanho		0,13
	Carga #2	
Anidrido maleico		2,4
	Carga #3	
DOWANOL PM ¹		29,0

15 ¹Propileno glicol monometil éter usado como um solvente, de Dow Chemical.

Adicionou-se a carga #1 num balão de 1 litro com 4 gargalos equipado com uma lâmina de agitação de aço inoxidável movida por motor, uma coluna comprimida,
 20 condensador resfriado com água, um balão receptor e uma manta térmica com um termômetro conectado através de um dispositivo de controle de realimentação de temperatura. Todas as juntas foram envolvidas com fita de teflon para minimizar a perda do subproduto metanol do aparelho.
 25 Aqueceram-se a refluxo (170°C) os conteúdos do balão, e destilou-se o subproduto metanol através da coluna para o balão receptor. Durante o tempo de reação de 5 horas, aumentou-se gradualmente a temperatura para 195°C para manter a ocorrência da destilação. Quando não mais se
 30 coletou qualquer metanol, resfriou-se a mistura reagente para 121°C e se adicionou a carga #2. Manteve-se a

mistura por 50 minutos durante os quais ela liberou calor até 131°C. Diluiu-se com a carga #3, resfriou-se para 80°C, e agitou-se por 1 hora.

Exemplo 4

- 5 Dispersou-se o poliéster "C" como se segue:

Tabela 4

Ingredientes	Carga #1	Partes em peso
Poliéster "C" do Exemplo 3		42,3
Dimetil etanolamina		1,0
	Carga #2	
Água desionizada		56,7

Adicionou-se a carga #1 num balão de 1 litro com 4 gargalos equipado com uma lâmina de agitação de aço inoxidável movida por motor, um condensador resfriado com
 10 água, e uma manta térmica com um termômetro conectado através de um dispositivo de controle de realimentação de temperatura. Os conteúdos do balão foram aquecidos a 60°C e mantidos naquela temperatura por 30 minutos. Durante 4 horas adicionou-se a carga #2.

15 Exemplo 5

Produziram-se duas amostra diferentes carregando o poliéster B, preparado tal como descrito no Exemplo 2, num recipiente e misturando nos ingredientes seguintes na ordem mostrada na Tabela 5 em condições ambiente até
 20 homogeneidade.

Tabela 5

Ingrediente	Amostra 1	Amostra 2
Poliéster B	53,3 partes	55,3 partes
Reticulador fenólico ¹	3,4	2,6
Ácido fosfórico ²	5,1	5,1
Ácido p-tolueno sulfônico	0,9	0,9
Solvente ³	37,3	36,1

¹Solução METHYLON 75108 de Durez Corporation.

²Solução de ácido ortofosfórico diluída a 10% em peso com isopropanol.

25 ³⁰ solvente é 1/1/1 de acetato de etila/DOWANOL PM/éster dibásico.

Prepararam-se os revestimentos estendendo as amostras 1-2 sobre folhas de alumínio tratadas com cromo (Cr) com uma

haste de arame enrolado #18. Os revestimentos foram colocados numa estufa a 232°C (450°F). As folhas revestidas foram avaliadas para flexibilidade curvando e estampando cunhas (2,0 polegadas por 4,5 polegadas). Para curvaturas de cunha, determinou-se a porcentagem de revestimento que fraturou ou rachou ao longo da curvatura (100= rachou/nenhuma cura). Calculou-se a flexibilidade média a partir dos resultados de três cunhas. Para medir a cura superficial, o revestimento foi friccionado com metil etil cetona (MEK= número de fricções duplas antes de o revestimento romper através do substrato). Mediram-se as propriedades de resistência das folhas revestidas processando-as (purificando-as em retorta) em dois alimentos similares por 30 minutos a 127°C. Os dois similares foram uma solução a 2% em peso de ácido cítrico em água desionizada e uma solução a 3% em peso de ácido acético em água desionizada. Imediatamente após a remoção da solução de retorta, avaliaram-se os revestimento por sua capacidade de resistir ao branqueamento usando uma escala visual de 0-4 com 0 sendo a melhor. Para os teste de aderência, os revestimentos foram riscados num padrão de hachura e cobertos com fita adesiva; a fita foi arrancada e registrou-se a porcentagem de revestimento que permaneceu intacto (100= nenhuma colheita). Mediu-se o limite de resistência à tração por uma unidade Instron Mini 44 com uma célula de carga de 50 N numa velocidade de êmbolo de 10 mm/min usando películas livres de aproximadamente 25,4 mm de comprimento, 12,7 mm de largura, 0,3 mm de espessura, e um comprimento de bitola de 1 polegada. Mediu-se a T_g por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Todos os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6

Amostra	Polímero	MEK	Flex. média	Ác. cítrico a 2%		Ac. acético a 3%		T _g (DSC)	Tração (MPa)
				Branq.	Ader.	Branq.	Ader.		
1	B	30	15	1	100	1	100	67	22
2	B	20	22	1	100	0,5	100	NT	NT

Exemplo comparativo 1

Preparou-se o poliéster "D" como se segue:

Tabela 7

Ingredientes	Carga #1	Partes em peso
1,3-butileno glicol		21,6
Etileno glicol		4,2
	Carga #2	
Ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico		31,7
Ácido isoftálico		13,1
Anidrido maleico		2,2
Óxido de dibutil estanho		0,2
Metil hidroquinona		0,01
	Carga #3	
Xileno		3,3
	Carga #4	
Xileno		23,7

- 5 Adicionou-se a carga #1 num balão de 12 litros com 4 gargalos equipado com uma lâmina de agitação de aço inoxidável movida por motor, uma coluna comprimida, condensador resfriado com água, um balão receptor e uma
- 10 dispositivo de controle de realimentação de temperatura. Aqueceram-se os conteúdos do balão a 125°C e adicionou-se a carga #2 no balão. Aqueceu-se a mistura reagente a 148°C, e o subproduto água foi destilado através da
- 15 reação, aumentou-se gradualmente a temperatura para 148°C para continuar a destilação. Quando não mais se coletou qualquer água, resfriou-se a mistura reagente para 189°C e se substituiu a coluna comprimida por um aparelho de Dean-Stark carregado com xileno, e se adicionou a carga
- 20 #3. Aqueceu-se a refluxo (188-200°C) a mistura por mais 8 horas, e diluiu-se com a carga #4.

Exemplo 6

Prepararam-se quatro amostras carregando o poliéster B ou D, preparadas tal como descrito no Exemplo 2 ou no Exemplo comparativo 1, respectivamente, em jarros de vidro e misturando os ingredientes seguintes na ordem mostrada na Tabela 8 em condições ambiente até homogeneidade.

Tabela 8

Ingrediente	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Poliéster B	100 partes	90,0 partes	0	0
Poliéster D	0	0	100 partes	89,6 partes
Ácido fosfórico ¹	0	8,5	0	8,9
Ácido p-tolueno sulfônico	0	1,5	0	1,5

¹Solução de ácido ortofosfórico diluída a 10% em peso com isopropanol.

As amostras foram testadas para resistência à degradação colocando-as numa sala aquecida a 49°C (120°F). Quantificou-se a degradação de polímero por redução no peso molecular médio ponderal (M_w) medida por cromatografia de permeação em gel (GPC). As amostras para GPC foram tomadas semanalmente até cinco semanas de envelhecimento na sala aquecida. Os resultados estão resumidos na Tabela 9.

Tabela 9

Amostra	M_w inicial	% de perda em M_w , 1 semana	% de perda em M_w , 2 semanas	% de perda em M_w , 5 semanas
1	14929	0,3	3,8	2,9
2	14929	6,1	10,5	16,0
3	10844	0,0	0,5	
4	10293	61,6	73,6	

Embora incorporações particulares desta invenção tenham sido acima descritas com propósitos ilustrativos, será óbvio para aqueles treinados na técnica que podem ser feitas numerosas variações dos detalhes da presente invenção sem se afastar da intenção definida nas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Lata de alimentos, caracterizada pelo fato de ser revestida pelo menos em parte no interior com uma composição consistindo de um poliéster compreendendo o
5 produto de reação de: (a) um poliol; e (b) um bis-epóxi reagido com um ácido carboxílico e/ou éster mono- e/ou di-fenólico, sendo que a composição é substancialmente livre de BPA e BPF e substancialmente livre de BADGE e BFDGE.
- 10 2. Lata de alimentos, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o peso molecular médio ponderal de o poliéster ser de 14.000 a 15.000.
3. Lata de alimentos, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a porcentagem em peso de
15 poliéster na composição ser de 70 a 99% em peso, baseada no peso total de sólidos.
4. Lata de alimentos, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o poliol ser etileno glicol.
5. Lata de alimentos, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o bis-epóxi compreender
20 parcelas de bisfenol A hidrogenado.
6. Lata de alimentos, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a composição, quando curada, ser o último revestimento aplicado sobre a lata.
- 25 7. Lata de alimentos, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o ácido carboxílico compreender ácido di-fenólico.
8. Lata de alimentos, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o éster carboxílico
30 compreender um parabeno.
9. Lata de alimentos, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o parabeno compreender metil parabeno.
10. Lata de alimentos, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o revestimento compreender
35 ainda um acrílico enxertado no poliéster.
11. Lata de alimentos, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizada pelo fato de a composição compreender ainda um solvente.

12. Lata de alimentos, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a porção revestida da lata de alimentos compreender uma extremidade de lata.

13. Composição para revestir uma lata de alimentos, pelo menos em parte no interior com a citada composição, caracterizada pelo fato de consistir, essencialmente, de um poliéster compreendendo o produto de reação de: (a) um poliol; e (b) um bis-epóxi reagido com um ácido carboxílico e/ou éster mono- e/ou di-fenólico.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de ser substancialmente livre de BPA e BPF e substancialmente livre de BADGE e BFDGE.

15. Lata de alimentos, caracterizada pelo fato de estar revestida pelo menos em parte no interior com uma composição consistindo de um poliéster que tem uma perda em peso molecular de menos que 50% num meio ácido.

16. Lata de alimentos, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de estar revestida pelo menos uma parte no interior com uma composição compreendendo um poliéster que tem uma perda em peso molecular de menos que 40% num meio ácido.

17. Lata de alimentos, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de estar revestida pelo menos uma parte no interior com uma composição compreendendo um poliéster que tem uma perda em peso molecular de menos que 30% num meio ácido.

18. Lata de alimentos, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de estar revestida pelo menos uma parte no interior com uma composição compreendendo um poliéster que tem uma perda em peso molecular de menos que 20% num meio ácido.

19. Poliéster, caracterizado pelo fato de compreender o produto de reação de: (a) um poliol; e (b) um bis-epóxi reagido com um ácido carboxílico e/ou éster mono- e/ou di-fenólico.

20. Poliéster, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de o poliol ser etileno glicol.

21. Poliéster, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de o bis-epóxi compreender
5 parcelas de bisfenol A hidrogenado.

22. Poliéster, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de o ácido carboxílico compreender ácido di-fenólico.

23. Poliéster, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de o éster carboxílico
10 compreender um parabeno.

24. Poliéster, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de o parabeno compreender metil parabeno.

RESUMO

"LATA DE ALIMENTOS, COMPOSIÇÃO PARA REVESTIR UMA LATA DE ALIMENTOS E POLIÉSTER".

Divulgam-se poliésteres compreendendo o produto de reação
5 de um poliol e um bis-epóxi reagido com um ácido
carboxílico e/ou éster mono- e/ou di-fenólico. Divulgam-
se também latas de alimentos revestidas pelo menos em
parte no interior com uma composição compreendendo estes
poliésteres. A composição usada nas latas de alimentos é
10 substancialmente livre de BPA e BPF e substancialmente
livre de BADGE e BFDGE. Divulgam-se também latas de
alimentos revestidas pelo menos em parte no interior com
uma composição compreendendo um poliéster tendo uma perda
de peso molecular de menos que 50% num meio ácido.