



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

(11) BR 122016007793-4 B1



(22) Data do Depósito: 18/10/2005

(45) Data de Concessão: 06/11/2018

(54) Título: MÉTODO PARA PREPARAR UMA LATA DE ALUMÍNIO PARA BEBIDA

(51) Int.Cl.: C09D 151/08; B65D 17/00.

(30) Prioridade Unionista: 20/10/2004 US 60/620,639.

(73) Titular(es): VALSPAR SOURCING, INC..

(72) Inventor(es): ROBERT M. O'BRIEN; DANIEL E. RARDON; RACHAEL ANN SPYNDA; GEORGE K. BARTLEY, III; RICHARD H. EVANS.

(86) Pedido PCT: PCT US2005037750 de 18/10/2005

(87) Publicação PCT: WO 2006/045017 de 27/04/2006

(85) Data do Início da Fase Nacional: 07/04/2016

(62) Pedido Original do Dividido: PI0517414-7 - 18/10/2005

(57) Resumo: Composição para revestimento de lata para alimento ou bebida, que inclui um polímero de látex polimerizado em emulsão formado combinando um componente de monômero etilenicamente insaturado com uma dispersão aquosa de um sal de polímero de função ácido ou anidrido e uma amina, sendo de preferência uma amina terciária.

“MÉTODO PARA PREPARAR UMA LATA DE ALUMÍNIO PARA BEBIDA”

Dividido do PI0517414-7, depositado em 18/10/2005

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

[0001] O presente pedido reivindica prioridade sobre o Pedido de Patente Provisório US No. 60/620639, depositado em 20 de outubro de 2004, cuja totalidade é aqui incorporada como referência.

FUNDAMENTOS

[0002] Uma ampla variedade de revestimentos tem sido usada para revestir as superfícies de artigos para embalagem (e.g., latas para alimentos e bebidas). Por exemplo, as latas de metal são revestidas algumas vezes com o uso de operações de “revestimento em espiral” ou “revestimento em folhas”, i.e., uma espiral plana ou folha de um substrato apropriado (e.g., metal de aço ou de alumínio) é revestido com uma composição apropriada que é endurecida (e.g., curada). O substrato revestido é então conformado como a extremidade da lata ou seu corpo. De modo alternativo, composições para revestimento líquidas podem ser aplicadas (e.g., por pulverização, imersão, rolos, etc.) ao artigo conformado e endurecidas a seguir (e.g., curadas).

[0003] De preferência, os revestimentos para embalagens deverão ser capazes de aplicação em alta velocidade ao substrato, e de proporcionar as propriedades necessárias quando endurecidos para obterem bom desempenho neste uso final muito procurado. Por exemplo, o revestimento deverá ser seguro para contato com alimentos, possuir excelente aderência ao substrato, e resistir à degradação durante longos períodos de tempo, mesmo quando exposto a ambientes agressivos.

[0004] Muitos revestimentos para embalagens atualmente contêm compostos bisfenol A ligado (“BPA”) ou móvel, ou glicidil éter aromáticos ou compostos de policloreto de vinila (PVC). Embora a avaliação das provas científicas, disponíveis até o momento, indique que pequenas quantidades

traço desses compostos, que possam ser liberadas dos revestimentos existentes, não apresentem qualquer risco de saúde para humanos, esses compostos são, não obstante, tidos por algumas pessoas como potencialmente danosos para a saúde humana. Em consequência, existe um forte desejo para eliminar esses compostos de revestimentos que ficam em contato com alimentos.

[0005] Do precedente, deve ser observado que, o que é necessário nesta tecnologia é um recipiente para embalagem (e.g., uma lata para alimento ou bebida) que seja revestido com uma composição que não contenha quantidades extraíveis desses compostos.

SUMÁRIO

[0006] Esta invenção proporciona uma composição para revestimento para latas para alimento ou bebida que inclui um polímero de látex polimerizado em emulsão. Este polímero é formado pela combinação de um componente de monômero etilenicamente insaturado, com uma dispersão aquosa de um sal de polímero com função ácido ou anidrido (i.e., um polímero contendo um grupo ácido ou um grupo anidrido) e uma amina, de preferência uma amina terciária, e em seguida polimerizando o componente de monômero.

[0007] O componente de monômero etilenicamente insaturado é de preferência uma mistura de monômeros. Pelo menos um dos monômeros na mistura é de preferência um monômero alfa,beta-insaturado, e pelo menos um monômero é de preferência um monômero de função oxirano. De modo mais preferido, pelo menos um dos monômeros na mistura é um monômero alfa,beta-etilenicamente insaturado contendo grupo oxirano.

[0008] Em uma forma de realização, um método para preparar uma lata para alimento ou bebida é proporcionado. O método inclui: formar uma composição que inclui um polímero de látex polimerizado em emulsão, incluindo: formar um sal de um polímero de função ácido ou anidrido e uma amina, em um veículo compreendendo água (e um solvente orgânico

opcional) para formar uma dispersão aquosa; combinar um componente de monômero etilenicamente insaturado com a dispersão aquosa; e polimerizar o componente de monômero etilenicamente insaturado na presença da dispersão aquosa para formar um polímero de látex polimerizado em emulsão; e aplicar a composição que inclui o polímero de látex polimerizado em emulsão a um substrato de metal, antes ou após conformar o substrato de metal como uma lata para alimento ou bebida, ou uma parte da mesma.

[0009] Em outra forma de realização, o método inclui: formar uma composição que inclui um polímero de látex polimerizado em emulsão incluindo: formar um sal de um polímero de função ácido ou anidrido e uma amina terciária em um veículo que compreende água (e um solvente orgânico opcional) para formar uma dispersão aquosa; combinar um componente de monômero etilenicamente insaturado compreendendo de 0,1 % em peso a 30 % em peso de um monômero alfa,beta-etilenicamente insaturado de função oxirano com a dispersão aquosa, com base no peso do componente de monômero; e polimerizar o componente de monômero etilenicamente insaturado na presença da dispersão aquosa para formar um polímero de látex polimerizado em emulsão; e aplicar a composição compreendendo o polímero de látex polimerizado em emulsão a um substrato de metal, antes ou após conformar o substrato de metal como uma lata para alimento ou bebida, ou uma parte da mesma.

[00010] Em determinadas formas de realização, a composição pode incluir um solvente orgânico na dispersão aquosa. Em determinadas formas de realização, o método pode incluir remover pelo menos uma parte do solvente orgânico, caso presente, da dispersão aquosa.

[00011] Em determinadas formas de realização, a aplicação da composição a um substrato de metal inclui aplicar a composição ao substrato de metal em forma de uma espiral plana ou folha, endurecer o polímero de látex polimerizado em emulsão, e conformar o substrato em uma lata para

alimento ou bebida, ou como parte da mesma. Em determinadas formas de realização, a aplicação da composição a um substrato de metal compreende aplicar a composição ao substrato de metal após o substrato de metal ser conformado em uma lata ou em uma parte da mesma.

[00012] Em determinadas formas de realização, a conformação do substrato em uma lata ou uma parte da mesma inclui conformar o substrato em uma extremidade de lata ou um corpo de lata. Em determinadas formas de realização, a lata é uma lata para alimento estirada em duas peças, uma lata para alimento em três peças, uma extremidade de lata para alimento, uma lata para alimento ou bebida estirada e prensada, uma extremidade de lata para bebida, e similares. O substrato de metal pode ser de aço ou alumínio.

[00013] Em determinadas formas de realização, combinar um componente de monômero etilenicamente insaturado com a dispersão aquosa inclui adicionar o componente de monômero etilenicamente insaturado à dispersão aquosa. De preferência, o componente de monômero etilenicamente insaturado é adicionado em incrementos à dispersão aquosa.

[00014] Em determinadas formas de realização, o componente de monômero etilenicamente insaturado inclui uma mistura de monômeros. De preferência, a mistura de monômeros inclui pelo menos um monômero contendo grupo funcional oxirano, e de modo mais preferido, pelo menos um monômero alfa,beta-etilenicamente insaturado contendo grupo funcional oxirano. Em determinadas formas de realização, o monômero contendo grupo funcional oxirano está presente no componente de monômero etilenicamente insaturado em uma quantidade de pelo menos 0,1 % em peso, com base no peso da mistura de monômeros. Em determinadas formas de realização, o monômero contendo grupo funcional oxirano está presente no componente de monômero etilenicamente insaturado em uma quantidade não maior que 30 % em peso, com base no peso da mistura de monômeros.

[00015] Em determinadas formas de realização, os métodos da presente

invenção incluem também combinar o polímero de látex polimerizado em emulsão com um ou mais, reticuladores, cargas, catalisadores, corantes, pigmentos, tonalizadores, diluentes, lubrificantes, agentes anticorrosão, agentes para controle de fluxo, agentes tixotrópicos, agentes dispersantes, antioxidantes, promotores de aderência, estabilizadores à luz, solventes orgânicos, tensoativos ou combinações dos mesmos, na composição para revestimento.

[00016] Em determinadas formas de realização, o polímero de função ácido possui um peso molecular numérico médio de 1500 a 50000.

[00017] Em determinadas formas de realização, a composição é substancialmente isenta de PBA móvel e de compostos glicidil éter aromáticos. De preferência, a composição é substancialmente isenta de BPA ligado e de compostos glicidil éter aromáticos.

[00018] Em determinadas formas de realização, o polímero de função ácido ou anidrido inclui um polímero acrílico de função ácido ou anidrido, uma resina alquídica de função ácido ou anidrido, uma resina poliéster de função ácido ou anidrido, ou um poliuretano de função ácido ou anidrido, ou combinações dos mesmos. De preferência, o polímero de função ácido ou anidrido inclui um polímero acrílico de função ácido.

[00019] Em determinadas formas de realização, a amina é uma amina terciária. De preferência, a amina terciária é selecionada do grupo que consiste de trimetil amina, dimetiletanol amina (conhecida também como dimetilamino etanol), metildietanol amina, trietanol amina, etil metil, etanol amina, dimetil etil amina, dimetil propil amina, dimetil 3-hidroxi-1-propil amina, dimetilbenzil amina, dimetil 2-hidroxi-1-propil amina, dietil metil amina, dimetil 1-hidroxi-2-propil amina, trietil amina, tributil amina, N-metil morfolina, e misturas dos mesmos. De preferência, o polímero de função ácido ou anidrido é pelo menos 25 % neutralizado com a amina em água.

[00020] Em determinadas formas de realização, o componente de

monômero etilenicamente insaturado é polimerizado na presença da dispersão aquosa, com um iniciador de radicais livres solúvel em água, a uma temperatura de 0° C a 100° C. Em determinadas formas de realização, o iniciador de radicais livres inclui um iniciador peróxido. De preferência, o iniciador de radicais livres inclui peróxido de hidrogênio e benzoína. De modo alternativo, em determinadas formas de realização o iniciador de radicais livres inclui um sistema iniciador redox.

[00021] A presente invenção proporciona ainda latas para alimentos e latas para bebidas preparadas por um método descrito aqui.

[00022] Em uma forma de realização, a presente invenção proporciona uma lata para alimento ou bebida que inclui: uma parte de corpo e uma parte de extremidade que incluem um substrato de metal; e uma composição de revestimento disposta sobre ele, onde a composição de revestimento inclui um polímero de látex polimerizado em emulsão, onde o polímero de látex polimerizado em emulsão é preparado de um sal de um polímero de função ácido ou anidrido e uma amina, um componente de monômero etilenicamente insaturado, e água.

[00023] Em ainda outra forma de realização, a presente invenção proporciona uma composição para uso no revestimento de uma lata para alimento ou bebida, onde a composição inclui um polímero de látex polimerizado em emulsão, onde o polímero de látex polimerizado em emulsão é preparado de um sal de um polímero de função ácido ou anidrido e uma amina, um componente de monômero etilenicamente insaturado, e água.

DEFINIÇÕES

[00024] O termo “substancialmente isento” de um composto móvel particular significa que as composições da presente invenção contêm menos de 1000 partes por milhão (ppm) do composto móvel citado. O termo “essencialmente isento” de um composto móvel particular significa que as composições da presente invenção contêm menos de 100 partes por milhão

(ppm) do citado composto móvel. O termo “essencialmente completamente isento” de um composto móvel particular significa que as composições da presente invenção contêm menos de 5 partes por milhão (ppm) do citado composto móvel. O termo “completamente isento” de um composto móvel particular significa que as composições da presente invenção contêm menos de 20 partes por bilhão (ppb) do citado composto móvel.

[00025] O termo “móvel” significa que o composto pode ser extraído do revestimento curado quando o revestimento (tipicamente com um peso de filme aproximado de 1 mg/cm²) fica exposto a um meio de teste em algum conjunto de condições definidas, dependendo do uso final. Um exemplo dessas condições de teste é a exposição do revestimento curado a uma solução de etanol a 10 por cento em peso, durante duas horas, a 121° C, seguido pela exposição durante 10 dias na solução a 49° C.

[00026] Caso as frases acima mencionadas sejam usadas sem o termo “móvel” (e.g., “substancialmente isento do composto XYZ”), então as composições da presente invenção contêm menos que a quantidade acima mencionada do composto, esteja o composto móvel no revestimento ou ligado a um constituinte do revestimento.

[00027] Conforme aqui utilizado, o termo “grupo orgânico” significa um grupo hidrocarboneto (com elementos opcionais outros que não carbono e hidrogênio, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, e silício), que é classificado como um grupo alifático, grupo cíclico ou uma combinação de grupos cíclicos e alifáticos (e.g., grupos alcaril e aralquil). O termo “grupo alifático” significa um grupo hidrocarboneto saturado ou insaturado, linear ou ramificado. Este termo é usado para englobar grupos alquil, alquenil e alquenil, por exemplo. O termo “grupo alquil” significa um grupo hidrocarboneto saturado linear ou ramificado incluindo, por exemplo, metil, etil, isopropil, t-butil, heptil, dodecil, octadecil, amil, 2-etilhexil, e similares. O termo “grupo alquenil” significa um grupo hidrocarboneto insaturado linear

ou ramificado com uma ou mais duplas ligações carbono-carbono, tal como um grupo vinil. O termo “grupo alquínil” significa um grupo hidrocarboneto insaturado linear ou ramificado com uma ou mais triplas ligações carbono-carbono. O termo “grupo cíclico” significa um grupo hidrocarboneto com anel fechado e que é classificado como um grupo alicíclico ou um grupo aromático, sendo que ambos podem incluir heteroátomos. O termo “grupo alicíclico” significa um grupo hidrocarboneto cíclico que possui propriedades que se assemelham às daquelas dos grupos alifáticos.

[00028] O termo “Ar” se refere a um grupo aril bivalente (i.e., um grupo arileno), o qual se refere a um anel aromático fechado ou sistema em anel tal como fenileno, naftileno, bifenileno, fluorenileno e indenil, bem como grupos heteroarileno (i.e., um hidrocarboneto de anel fechado no qual um ou mais dos átomos no anel é um elemento outro que não carbono (e.g., nitrogênio, oxigênio, enxofre, etc.)). Os grupos heteroaril apropriados incluem furil, tienil, piridil, quinolinil, isoquinolinil, indolil, isoindolil, triazolil, pirrolil, tetrazolil, imidazolil, pirazolil, oxazolil, tiazolil, benzofuranil, benzotiofenil, carbazolil, benzoxazolil, pirimidinil, benzimidazolil, quinoxalinil, benzotiazolil, naftiridinil, isoxazolil, isotiazolil, purinil, quinazolinil, pirazinil, 1-oxidopiridil, piridazinil, triazinil, tetrazinil, oxadiazolil, tiadiazolil, e assim por diante. Quando esses grupos são bivalentes, eles são referidos tipicamente como grupos “heteroarileno” (e.g., furileno, piridileno, etc.).

[00029] Um grupo que pode ser igual ou diferente é referido como sendo “independentemente” algo.

[00030] A substituição é antecipada nos grupos orgânicos dos compostos da presente invenção. Como um meio para simplificar a discussão e a citação de determinadas terminologias usadas ao longo de todo este pedido, os termos “grupo” e “porção” são usados para diferenciar entre espécies químicas que permitem uma substituição ou que podem ser

substituídas, e aquelas que não permitem ou que não podem ser substituídas. Assim sendo, quando o termo “grupo” é usado para descrever um substituinte químico, o material químico descrito inclui o grupo não-substituído e aquele grupo com átomos de O, N, Si ou S, por exemplo, na cadeia (como em um grupo alcoxi), bem como grupos carbonila ou outra substituição convencional. Quando o termo “porção” é usado para descrever um composto químico ou um substituinte, somente um material químico não-substituído é pretendido estar incluído. Por exemplo, a frase “grupo alquil” é pretendida incluir não somente os substituintes alquil hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta puros, tais como metil, etil, propil, t-butil, butil, e similares, mas também substituintes alquil que conduzem outros substituintes conhecidos nesta tecnologia, tais como hidroxila, alcoxi, alquilsulfonil, átomos de halogeno, ciano, nitro, amino, carboxila, etc. assim sendo, “grupo alquil” inclui grupos éter, haloalquil, nitroalquil, carboxialquil, hidroxialquil, sulfoalquil, etc. Por outro lado, a frase “porção alquil” é limitada à inclusão de somente substituintes alquil hidrocarboneto saturado de cadeia aberta puro, tais como metil, etil, propil, t-butil e similares.

[00031] O termo “compreende”, e as variações do mesmo, não possuem um significado limitante, onde esses termos aparecem na descrição e nas reivindicações.

[00032] Os termos “preferido” e “de preferência” se referem a formas de realização da invenção que podem proporcionar determinados benefícios, em determinadas circunstâncias. No entanto, outras formas de realização podem ser preferidas também, nas mesmas circunstâncias. Além disso, a citação de uma ou mais formas de realização preferidas não implica que outras formas de realização não sejam úteis, não sendo pretendido excluir outras formas de realização do escopo da invenção.

[00033] Conforme aqui utilizado, “um”, “uma”, “o”, “o último” w “um ou mais” são usados de forma intercambiável. Assim sendo, por exemplo,

uma composição para revestimento que compreende “um” polímero, pode ser interpretada como significando que a composição para revestimento inclui “um ou mais” polímeros.

[00034] Aqui também, a citação de faixas numéricas por meio de pontos extremos inclui todos os números integrados dentro daquela faixa (e.g., 1 a 5 inclui, 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc).

[00035] O resumo acima da presente invenção não pretende descrever cada forma de realização divulgada ou todas implementações da presente invenção. A descrição que se segue exemplifica mais particularmente formas de realização ilustrativas. Em vários lugares ao longo do pedido, a orientação é proporcionada através de listas de exemplos, exemplos esses que podem ser usados em diversas combinações. Em cada circunstância, a lista citada serve somente como um grupo representativo, não devendo ser interpretada como uma lista exclusiva.

DESCRIÇÃO DETALHADA DE FORMAS DE REALIZAÇÃO ILUSTRATIVAS

[00036] Esta invenção proporciona uma composição para revestimento, para uso em latas para alimentos ou bebidas, que inclui um polímero de látex. O polímero é preparado em um processo de polimerização em emulsão, de preferência um processo de polimerização iniciado por radicais livres. O polímero de látex pode ser aplicado a um substrato de metal tanto antes como após o substrato ser conformado como uma lata para alimentos ou bebidas (e.g., latas em duas peças, latas em três peças) ou partes da mesma, sejam elas uma extremidade da lata ou um corpo da lata. Os látices de polímeros da presente invenção são apropriados para uso nas situações de contato com o alimento e podem ser usados na parte interna dessas latas. Eles são particularmente úteis na parte interna de latas em duas peças estiradas e prensadas para bebidas e em extremidades de latas para bebidas.

[00037] O polímero de látex é preparado pela polimerização de um

componente de monômero etilenicamente insaturado em um meio aquoso, na presença do sal de um polímero contendo grupo ácido ou grupo anidrido e uma amina, de preferência uma amina terciária. O componente de monômero etilenicamente insaturado é de preferência uma mistura de monômeros. De preferência, pelo menos um dos monômeros da mistura é um monômero alfa,beta-etilenicamente insaturado, e de preferência pelo menos um dos monômeros contém um grupo oxirano. De modo mais preferido, pelo menos um dos monômeros é um monômero alfa,beta-etilenicamente insaturado contendo grupo oxirano.

[00038] A composição poderá opcionalmente incluir reticuladores, cargas, catalisadores, corantes, pigmentos, tonalizadores, diluentes, lubrificantes, agentes anticorrosão, agentes para controle de fluxo, agentes tixotrópicos, agentes para suprimento, antioxidantes, promotores de aderência, estabilizantes à luz, tensoativos, solventes orgânicos, e misturas dos mesmos, conforme for requerido para proporcionar as propriedades desejadas para o filme.

[00039] Em uma forma de realização, a composição para revestimento é preparada por: formar um sal de um polímero de função ácido ou função anidrido e uma amina; dispersar o sal em um veículo que inclui água e um solvente orgânico opcional para formar uma dispersão aquosa; opcionalmente remover o solvente orgânico, caso presente, da dispersão aquosa; combinar um componente de monômero etilenicamente insaturado com a dispersão aquosa (de preferência o componente de monômero etilenicamente insaturado é adicionado à dispersão aquosa); e polimerizar o componente de monômero etilenicamente insaturado na presença da dispersão aquosa para formar um polímero de látex polimerizado em emulsão.

[00040] As composições preferidas são substancialmente isentas de bisfenol A (BPA) e de compostos glicidil éter aromáticos (e.g., BADGE, BFDGE, e novalacs epóxi) móveis, sendo mais preferido essencialmente

isentas desses compostos, e ainda mais preferido essencialmente completamente isentas desses compostos, e do modo mais preferido completamente isentas desses compostos. A composição para revestimento é também, de preferência, substancialmente isenta de BPA e compostos glicidil éter aromáticos ligados, sendo mais preferido essencialmente isentas desses compostos, de modo mais preferido essencialmente completamente isenta desses compostos, e de forma ótima completamente isenta desses compostos.

[00041] O componente de monômero etilenicamente insaturado é de preferência uma mistura de monômeros capaz de polimerização iniciada por radicais livres em um meio aquoso. A mistura de monômeros contém de preferência pelo menos um monômero de função oxirano, e mais preferivelmente, pelo menos um monômero alfa,beta-etilenicamente insaturado contendo grupo oxirano.

[00042] A mistura de monômeros contém de preferência pelo menos 0,1 por cento em peso (% em peso), mais preferivelmente pelo menos 1 % em peso de um monômero contendo grupo oxirano, com base no peso da mistura de monômeros. Tipicamente, pelo menos o 0,1 % em peso do monômero contendo grupo oxirano contribui para a estabilidade do látex. Embora não sendo pretendido estar limitado por teorias, é acreditado que isto é por causa da redução na quantidade formada de sal quaternário entre as espécies oxirano, o polímero contendo grupo ácido e a amina, que pode causar a coagulação do látex. Além disso, pelo menos o 0,1 % em peso do monômero contendo grupo oxirano contribui para a reticulação nas partículas dispersadas e durante a cura, resultando em melhores propriedades das composições para revestimento, formuladas com os látices poliméricos.

[00043] A mistura de monômeros contém de preferência não mais que 30 % em peso, sendo de preferência não mais que 20 % em peso, ainda mais preferido não mais que 10 % em peso, e de forma ótima não mais que 9 % em peso, do monômero contendo grupo oxirano, com base no peso da mistura de

monômeros. De modo típico, acima de 30 % em peso do monômero contendo grupo oxirano, na mistura de monômeros, pode contribuir para uma diminuição das propriedades do filme. Embora não sendo pretendido estar limitado por teorias, é acreditado que a isto se deve uma característica mais quebradiça, causada pela superabundância de reticulações.

[00044] Os monômeros de função oxirano apropriados incluem monômeros que possuem uma dupla ligação carbono-carbono reativa e um grupo oxirano (i.e., glicidil). Tipicamente, o monômero é um glicidil éster de um ácido alfa,beta-insaturado, ou um anidrido do mesmo (i.e., um monômero alfa,beta-etilenicamente insaturado contendo grupo oxirano). Os ácidos alfa,beta-insaturados apropriados incluem ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos. Os exemplos desses ácidos carboxílicos incluem, mas não se limitam a, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido alfa-cianoacrílico, ácido beta-metacrílico (ácido crotônico), ácido alfa-fenilacrílico, ácido beta-acriloxipropiônico, ácido sórbico, ácido alfa-clorosórbico, ácido angélico, ácido cinâmico, ácido p-clorocinâmico, ácido beta-estearilacrílico, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido mesacônico, ácido glutacônico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido fumárico, tricarboxietileno, anidrido maleico, e misturas dos mesmos.

[00045] Os exemplos específicos de monômeros contendo um grupo glicidil apropriados são, glicidil (met)acrilato (i.e., glicidil metacrilato e glicidil acrilato), mono- e di-glicidil itaconato, mono- e di-glicidil maleato e mono- e di-glicidil formiato. É também considerado que alil glicidil éter e vinil glicidil éster podem ser usados como o monômero de função oxirano. Um monômero preferido é o glicidil metacrilato (“GMA”).

[00046] O monômero de função oxirano é, de preferência, reagido com outros monômeros apropriados dentro da mistura de monômeros. Estes podem ser monômeros etilenicamente insaturados e monômeros de função hidroxila. Os monômeros etilenicamente insaturados apropriados incluem

alquil (met)acrilatos, monômeros vinil, ésteres alquil de ácido maleico ou fumárico, e similares.

[00047] Os alquil (met)acrilatos apropriados incluem aqueles que possuem a estrutura: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{CO}-\text{OR}^2$, onde R^1 é hidrogênio ou metil, e R^2 é um grupo alquil contendo de preferência de um a dezesseis átomos de carbono. O grupo R^2 pode ser substituído com uma ou mais, tipicamente uma a três, porções tais como hidroxila, halo, fenil, e alcoxi, por exemplo. Os alquil (met)acrilatos apropriados englobam portanto hidroxi alquil (met)acrilatos. O alquil (met)acrilato é tipicamente um éster de ácido acrílico ou ácido metacrílico. De preferência R^1 é hidrogênio ou metil e R^2 é um grupo alquil que possui de dois a oito átomos de carbono. Do modo mais preferido, R^1 é hidrogênio ou metil e R^2 é um grupo alquil que possui de dois a quatro átomos de carbono.

[00048] Os exemplos de alquil (met)acrilatos apropriados incluem, mas não se limitam a, metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato, isopropil (met)acrilato, butil (met)acrilato, isobutil (met)acrilato, pentil (met)acrilato, isoamil (met)acrilato, hexil (met)acrilato, 2-etilhexil (met)acrilato, ciclohexil (met)acrilato, decil (met)acrilato, isodecil (met)acrilato, benzil (met)acrilato, lauril (met)acrilato, isobornil (met)acrilato, octil (met)acrilato, nonil (met)acrilato, hidroxietil acrilato (HEA), hidroxietil metacrilato (HEMA), hidroxipropil (met)acrilato (HPMA).

[00049] Os monômeros de (met)acrilato bifuncionais podem ser usados também na mistura de monômeros. Os exemplos incluem etileno glicol di(met)acrilato, 1,6-hexanodiol di(met)acrilato, alil metacrilato e similares.

[00050] Os monômeros de vinil apropriados incluem, estireno, metil estireno, haloestireno, isopreno, dialilftalato, divinilbenzeno, butadieno conjugado, alfa-metilestireno, vinil tolueno, vinil naftaleno, e misturas dos mesmos. Os monômeros de vinil aromáticos descritos abaixo, em conexão com o polímero de função ácido ou anidrido, são também apropriados para

uso no componente de monômero etilenicamente insaturado usado para produzir o polímero de látex. O estireno é no momento o monômero de vinil preferido, em parte devido ao seu custo relativamente baixo.

[00051] Outros monômeros de vinil polimerizáveis apropriados para uso no componente de monômero etilenicamente insaturado incluem, acrilonitrila, acrilamida, metacrilamida, metacrilonitrila, vinil acetato, vinil propionato, vinil butirato, vinil estearato, N-isobutoximetil acrilamida, N-butoximetil acrilamida, e similares.

[00052] O monômero contendo grupo oxirano constitui, de preferência, de 0,1 % em peso a 30 % em peso, sendo mais preferido de 1 % em peso a 20 % em peso, do componente de monômero etilenicamente insaturado. O outro monômero, ou monômeros, na mistura, constituem o restante do componente de monômero, isto é, de 70 % em peso a 99,9 % em peso, sendo de preferência de 80 % em peso a 99 % em peso, com base no peso total da mistura de monômeros.

[00053] De preferência pelo menos 40 % em peso do componente de monômero etilenicamente insaturado, sendo mais preferido pelo menos 50 % em peso, deverá ser selecionado de alquil acrilatos e metacrilatos. De preferência, pelo menos 20 % em peso, sendo mais preferido pelo menos 30 % em peso, será selecionado de compostos vinil aromáticos.

[00054] De preferência pelo menos 5 % em peso, sendo mais preferido pelo menos 25 % em peso, e ainda mais preferido pelo menos 50 % em peso, e ainda mais preferido pelo menos 60 % em peso, do componente de monômero etilenicamente insaturado é usado na produção do polímero de látex. De preferência não mais de 95 % em peso, sendo mais preferido não mais de 90 % em peso, ainda mais preferido não mais de 85 % em peso, do componente de monômero etilenicamente insaturado é usado na produção do polímero de látex. Esses percentuais são baseados no peso total do componente de monômero etilenicamente insaturado e sal do polímero

contendo grupo ácido ou contendo grupo anidrido (i.e., polímero de função ácido ou de função anidrido).

[00055] Entre os polímeros de função ácido que podem ser empregados na preparação do polímero de látex da presente invenção se acham praticamente quaisquer polímeros contendo ácido ou contendo anidrido que podem ser neutralizados ou parcialmente neutralizados com uma amina apropriada para formar um sal que pode ser dissolvido ou estavelmente dispersado no meio aquoso. A seleção do(s) monômero(s) contendo ácido ou contendo anidrido é ditada pelo uso final pretendido para a composição para revestimento, sendo praticamente ilimitada.

[00056] O polímero contendo ácido (i.e., polímero de função ácido) possui, de preferência, um número ácido de pelo menos 40, e mais preferido de pelo menos 100 miligramas (mg) de KOH por grama de resina. O polímero contendo ácido possui de preferência um número ácido não maior que 400, e mais preferido não maior que 300 mg de KOH por grama de resina. O polímero contendo anidrido, quando em água, possui, de preferência, faixas de número ácido similares.

[00057] Os polímeros de baixo peso molecular são preferidos para determinadas aplicações da presente invenção. De preferência, o peso molecular do polímero de função ácido ou função anidrido não é acima de 50000, em uma base de peso molecular numérico médio, e de preferência não acima de 20000. De preferência o peso molecular do polímero de função ácido ou de função anidrido é de pelo menos 1500 em uma base de peso molecular numérico médio, sendo mais preferido de pelo menos 2000.

[00058] Os polímeros de função ácido ou anidrido que podem ser empregados incluem polímeros acrílicos de função ácido ou de função anidrido, resinas alquídicas, polímeros de poliéster, e poliuretanos. As combinações desses polímeros podem ser usadas, caso desejado. Aqui, o termo polímero inclui ambos, os homopolímeros e os copolímeros (i.e.,

polímeros de dois ou mais monômeros diferentes).

[00059] Os polímeros de função ácido ou função anidrido preferidos, utilizados nesta invenção, incluem aqueles preparados por técnicas convencionais de polimerização por radicais livres. Os exemplos apropriados incluem aqueles preparados de monômeros de função ácido ou anidrido insaturados, ou sais dos mesmos, e de outros monômeros insaturados. Destes, os exemplos preferidos incluem aqueles preparados de pelo menos 15 % em peso, mais preferido pelo menos 20 % em peso, de monômero de função ácido ou anidrido insaturado, ou sais do mesmo, sendo a diferença de outro monômero insaturado polimerizável. Os exemplos de co-monômeros anteriormente descritos se aplicam aqui também.

[00060] Uma variedade de monômeros de função ácido ou anidrido, ou sais dos mesmos, pode ser usada; sua seleção é dependente das propriedades finais desejadas para o polímero. De preferência esses monômeros são etilenicamente insaturados, e mais preferido são alfa,beta-etilenicamente insaturados. Os monômeros de função ácido ou anidrido etilenicamente insaturados preferidos, para a presente invenção, incluem monômeros que possuem uma dupla ligação carbono-carbono reativa e um grupo ácido ou anidrido, ou sais dos mesmos. Os preferidos desses monômeros possuem de 3 a 20 átomos de carbono, pelo menos 1 local de insaturação, e pelo menos 1 grupo ácido ou anidrido, ou sais dos mesmos.

[00061] Os monômeros de função ácido apropriados incluem ácidos etilenicamente insaturados (mono-próticos ou dipróticos), anidridos ou monoésteres de um ácido dibásico, que sejam co-polimerizáveis com o(s) outro(s) monômero(s) opcionais, usados para preparar o polímero. Os ácidos monobásicos ilustrativos são aqueles representados pela estrutura $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{-COOH}$, onde R^3 é hidrogênio ou um radical alquil com 1 a 6 átomos de carbono. Os ácidos dibásicos apropriados são aqueles representados pelas fórmulas $\text{R}^4(\text{COOH})\text{C}=\text{C}(\text{COOH})\text{R}^5$ e $\text{R}^4(\text{R}^5)\text{C}=\text{C}(\text{COOH})\text{R}^6\text{COOH}$, onde R^4

e R⁵ são hidrogênio, um radical alquil com 1-8 átomos de carbono, halogeno, cicloalquil com 3 a 7 átomos de carbono ou fenil, e R⁶ é um radical alquilenos com 1 a 6 átomos de carbono. Meio-ésteres desses ácidos com alcanóis com 1 a 8 átomos de carbono são também apropriados.

[00062] Os exemplos não-limitantes de monômeros de função ácido etilenicamente insaturados apropriados incluem ácidos tais como, por exemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido alfa-cianoacrílico, ácido crotônico, ácido alfa-fenilacrílico, ácido beta-acriloxipropiônico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido sórbico, ácido alfa-clorosórbico, ácido angélico, ácido cinâmico, ácido p-clorocinâmico, ácido beta-estearilacrílico, ácido citracônico, ácido mesacônico, ácido glutacônico, ácido aconítico, tricarboxietileno, ácido 2-metil maleico, ácido itacônico, ácido 2-metil itacônico, ácido metilenglutárico, e similares, ou misturas dos mesmos. Os monômeros de função ácido insaturados preferidos incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metil maleico, ácido itacônico, ácido 2-metil itacônico e misturas dos mesmos. Os monômeros de função ácido insaturados mais preferidos incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacônico e misturas dos mesmos. Os monômeros de função ácido insaturados ainda mais preferidos incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido crotônico e misturas dos mesmos.

[00063] Os exemplos não-limitantes de monômeros de anidrido etilenicamente insaturados apropriados incluem compostos derivados dos ácidos acima (e.g., como anidrido puro ou misturas destes). Os anidridos preferidos incluem anidrido acrílico, anidrido metacrílico e anidrido maleico. Caso assim desejado, os sais aquosos dos ácidos acima podem ser também empregados.

[00064] A polimerização dos monômeros para formar um polímero de

função ácido ou anidrido é conduzida usualmente por meio de técnicas de polimerização em solução orgânica, na presença de um iniciador de radicais livres, como é bem conhecido nesta tecnologia. Embora a preparação do polímero de função ácido ou função anidrido seja conduzida de forma conveniente em solução, processos não-diluídos podem ser usados também, caso desejado.

[00065] Além dos polímeros acrílicos de função ácido ou anidrido, alquídicos de função ácido ou anidrido, poliésteres, resinas poliuretano, ou combinações dos mesmos, podem ser usados na prática da invenção. Esses polímeros se acham descritos nas Patentes US Nos. 4692491; 3479310 e 4147679. De preferência, os polímeros de função ácido ou anidrido são polímeros acrílicos de função ácido.

[00066] Em outra forma de realização preferida, os polímeros de função ácido ou função anidrido são polímeros poliéster. Os exemplos desses polímeros poliéster estão divulgados no Pedido de Patente Provisório US No. _____ (Protocolo No. 287.00220160), depositado na mesma data deste, intitulado “COATING COMPOSITIONS FOR CONTAINERS AND METHODS OF COATING”. Resumidamente, os polímeros ali descritos possuem um ou mais segmentos com a Fórmula I:



[00067] onde cada Ar é independentemente um grupo aril bivalente (i.e., um grupo arileno) ou um grupo heteroarileno; R^1 é um grupo orgânico bivalente; cada R é independentemente um grupo orgânico bivalente; e n é 0 ou 1. Qualquer um desses polímeros pode possuir uma diversidade desses segmentos, os quais podem ser iguais ou diferentes.

[00068] De preferência R^1 proporciona estabilidade hidrolítica para pelo menos uma das ligações éster adjacentes ($-C(O)-O-$ e $-O-C(O)-$), e de preferência para ambas delas. Neste contexto, “estabilidade hidrolítica” significa que R^1 diminui a reatividade (de preferência em pelo menos metade)

da ligação éster adjacente, com água, comparado a uma porção $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ sob as mesmas condições. Isto pode ser levado a efeito pela seleção de R^1 que venha a incluir um grupo estericamente em massa na proximidade (de preferência dentro de uma distância de dois átomos) do oxigênio do éster. O polímero inclui de preferência mais de 70 %, sendo mais preferido mais de 80 %, e ainda mais preferido mais de 90 %, de ligações éster hidroliticamente estáveis (com base no número total de ligações éster).

[00069] Nos segmentos da Fórmula I, R^1 é um grupo orgânico bivalente, de preferência possuindo pelo menos 3 átomos de carbono, sendo mais preferido pelo menos 4 átomos de carbono, ainda mais preferido pelo menos 5 átomos de carbono, e ainda mais preferido pelo menos 8 átomos de carbono. É considerado que R^1 pode ser tão grande quanto desejado, para uma aplicação em particular, o que uma pessoa especializada nesta tecnologia poderá prontamente determinar.

[00070] Em determinadas formas de realização da Fórmula I, R^1 tem a fórmula



onde cada R^2 é independentemente hidrogênio ou um grupo orgânico (e.g., um grupo alicíclico ou um grupo alquil ramificado ou não-ramificado), Y é um grupo orgânico bivalente, e t é 0 ou 1 (de preferência 1). Em determinadas formas de realização, cada R^2 é independentemente hidrogênio.

[00071] Em determinadas formas de realização, Y pode opcionalmente incluir uma ou mais ligações éter ou éster. Em determinadas formas de realização, Y é um grupo alifático saturado bivalente (i.e., um grupo alquilenos ramificado ou não-ramificado), um grupo alicíclico bivalente, ou um grupo aromático bivalente (i.e., um grupo arileno), ou combinações dos mesmos.

[00072] Em determinadas formas de realização, Y é um grupo alquil bivalente (i.e., um grupo alquilenos), que pode ser ramificado ou não-

ramificado, possuindo de preferência pelo menos 1 átomo de carbono, sendo mais preferido possuindo pelo menos 2 átomos de carbono, ainda mais preferido possuindo pelo menos 3 átomos de carbono, e ainda mais preferido possuindo pelo menos 6 átomos de carbono. Em determinadas formas de realização, Y é um grupo alicíclico bivalente, de preferência ciclohexileno. É considerado que Y pode ser tão grande quanto desejado para a aplicação em particular, o que uma pessoa com especialização nesta tecnologia poderá de pronto determinar.

[00073] De preferência Y proporciona estabilidade hidrolítica para pelo menos uma das ligações éster adjacente a R^1 , na Fórmula I. Isto pode ser levado a efeito pela seleção de Y de modo a incluir um grupo estericamente em massa que esteja na proximidade (de preferência dentro da distancia de dois átomos) de pelo menos um dos átomos de oxigênio do éster na Fórmula I.

[00074] Em determinadas formas de realização, R^1 possui a fórmula $-(C(R^2)_2)_s-$ onde s é pelo menos 2, e de preferência s é pelo menos 3, onde cada R^2 é como acima definido. Os exemplos desses grupos R^1 incluem, por exemplo, neopentileno, butiletil propileno e $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$.

[00075] Em determinadas formas de realização, Y possui a fórmula $-[\text{Z}_w-\text{C}(\text{R}^2)_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^3-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{R}^2)_2]_v\text{Z}_w-$, onde w é 0 ou 1, v é de 1 a 10, cada R^2 é como acima definido, cada R^3 é, independentemente, um grupo orgânico bivalente, e cada Z é, independentemente, um grupo orgânico bivalente.

[00076] Em determinadas formas de realização, R^3 é um grupo alifático saturado bivalente (i.e., um grupo alquilenos ramificado ou não-ramificado), um grupo alicíclico bivalente, um grupo arileno, ou uma combinação dos mesmos. Em determinadas formas de realização, R^3 é um grupo $(\text{C}_3-\text{C}_{20})$ alquilenos (ramificado ou não-ramificado) ou um grupo fenileno.

[00077] Em determinadas formas de realização, Z é um grupo alifático saturado bivalente (i.e., grupo alquilenos ramificado ou não-ramificado), um grupo alicíclico bivalente, um grupo aromático bivalente (i.e., um grupo arileno), ou uma combinação dos mesmos.

[00078] De preferência Z proporciona estabilidade hidrolítica a pelo menos uma das ligações éster adjacentes a R^1 na Fórmula I e/ou a uma ligação éster adjacente contida em Y. Isto pode ser levado a efeito pela seleção de Z de tal modo que inclua um grupo estericamente em massa que esteja na proximidade (de preferência dentro de uma distância de dois átomos) de pelo menos um dos átomos de oxigênio do éster.

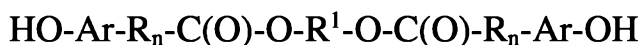
[00079] Nos segmentos da Fórmula I, n é de preferência 0 (i.e., R não se acha presente). No entanto, caso n seja 1 e R esteja presente, ele é de preferência um grupo (C_1 - C_4) alquilenos, e mais preferido uma porção (C_1 - C_4) alquilenos.

[00080] Nos segmentos da Fórmula I, de preferência cada Ar possui menos de 20 átomos de carbono, sendo mais preferido menos de 11 átomos de carbono, e ainda mais preferido menos de 8 átomos de carbono. De preferência Ar possui pelo menos 4 átomos de carbono, sendo mais preferido pelo menos 5 átomos de carbono, e ainda mais preferido pelo menos 6 átomos de carbono.

[00081] Em determinadas formas de realização, cada Ar é um grupo fenileno. Em determinadas formas de realização, cada Ar é um grupo fenileno com a fórmula $-C_6(R^4)_4-$, onde cada R^4 é independentemente hidrogênio, um halogênio, ou um grupo orgânico, e onde dois grupos R^4 podem se unir para formar um anel contendo opcionalmente um ou mais heteroátomos. Em determinadas formas de realização, R^4 é hidrogênio ou um grupo orgânico, onde dois grupos R^4 podem se unir para formar um anel com 6 membros. De preferência, R^4 é hidrogênio.

[00082] Poliéster polímeros tais como estes podem ser produzidos por

uma diversidade de métodos, de compostos com a Fórmula II:



onde Ar, R, R¹ e n são como acima definidos. Esses compostos podem ser produzidos, por exemplo, pela reação de esterificação de um mol de um diol (e.g., HO-R¹-OH tal como, por exemplo, 1,4-ciclohexano dimetanol, neopentil glicol, 2-butil-2-etil-1,3-propano diol, ou 2-metil-1,3-propano diol) com dois moles de um ácido (e.g., ácido 4-hidroxi benzóico). De modo alternativo esses compostos podem ser produzidos, por exemplo, pela reação de transesterificação de um mol de um diol (e.g., 1,4-ciclohexano dimetanol, neopentil glicol, 2-butil-2-etil-1,3-propano diol, ou 2-metil-1,3-propano diol) com dois ou mais moles de um éster (e.g., 4-hidroxi metil benzoato, 4-hidroxi etil benzoato, ou 4-hidroxi butil benzoato).

[00083] Os polímeros com a Fórmula I podem ser preparados por métodos que envolvem avançar o peso molecular de compostos com a Fórmula II. Em determinadas formas de realização, os compostos com a Fórmula II (e.g., fenóis dihídricos) podem ser reagidos com um diepóxido para avançar o peso molecular. Por exemplo, os compostos com a Fórmula II (e.g., fenóis dihídricos) podem ser reagidos com diepóxidos não baseados em BPA e BPF, muito da mesma maneira como o fazem o Bisfenol A ou o Bisfenol F, para criar polímeros que podem ser formulados com reticuladores e aditivos para revestimentos de embalagens rígidas. Por exemplo, os compostos com a Fórmula II podem ser reagidos com um diepóxido para formar um polímero que inclui segmentos -CH₂-CH(OH)-CH₂-. De modo alternativo, os compostos com a Fórmula II podem ser reagidos com epicloridrina para formar um diepóxido análogo aos compostos com a Fórmula II, que podem ser reagidos com outros compostos com a Fórmula II, para formar um polímero que inclui segmentos -CH₂-CH(OH)-CH₂-.

[00084] Os análogos diepóxido de compostos com a Fórmula II (e.g., glicidil poliéteres de fenóis dihídricos) podem ser preparados pela reação, nas

proporções requeridas, de um composto com a Fórmula II (e.g., fenol dihidrico) e epicloridrina, em um meio alcalino. A alcalinidade desejada é obtida pela adição de substâncias básicas tais como hidróxido de sódio ou de potássio, de preferência em um excesso estequiométrico para a epicloridrina. A reação é conduzida de preferência a uma temperatura de 50° C a 150° C. O aquecimento é continuado por várias horas para levar a efeito a reação, sendo o produto então lavado para ficar isento de sal e base. Os procedimentos para essas reações são em geral bem conhecidos e divulgados, por exemplo, na Patente US No. 2633458.

[00085] Conforme usado da presente invenção os diepóxidos apropriados (outros que não os análogos de diepóxido dos compostos com a Fórmula II) são os diepóxidos isentos de BPA ou de BPF, de preferência com uma ou mais ligações éter. Os diepóxidos apropriados podem ser preparados por diversos processos, como por exemplo, pela condensação de um composto dihidroxila e epicloridrina. Os exemplos de diepóxidos apropriados (outros que não análogos de diepóxido dos compostos com a Fórmula II) incluem, por exemplo, 1,4-ciclohexanodimetanol diglicidil éter (CHDMDGE), resorcinol diglicidil éter, neopentil glicol diglicidil éter, e 2-metil-1,3-propanodiol diglicidil éter.

[00086] Os polímeros resultantes com a Fórmula I podem ser terminados em epóxi ou terminados em fenoxi, por exemplo. Eles podem ser produzidos em diversos pesos moleculares, tais como os pesos moleculares de materiais epóxi à base de BPA comercialmente disponíveis (e.g., aqueles disponíveis com marcas registradas tais como EPON 828, 1001, 1007 e 1009, da Resolution Performance Products, Houston, Texas). Os polímeros preferidos da presente invenção possuem um peso molecular numérico médio (M_n) de pelo menos 2000, sendo mais preferido pelo menos 3000, e ainda mais preferido pelo menos 4000. O peso molecular do polímero poderá ser tão alto quanto for necessário para a aplicação desejada.

[00087] O avanço do peso molecular dos polímeros pode ser acentuado pelo uso de um catalisador na reação de um diepóxido (seja ele um diepóxido análogo com a Fórmula II ou outro diepóxido) com um composto com a Fórmula II. Os catalisadores típicos que podem ser usados no avanço do peso molecular do material epóxi da presente invenção incluem aminas, hidróxidos (e.g., hidróxido de potássio), sais fosfônio e similares. Um catalisador preferido atualmente é um catalisador de fosfônio. O catalisador de fosfônio útil na presente invenção está presente, de preferência, em uma quantidade suficiente para facilitar a reação de condensação desejada.

[00088] De modo alternativo, os polímeros terminados em epóxi, com a Fórmula I, podem ser reagidos com ácidos graxos para formar polímeros que possuem grupos reativos insaturados (e.g., oxidáveis ao ar), ou com ácido acrílico ou ácido metacrílico para formar polímeros curáveis por radicais livres.

[00089] O avanço do peso molecular do polímero pode ser acentuado também pela reação de um polímero terminado em epóxi com a Fórmula I, com um diácido apropriado (tal como o ácido adípico).

[00090] Um sal (que pode ser um sal total ou um sal parcial) do polímero de função ácido ou anidrido é formado neutralizando ou neutralizando parcialmente os grupos ácido (estejam eles presentes inicialmente no polímero de função ácido ou sejam formados pela adição do polímero de função anidrido à água) do polímero com uma amina apropriada, de preferência uma amina terciária. O grau de neutralização requerido para formar o sal de polímero desejado poderá variar de forma considerável, dependendo da quantidade de ácido incluída no polímero, e do grau de solubilidade ou dispersabilidade do sal que é desejado. Normalmente na produção do polímero como dispersável em água, a acidez do polímero é pelo menos 25 % neutralizada, de preferência pelo menos 30 % neutralizada, e mais preferido pelo menos 35 % neutralizada, com a amina em água.

[00091] Alguns exemplos de aminas terciárias apropriadas são, trimetil amina, dimetiletanol amina (conhecida também como dimetilamino etanol), metildietanol amina, trietanol amina, etil metil etanol amina, dimetil etil amina, dimetil propil amina, dimetil 3-hidroxi-1-propil amina, dimetilbenzil amina, dimetil 2-hidroxi-1-propil amina, dietil metil amina, dimetil 1-hidroxi-2-propil amina, trietil amina, tributil amina, N-metil morfolina, e misturas das mesmas. Do modo mais preferido a trietil amina ou a dimetil etanol amina são as usadas como a amina terciária.

[00092] A quantidade do sal do polímero de função ácido ou de função anidrido que é usada na polimerização é de preferência de pelo menos 5 % em peso, sendo mais preferido pelo menos 10 % em peso, e ainda mais preferido pelo menos 15 % em peso. A quantidade do sal do polímero de função ácido ou de função anidrido que é usada na polimerização é de preferência não maior que 95 % em peso, sendo de preferência não maior que 50 % em peso, e ainda mais preferido não maior que 40 % em peso. Esses percentuais são baseados no peso total do componente de monômero etilenicamente insaturado polimerizável e do sal do polímero que contém grupo ácido.

[00093] A reação de aminas terciárias com materiais contendo grupos oxirano, quando conduzida na presença de água, pode proporcionar um produto que contém ambos, um grupo hidroxila e um hidróxido de amônio quaternário. Nas condições preferidas, um grupo ácido, um grupo oxirano e uma amina formam um sal quaternário. Esta ligação é favorecida, uma vez que ela não somente liga os polímeros, mas também promove a dispersabilidade em água do polímero ligado. Deve ser observado que um grupo ácido e um grupo oxirano podem também formar um éster. Alguma desta reação é possível, embora essa ligação seja menos desejável quando a dispersabilidade em água é objetivada.

[00094] Embora o modo exato da reação não esteja totalmente compreendido, é acreditado que existe uma competição entre as duas reações;

no entanto, isto não pretende ser limitante. Em formas de realização preferidas, uma reação envolve o polímero de função ácido neutralizado por amina terciária reagindo com um monômero ou polímero de função oxirano para formar um sal de amônio quaternário. Uma segunda reação envolve a esterificação do monômero ou polímero de função oxirano com um ácido carboxílico ou sal. Na presente invenção é acreditado que, a presença de água e o nível de amina, favorecem a formação de sais de amônio quaternários em relação às ligações éster. Um nível elevado de quaternização melhora a dispersabilidade em água, enquanto um nível elevado de esterificação produz uma viscosidade mais alta e, possivelmente, um material semelhante a gel.

[00095] Em relação às condições da polimerização em emulsão, o componente de monômero etilenicamente insaturado é, de preferência, polimerizado em meio aquoso com um iniciador de radicais livres solúvel em água, na presença do sal do polímero de função ácido ou anidrido.

[00096] A temperatura da polimerização é tipicamente de 0° C a 100° C, sendo de preferência de 50° C a 90° C, mais preferido de 70° C a 90° C, e ainda mais preferido de 80° C a 85° C. O pH do meio aquoso é mantido usualmente em um pH 5 a 12.

[00097] O iniciador de radicais livres pode ser selecionado de um ou mais peróxidos solúveis em água, que são conhecidos por atuarem como iniciadores de radicais livres. Os exemplos incluem peróxido de hidrogênio e t-butil hidroperóxido. Os sistemas de iniciador redox bem conhecidos nesta tecnologia (e.g., t-butil hidroperóxido, ácido eritórlico e complexos ferrosos) podem ser empregados também. É especialmente preferido o uso de uma mistura de benzoína e peróxido de hidrogênio. Os iniciadores persulfato tais como persulfato de amônio ou persulfato de potássio não são preferidos, uma vez que eles levam a propriedades de fraca resistência à água, do revestimento curado.

[00098] A reação de polimerização do componente de monômero

etilenicamente insaturado, na presença da dispersão aquosa do sal do polímero, pode ser conduzida como uma operação em batelada, intermitente ou contínua. Embora todos os ingredientes da polimerização possam ser carregados inicialmente ao vaso de polimerização, os melhores resultados são obtidos normalmente com técnicas de proporcionamento.

[00099] Tipicamente, o reator é carregado com uma quantidade apropriada de água, sal do polímero e iniciador de radicais livres. O reator é então aquecido à temperatura de início dos radicais livres e em seguida carregado com o componente de monômero etilenicamente insaturado. De preferência, somente água, iniciador, sal do polímero, e alguma porção do componente de monômero etilenicamente insaturado são carregados ao vaso no início. Poderá estar presente também algum solvente miscível com água. Após esta carga inicial ter sido deixada reagir, por um período de tempo, na temperatura de polimerização, o restante do componente de monômero etilenicamente insaturado é adicionado em incrementos, com a razão de adição sendo variada dependendo da temperatura da polimerização, do iniciador particular que está sendo empregado, e do tipo e quantidade dos monômeros que estão sendo polimerizados. Após todo o componente de monômero ter sido carregado, um aquecimento final é levado a efeito para completar a polimerização. O reator é então resfriado e o látex recuperado.

[000100] Verificou-se que as composições para revestimento que usam os látices acima mencionados podem ser formuladas com o uso de um ou mais agentes de cura, opcionais (i.e., resinas para reticulação, algumas vezes referidas como “reticuladores”). A seleção do reticulador particular depende tipicamente do produto particular que está sendo formulado. Por exemplo, algumas composições para revestimento são altamente coloridas (e.g., revestimentos coloridos em dourado). Esses revestimentos podem ser formulados tipicamente com o uso de reticuladores que, eles próprios, tendem a possuir uma cor amarelada. Em contraste, os revestimentos brancos são

formulados geralmente com o uso de reticuladores que não venham a amarelar, ou de somente uma pequena quantidade do reticulador que pode amarelar. Os agentes de cura preferidos são substancialmente isentos de compostos de BPA e glicidil éter aromáticos móveis (e.g., BADGE, BFDGE e novolacs epóxi).

[000101] Qualquer uma das bem conhecidas resinas de cura reativas com hidroxila pode ser usada. Por exemplo, agentes de cura para fenoplástico e aminoplástico podem ser usados.

[000102] As resinas fenoplásticas incluem os produtos da condensação de aldeídos com fenóis. O formaldeído e o acetaldeído são os aldeídos preferidos. Diversos fenóis podem ser empregados, tais como fenol, cresol p-fenilfenol, p-terc-butilfenol, p-terc-amilfenol e ciclopentilfenol.

[000103] As resinas aminoplásticas são os produtos da condensação de aldeídos tais como formaldeído, acetaldeído, crotonaldeído e benzaldeído, com substâncias contendo grupo amino ou amido tais como uréia, melamina e benzoguanamina.

[000104] Os exemplos de resinas reticuladoras apropriadas incluem, sem limitação, resinas benzoguanamina-formaldeído, resinas melamina-formaldeído, melamina-formaldeído esterificada, e resinas uréia-formaldeído. De preferência, o reticulador empregado quando da prática desta invenção inclui uma resina melamina-formaldeído. Um exemplo específico de um reticulador particularmente útil é a resina melamina-formaldeído totalmente alquilada, disponível comercialmente da Cytec Industries, Inc., com a marca registrada CYMEL 303.

[000105] Como exemplos de outros agentes de cura apropriados em geral, se encontram os bloqueados ou não-bloqueados, alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos, di-, tri-, ou poli-valentes isocianatos, tais como hexametileno diisocianato, ciclohexil-1,4-diisocianato, e similares.

[000106] O nível de agente de cura (i.e., de reticulador) requerido vai

depender do tipo do agente de cura, do tempo e da temperatura da partida, e do peso molecular do polímero. Caso usado, o reticulador está presente tipicamente em uma quantidade de até 50 % em peso, de preferência até 30 % em peso, e mais preferido até 15 % em peso. Esses percentuais em peso são baseados no peso total de sólidos na resina, na composição para revestimento.

[000107] A composição para revestimento da presente invenção poderá incluir também outros polímeros opcionais que não afetem de forma adversa a composição para revestimento ou uma composição para revestimento curada que venha a resultar dos mesmos. Esses polímeros opcionais são incluídos tipicamente em uma composição para revestimento na forma de um material de carga, embora eles possam ser incluídos como um material para reticulação, ou para proporcionarem propriedades desejáveis. Um ou mais polímeros opcionais (e.g., polímeros para carga) podem ser incluídos em uma quantidade suficiente para servir a uma finalidade pretendida, mas não em uma quantidade tal que possa afetar de forma adversa a composição para revestimento ou uma composição para revestimento curada que venha a resultar dos mesmos.

[000108] Esses materiais poliméricos adicionais podem ser não-reativos e, portanto, funcionarem simplesmente como cargas. Esses polímeros para carga não-reativos opcionais incluem, por exemplo, poliésteres, acrílicos, poliamidas, poliéteres e novolacs. De modo alternativo, esses materiais poliméricos adicionais, ou monômeros, podem ser reativos com outros componentes da composição (e.g., o polímero de função ácido). Caso desejado, os polímeros reativos podem ser incorporados nas composições da presente invenção para proporcionarem uma funcionalidade adicional para várias finalidades, incluindo reticulação. Os exemplos desses polímeros reativos incluem, por exemplo, poliésteres, acrílicos, poliamidas e poliéteres funcionalizados. Os polímeros opcionais preferidos são substancialmente isentos de compostos de BPA e glicidil éter aromático móveis (e.g., BADGE,

BFDGE e novalacs epóxi).

[000109] A composição para revestimento, da presente invenção, poderá incluir também outros ingredientes opcionais que não afetem de forma adversa a composição para revestimento ou uma composição para revestimento curada que venha a resultar dos mesmos. Esses ingredientes opcionais são incluídos tipicamente em uma composição para revestimento para acentuar a estética da composição, para facilitar a fabricação, o processamento, o manuseio e a aplicação da composição, e para melhorar ainda mais uma propriedade funcional particular de uma composição para revestimento ou de uma composição para revestimento curada que venha a resultar dos mesmos.

[000110] Esses ingredientes opcionais incluem, por exemplo, catalisadores, corantes, pigmentos, tonalizadores, diluentes, cargas, lubrificantes, agentes anticorrosão, agentes para controle de fluxo, agentes tixotrópicos, agentes dispersantes, antioxidantes, promotores de aderência, estabilizante à luz, tensoativos, e misturas dos mesmos. Cada ingrediente opcional é incluído em uma quantidade suficiente para servir à sua finalidade pretendida, mas não em uma quantidade tal que afete de forma adversa uma composição para revestimento ou uma composição para revestimento curada que venha a resultar do mesmo.

[000111] Um ingrediente opcional preferido é um catalisador para aumentar a razão de cura. Os exemplos de catalisadores incluem, mas não se limitam a, ácidos fortes (e.g., ácido dodecilbenzeno sulfônico (DDBSA, disponível como CYCAT 600, da Cytec), ácido metano sulfônico (MAS), ácido p-tolueno sulfônico (pTSA), ácido dinonilnaftaleno disulfônico (DNNDISA) e ácido tríflico), compostos de amônio quaternário, compostos fosforosos, e compostos de estanho e zinco. Os exemplos específicos incluem, mas não se limitam a, halogeneto de tetralquil amônio, um tetralquil ou tetraril fosfônio iodeto ou acetato, octoato de estanho, octoato de zinco,

trifenilfosina, e catalisadores similares de conhecimento das pessoas especializadas nesta tecnologia. Caso usado, um catalisador está presente, de preferência, em uma quantidade de pelo menos 0,01 % em peso, sendo mais preferido pelo menos 0,1 % em peso, com base no peso dos materiais não-voláteis. Caso usado, um catalisador está presente, de preferência, em uma quantidade não maior que 3 % em peso, e mais preferido não maior que 1 % em peso, com base no peso dos materiais não-voláteis.

[000112] Outro ingrediente opcional útil é um lubrificante (e.g., uma cera), que facilita a fabricação dos fechamentos em metal, por conferir lubrificação às folhas de substrato de metal revestidas. Os lubrificantes preferidos incluem, por exemplo, cera de carnaúba e lubrificantes do tipo polietileno. Caso usado, o lubrificante está presente na composição para revestimento, de preferência, em uma quantidade de pelo menos 0,1 % em peso, e de preferência não acima de 2 % em peso, e ainda mais preferido não acima de 1 % em peso, com base no peso dos materiais não-voláteis.

[000113] Outro ingrediente opcional útil é um pigmento, tal como dióxido de titânio. Caso usado, o pigmento está presente na composição para revestimento em uma quantidade não maior que 70 % em peso, sendo mais preferido não maior que 50 % em peso, e ainda mais preferido não maior que 40 % em peso, com base no peso total de sólidos na composição para revestimento.

[000114] Os tensoativos podem ser adicionados opcionalmente à composição para revestimento para auxiliar no fluxo e no molhamento do substrato. Os exemplos de tensoativos incluem, mas não se limitam a, nonilfenol poliéteres e sais, e tensoativos similares de conhecimento das pessoas com uma especialização nesta tecnologia. Caso usado, um tensoativo está presente, de preferência, em uma quantidade de pelo menos 0,01 % em peso, e mais preferido pelo menos 0,1 % em peso, com base no peso de sólidos da resina. Caso usado, um tensoativo está presente, de preferência, em

uma quantidade não maior que 10 % em peso, e mais preferido não maior que 5 % em peso, com base no peso de sólidos da resina.

[000115] Conforme acima descrito, as composições para revestimento da presente invenção são particularmente bem adaptadas para uso em latas para alimentos e bebidas (e.g., latas em duas partes e latas em três partes, etc.). As latas em duas partes podem ser fabricadas unindo um corpo de lata (tipicamente um corpo de metal estirado) com uma extremidade de lata (tipicamente uma extremidade de metal estirado). Os revestimentos da presente invenção são apropriados para uso em situações de contato com alimentos ou bebidas, e podem ser usadas na parte interna dessas latas. Eles são particularmente apropriados como revestimentos líquidos, aplicados por pulverização à parte interna de latas em duas partes estiradas e prensadas para bebidas, e revestimentos em espirais para extremidades de latas para bebidas. A presente invenção oferece ainda utilidades em outras aplicações. Essas aplicações adicionais incluem, mas não se limitam a, revestimentos por lavagem, revestimento para chapas e revestimentos para costuras laterais (e.g., revestimentos para costuras laterais de latas para alimentos).

[000116] O revestimento por pulverização inclui a introdução da composição a ser revestida na parte interna de um recipiente pré-formado para embalagem. Os recipientes pré-formados para embalagem, típicos, apropriados para revestimento por pulverização, incluem latas para alimentos, recipientes para cerveja e bebidas, e similares. A pulverização utiliza, de preferência, um bocal de pulverização capaz de revestir de modo uniforme a parte interna do recipiente pré-formado para embalagem. O recipiente pré-formado pulverizado é então submetido a calor para remover os solventes residuais e para endurecer o revestimento.

[000117] Um revestimento em espiral é descrito como o revestimento de uma espiral contínua composta de um metal (e.g., aço ou alumínio). Uma vez revestida, a espiral revestida é submetida a um curto ciclo de cura térmico,

por ultravioleta e/ou eletromagnético, para endurecimento (e.g., secagem e cura) do revestimento. Os revestimentos em espiral proporcionam substratos de metal revestido (e.g., aço e/ou alumínio) que podem ser formados em artigos conformados, tais como latas estiradas em duas peças para alimentos, latas em três peças para alimentos, extremidades de latas para alimentos, latas estiradas e prensadas, extremidades de latas para bebidas, e similares.

[000118] Um revestimento por lavagem é descrito comercialmente como o revestimento da parte externa de latas em duas peças estiradas e prensadas (“D&I”), com uma fina camada de revestimento protetor. As partes externas dessas latas D&I são “revestidas por lavagem” pela passagem das latas D&I em duas peças, pré-formadas, sob uma cortina de uma composição para revestimento. As latas ficam invertidas, isto é, as extremidades abertas das latas ficam em uma posição “para baixo” quando passam através da cortina. Esta cortina de composição para revestimento toma uma aparência “similar a uma cachoeira”. Uma vez estas latas passando sob essa cortina de composição para revestimento, o material líquido para revestimento efetivamente reveste a parte externa de cada lata. O excesso do material de revestimento é removido através de uma “faca de ar”. Uma vez estando a quantidade de revestimento desejada aplicada à parte externa de cada lata, cada lata é passada através de um forno de cura térmica, por ultravioleta e/ou eletromagnética para endurecer (e.g., secar e curar) o revestimento. O tempo de residência da lata revestida dentro do confinamento do forno de cura é tipicamente de 1 minuto a 5 minutos. A temperatura de cura dentro desse forno deverá variar tipicamente de 150° C a 220° C.

[000119] Um revestimento de folhas é descrito como o revestimento de partes separadas de diversos materiais (e.g., aço ou alumínio) que foram pré-cortadas em “folhas” quadradas ou retangulares. As dimensões típicas dessas folhas são de aproximadamente um metro quadrado. Uma vez revestida cada folha é curada. Uma vez endurecidas (e.g., secas e curadas) as folhas do

substrato revestido são recolhidas e preparadas para a fabricação subsequente. Os revestimentos de folhas proporcionam um substrato de metal revestido (e.g., de aço ou alumínio) que pode ser fabricado com sucesso na forma de artigos conformados, tais como latas estiradas em duas peças para alimentos, latas em três peças para alimentos, extremidades de latas para alimentos, latas estiradas e prensadas, extremidades de latas para bebidas, e similares.

[000120] Um revestimento de costura lateral é descrito como a aplicação por pulverização de um revestimento líquido sobre uma área soldada de latas formadas em três peças para alimentos. Quando as latas em três peças para alimentos estão sendo preparadas, uma peça retangular de substrato revestido é conformada como um cilindro. A formação do cilindro é tornada permanente devido à solda de cada lado do retângulo por meio de soldagem térmica. Uma vez soldada cada lata requer, tipicamente, uma camada de revestimento líquido que venha a proteger a “solda” exposta de uma subsequente corrosão ou de outros efeitos do produto alimentício ali contido. Os revestimentos líquidos que funcionam para esse papel são denominados “tiras de costura lateral”. As tiras de costura lateral, típicas, são aplicadas por pulverização e curadas rapidamente por meio do calor residual da operação de soldagem, em adição a um pequeno forno térmico, ultravioleta e/ou eletromagnético.

[000121] Outras aplicações de revestimento comerciais, e métodos de cura são também previstos, como por exemplo, eletro revestimento, revestimento por extrusão, laminação, revestimento com pó, e similares.

[000122] Os revestimentos preferidos da presente invenção apresentam uma ou mais das propriedades descritas na Seção de Exemplos. Os revestimentos mais preferidos da presente invenção apresentam uma ou mais das seguintes propriedades: valor de exposição de metal menor que 3 mA; valor de exposição de metal após dano por queda menor que 3,5 mA; resultado de extração global menor que 50 ppm; classificação de aderência de

10; classificação de névoa de pelo menos 7; ligeira ou nenhuma formação de fissuras em um teste de impacto inverso; nenhuma formação de fissuras (classificação 10) em teste de impacto no domo; formação de lasca abaixo de 0,5 cm; faixa COF de 0,055 a 0,095; e após pasteurização ou retorta, uma continuidade menor que 20 mA.

EXEMPLOS

[000123] Os exemplos a seguir são oferecidos para auxiliar na compreensão da presente invenção e não devem ser considerados como limitando o escopo da mesma. A menos que de outra forma indicado, todas as partes e percentuais são em peso.

Condições de Cura

[000124] Para cozimentos de pulverizações na parte interna, para bebidas, as condições de cura envolvem manter a temperatura medida no domo da lata de 188° C a 199° C por 30 segundos. Para cozimentos de espirais para bebidas as condições de cura envolvem o uso de uma temperatura suficiente para produzir uma temperatura de pico no metal dentro do tempo especificado (e.g., 10 segundos a 204° C significa, 10 segundos no forno, por exemplo, e uma temperatura de pico do metal obtida com 204° C).

[000125] As construções citadas foram avaliadas pelos testes que se seguem:

Exposição Inicial do Metal

[000126] Este método de teste determina a quantidade da superfície interna da lata que não foi efetivamente revestida pelo revestimento pulverizado. Essa determinação é feita através do uso de uma solução eletricamente condutora (1 % de NaCl em água deionizada). A lata revestida é cheia com essa solução condutora e um sensor elétrico é fixado em contato com a parte externa da lata (não revestida e eletricamente condutora). Um segundo sensor fica imerso na solução de sal no meio do interior da lata. Caso qualquer parte de metal não revestida esteja presente na parte interna da lata,

uma corrente passa entre esses dois sensores, sendo registrada como um valor em um mostrador de LED. O LED mostra as correntes conduzidas em miliampéres (mA). A corrente que é passada é diretamente proporcional à quantidade de metal que não foi efetivamente recoberto com o revestimento. O objetivo é obter uma cobertura de 100 % de revestimento na parte interna da lata, o que deverá resultar em uma leitura no LED de 0,0 mA. Os revestimentos preferidos proporcionam valores de exposição do metal menores que 3 mA, sendo mais preferido menores que 2 mA, e ainda mais preferido, valores menores que 1 mA. Os valores de exposição do metal comercialmente aceitáveis são tipicamente menores que 2,0 mA, em média.

Exposição do Metal Após Dano por Queda

[000127] A resistência a danos por queda mede a capacidade do recipiente revestido em resistir a rachaduras após ser submetido a condições que simulam a queda de uma lata cheia. A presença de rachaduras é medida pela passagem de uma corrente elétrica através de uma solução de eletrólito, conforme anteriormente descrito na seção de Exposição do Metal. Um recipiente revestido é cheio com a solução de eletrólito e a exposição do metal inicial registrada. A lata é então cheia com água e deixada cair através de um tubo, de uma altura especificada, sobre um plano inclinado, causando uma moxa na área da borda. A lata é então girada em 180 graus e o processo repetido. A água é então removida da lata e a exposição do metal novamente medida como acima descrito. Caso não haja dano, nenhuma alteração na leitura da corrente (mA) será observada. Tipicamente, uma média de corridas com 6 a 12 recipientes é registrada. Ambos os resultados de exposição do metal, antes e após a queda, são registrados. Quanto mais baixo o valor em miliampéres, melhor a resistência do revestimento a danos por queda. Os revestimentos preferidos proporcionam valores de exposição do metal, após o dano por queda, menores que 3,5 mA, sendo mais preferido valores menores que 2,5 mA, e ainda mais preferido valores menores que 1,5 mA.

Resistência a Solventes

[000128] A extensão da “cura” ou reticulação de um revestimento é medida como uma resistência a solventes, tais como metil etil cetona (MEK, disponível da Exxon, Newark, NJ) ou isopropil álcool (IPA). Este teste é conduzido como descrito no ASTM D 5402-93. O número de esfregados duplos (i.e., um movimento para adiante e para trás) é reportado.

Extrações Globais

[000129] O teste de extração global é projetado para estimar a quantidade total de material móvel que pode potencialmente migrar para fora do revestimento e para dentro do alimento embalado, em uma lata revestida. O substrato revestido tipicamente é submetido a combinações de água ou solventes, em diversas condições para simular um determinado uso final. As condições aceitáveis de extração e os meios podem ser encontrados no 21CFR 175.300 parágrafos (d) e (e). O limite de extração global permitido, conforme definido pelo regulamento da FDA, é de 50 partes por milhão (ppm).

[000130] O procedimento de extração usado na presente invenção está descrito no 21CFR 175.300 parágrafo (e)(4)(xv) com as seguintes modificações para assegurar o desempenho em um cenário do pior caso: 1) o conteúdo de álcool foi elevado para 10 % em peso, e 2) os recipientes cheios foram mantidos por um período de equilíbrio de 10 dias a 37,7° C. Essas condições são segundo a publicação da FDA “Guidelines for Industry”, para a preparação de Notificações de Contato em Alimentos. A lata para bebida revestida foi cheia com etanol aquoso a 10 por cento em peso e submetida a condições de pasteurização (65,5° C) por 2 horas, seguido por um período de equilíbrio de 10 dias a 37,7° C. A determinação da quantidade de extraíveis foi determinada como descrito no 21CFR 175.300, parágrafo (e)(5), e os valores em ppm foram calculados com base na área da superfície da lata (sem as extremidades) de 283,8 centímetros quadrados e um volume de 355 ml. Os revestimentos preferidos proporcionam resultados de extração global menores

que 50 ppm, sendo mais preferido menores que 10 ppm, e ainda mais preferido menores que 1 ppm. Do modo mais preferido, os resultados de extração global são, otimamente, não detectáveis.

Aderência

[000131] O teste de aderência é levado a efeito para avaliar se o revestimento adere ao substrato revestido. O teste de aderência foi conduzido de acordo com o ASTM D 3359 – Método de Teste B, usando fita SCOTCH 610, disponível da empresa 3M, de Saint Paul, Minnesota. A aderência é classificada em geral em uma escala de 0-10, onde a classificação “10” indica nenhuma falha de aderência, uma classificação “9” indica que 90 % do revestimento permanece aderido, uma classificação “8” indica que 80 % do revestimento permanece aderido, e assim por diante. As classificações de aderência 10 são tipicamente as desejadas para revestimentos comercialmente viáveis.

Resistência a Névoa

[000132] A resistência a névoa mede a capacidade do revestimento em resistir o ataque de diversas soluções. Tipicamente a névoa é medida pela quantidade de água absorvida em um filme colocado como revestimento. Quando um filme absorve água ele se torna enevoadado em geral ou parece branco. A névoa é medida em geral visualmente, usando uma escala de 0-10, onde a classificação “10” indica nenhuma névoa e uma classificação “0” indica um completo branqueamento do filme. Classificações de névoa de pelo menos 7 são tipicamente desejadas para revestimentos comercialmente viáveis e, de forma ótima, de 9 ou acima.

Resistência a Processo ou Retorta

[000133] Esta é uma medida da integridade do revestimento do substrato revestido após exposição ao calor e pressão com um líquido tal como água. O desempenho em retorta não é necessariamente requerido para todos os revestimentos para alimentos e bebidas, mas é desejável para alguns tipos de

produto que são embalados em condições de retorta. O procedimento é similar ao teste de Esterilização ou Pasteurização. O teste é levado a efeito submetendo o substrato a um aquecimento de 105-130° C, e pressões variando de 68,6 a 102,8 kPa por um período de 15 a 90 minutos. Para a presente avaliação, o substrato revestido é imerso em água deionizada e submetido a um aquecimento a 121° C e uma pressão de 102,8 kPa, por um período de 90 minutos. O substrato revestido é então testado em relação à aderência e névoa conforme descrito acima. Nas aplicações em alimentos e bebidas que requerem o desempenho em retorta, as classificações de aderência 10 e as classificações de névoa de pelo menos 7 são tipicamente desejadas para revestimentos comercialmente viáveis.

Resistência a Fissuramento – Impacto Inverso

[000134] O impacto inverso mede a capacidade do substrato revestido em suportar à deformação encontrada quando submetido a um impacto com um punção de aço com cabeça hemisférica. Para a presente avaliação, o substrato revestido é submetido a uma força de 1,36 N-m, usando um Aparelho de Teste de Curvatura e Impacto “total” BYK-Gardner, e classificado visualmente para micro-fissuras ou micro-fraturas – referido comumente como fissuramento. As peças para teste foram submetidas a impacto no lado inverso, não-revestido. Uma classificação 10 indica nenhuma fissura e sugere suficiente flexibilidade e cura. Uma classificação 0 indica falha completa. Os revestimentos comercialmente viáveis apresentam ligeiro ou nenhum fissuramento em um teste de impacto inverso.

Impacto no Domo

[000135] O impacto no domo foi avaliado submetendo o ápice do domo de uma lata para bebida de 355 ml a um impacto inverso como descrito na seção anterior. A fissura foi avaliada após o impacto. Uma classificação 10 indica nenhuma fissura e sugere suficiente flexibilidade e cura. Uma classificação 0 indica falha completa. Os revestimentos internos de latas para

bebidas apresentam, de preferência, nenhuma fissura (classificação 10) para impacto no domo.

Teste com Detergente Joy

[000136] Uma solução a 1 % de Detergente JOY (disponível da Procter & Gamble) em água deionizada é preparada e aquecida a 82° C. Painéis revestidos são imersos nessa solução aquecida por 10 minutos e em seguida removidos, enxaguados e secos. As amostras são então avaliadas em relação à aderência e névoa, conforme anteriormente descrito. Os revestimentos internos comercialmente viáveis para bebidas proporcionam de preferência classificações de aderência 10 e classificações de névoa de pelo menos 7, e de forma ótima de pelo menos 9, no teste com detergente.

Formação de lasca

[000137] A formação de lasca é um termo usado para descrever a perda de aderência do revestimento na “lingueta”, numa extremidade da lata para bebida. Quando a lata para bebida é aberta, uma parte livre do filme pode ficar presente através da abertura da lata, caso o revestimento perca a aderência na lingueta. Isto é formação de lasca.

[000138] Para testar a formação de lasca, uma “lingueta” é incisa pela parte de trás de um painel revestido, com o lado revestido do painel voltado para baixo. A peça de teste é então pasteurizada conforme descrito na seção de Pasteurização abaixo.

[000139] Após a pasteurização, são usados alicates para curvar a “lingueta” cortada em um ângulo de 90 graus separando do lado revestido do substrato. A peça de teste é então colocada em uma superfície plana, com o lado revestido para baixo. A “lingueta” cortada é agarrada com o uso de alicates e a “lingueta” é puxada do painel de teste em um ângulo de 180 graus até estar completamente removida. Após a remoção da “lingueta”, qualquer revestimento que se prolonga para dentro da abertura no painel de teste é medido. A distância da maior penetração (formação de lasca) é reportada em

centímetros. Os revestimentos com a finalidade para bebidas apresentam, de preferência, uma formação de lasca abaixo de 0,508 cm, sendo mais preferido abaixo de 0,254 cm, do modo mais preferido abaixo de 0,127 cm, e otimamente abaixo de 0,051 cm.

Teste com Detergente Dowfax

[000140] O teste “Dowfax” é projetado para medir a resistência de um revestimento a uma solução de detergente em ebulição. Este é um teste geral conduzido para revestimentos com finalidade para bebidas, sendo usado principalmente para avaliar a aderência. Historicamente, este teste era usado para indicar problemas de interação do revestimento com o pré-tratamento do substrato. A solução é preparada pela mistura de 5 ml de Dowfax 2A1 (produto da Dow Chemical) em 3000 ml de água deionizada. Tipicamente, tiras do substrato revestido são imersas na solução de Dowfax em ebulição, por 15 minutos. As tiras são então enxaguadas e resfriadas em água deionizada, secadas e em seguida testadas e classificadas em relação a névoa e aderência, conforme anteriormente descrito. Os revestimentos para fins de bebida preferidos proporcionam classificação de aderência 10 e classificação de névoa de pelo menos 4, sendo mais preferido 6 ou acima, no teste com detergente Dowfax.

Esterilização ou Pasteurização

[000141] O teste de esterilização ou pasteurização determina a forma pela qual um revestimento suporta condições de processamento para diferentes tipos de produtos alimentícios embalados em um recipiente. Tipicamente, o substrato revestido é imerso em um banho de água e aquecido por 5-60 minutos, em temperaturas que variam de 65° C a 100° C. Para a presente avaliação, o substrato foi imerso em um banho de água deionizada, por 45 minutos, a 85° C. O substrato revestido foi então removido do banho de água e testado para aderência do revestimento e névoa, como acima descrito. Os revestimentos comercialmente viáveis proporcionam uma

adequada resistência à pasteurização e com perfeita aderência (classificação 10), e classificação de névoa de pelo menos 5, e de forma ótima pelo menos 9.

Coeficiente de Atrito

[000142] O coeficiente de atrito (COF) é uma medida da lubrificação de um revestimento e é usado para produzir uma indicação de como o revestimento curado vai se comportar em equipamentos e prensas comerciais para fabricação. Tipicamente os lubrificantes são adicionados aos revestimentos que requerem uma fabricação agressiva após a aplicação, para produzir uma lubrificação apropriada.

[000143] Para a presente avaliação, foi usado um Aparelho de Teste para Mobilidade/Lubrificação Altek, Modelo 9505AE, com registrador gráfico para medir o COF de revestimentos curados para fins de bebidas em substratos de alumínio. O instrumento funciona pelo efeito de puxar um deslizador com bolas de aço fixado a uma barra de carga atravessada na superfície do substrato revestido, sendo o COF registrado como a resistência em uma escala de 0-10 no gráfico. Cada unidade equivale a 0,26 unidades de COF. Os revestimentos da presente invenção são formulados para proporcionarem uma faixa de COF preferida de 0,055 a 0,095.

Fabricação ou Continuidade na Extremidade

[000144] Este teste mede a capacidade de um substrato revestido em reter sua integridade na medida em que ele sofre o processo de conformação necessário para produzir a extremidade de uma lata para bebida. É uma medida da presença ou ausência de rachaduras ou fraturas na extremidade conformada. A extremidade é colocada tipicamente em uma bacia cheia com uma solução de eletrólito. A bacia é invertida para expor a superfície da extremidade à solução de eletrólito. A quantidade de corrente elétrica que passa através da extremidade é então medida. Caso o revestimento permaneça intacto (sem rachaduras ou fraturas) após a fabricação, uma quantidade mínima de corrente deverá passar através da extremidade.

[000145] Para a presente avaliação, extremidades para abertura para bebida padrão 202 totalmente convertidas, foram expostas por um período de 4 segundos a uma solução de eletrólito composta de 1 % em peso de NaCl em água deionizada. A exposição do metal foi medida usando um “WACO Enamel Rater II”, disponível da Wilkens-Anderson Company, Chicago, IL, com uma voltagem de saída de 6,3 volts. A corrente elétrica medida, em miliampères, foi reportada. As continuidades das extremidades são testadas tipicamente no início e em seguida após as extremidades terem sido submetidas à pasteurização ou a retorta.

[000146] Os revestimentos preferidos da presente invenção deixam passar menos de 10 miliampères (mA) quando testados como acima descrito, sendo mais preferido menos de 5 mA, ainda mais preferido menos de 2 mA, e de forma ótima menos de 1 mA. Após a pasteurização ou retorta, os revestimentos preferidos produzem continuidades menores que 20 mA, sendo mais preferido menores que 10 mA, ainda mais preferido menores que 5 mA, e ainda mais preferido menores que 2 mA.

Lista de Matérias Primas e Ingredientes

[000147] A seguinte tabela lista algumas das matérias-primas e ingredientes usados nos seguintes exemplos. Materiais e fornecedores alternativos podem ser substituídos como é apreciado por uma pessoa especializada na técnica.

Nome Químico	Marca Registrada	Fornecedor	Localização
Ácido metacrílico glacial		Rohm & Haas	Philadelphia, PA
Butil acrilato		Rohm & Haas	Philadelphia, PA
Estireno		Rohm & Haas	Philadelphia, PA
Benzoil peróxido		Norac Company	Helena, AR
Butanol		Dow	Midland, MI
Etileno glicol butil éter	Butyl Cellosolve/Dowanol EB	Dow	Midland, MI
Butil metacrilato		Rohm & Haas	Philadelphia, PA
t-Butil peroctoato		Arkema	Philadelphia, PA
Etil acrilato		Rohm & Haas	Philadelphia, PA
Ácido acrílico		Rohm & Haas	Philadelphia, PA
Hidroxipropil metacrilato	ROCRYL 410	Rohm & Haas	Philadelphia, PA

Hidroxietil metacrilato	ROCRYL 400	Rohm & Haas	Philadelphia, PA
Dimetiletanol amina		Huntsman Chemical	Dallas, TX
Glicidil metacrilato	SR 379	Sartomer, Inc	Warrington, PA
Peróxido de hidrogênio		Ashland Chemical	Pittsburgh, PA
Benzoína		Estron	Calvert City, KY
N-isobutoxi metacrilamida	CYLINK IBMA monomer	Cytec Ind.	West Patterson, NJ
Amil álcool		Dow	Midland, MI
Propileno glicol butil éter	DOWANOL PNB	Dow	Midland, MI
Etoilado de álcool secundário	TERGITOL 15-S-7	Dow	Midland, MI
Sec-Butanol		Dow	Midland, MI
Cera de polietileno	Slipayd 404	Elementis	Staines, UK
Fenólico à base de Fenol Termoestável	SD-912B	Valspar	Minneapolis, MN
Emulsão de cera de carnaúba	Michemlube 160 PFE	Michelman	Cincinnati, OH
Isooctil álcool		Aldrich Chemical	Milwaukee, WI
Cera de polietileno	Lanco Glidd 5118	Lubrizol	Wickliffe, OH
Dipropileno glicol		Aldrich Chemical	Milwaukee, WI
Ácido isoftálico		BP Amoco	Chicago, IL
Óxido de dibutil estanho	Fastcat 4201	Arkema	Philadelphia, PA
Xileno		Exxon	Newark, NJ
Anidrido trimelítico		BP Amoco	Chicago, IL
Complexo de ferro	Hamp-OL 4.5% Iron	Traylor Chemical	Orlando, FL
Ácido eritórlico		Aldrich Chemical	Milwaukee, WI
T-Butilhidroperóxido	Trigonox A-W70	Akzo	Philadelphia, PA
Etileno glicol		Ashland Chemical	Pittsburgh, PA
Ácido sebáico		Ivanhoe Industries	Tampa, FL
1,4-ciclohexano dimetanol – 90% em água	CHDM-90	Eastman	Kingsport, TN
Ácido butil estanoico	Fastcat 4 100	Arkema	Philadelphia, PA
Ácido hidroxibenzóico		Acros Organics through Fisher Scientific	Houston, TX
1,4-ciclohexano dimetanol diglicidil éter	Erisys GE-22	CVC Specialty Chemicals	Maple Shade, NJ
Etiltrifenil fosfônio iodeto	Catalyst 1201	Deepwater Chemicals	Woodward, OK
Anidrido succínico		JLM Marketing	Tampa, FL
Bisfenol A		Dow	Midland, MI
Bisfenol A diglicidil éter	Epon 828	Resolution Performance Products	Houston, TX
Metilisobutil cetona		Dow	Midland, MI
Éster dibásico		Dupont	Wilmington, DE
Propileno glicol metil éter	Dowanol PM	Dow	Midland, MI

Exemplo 1: Corrida 1. Preparação de Acrílico de Função Ácido

[000148] Uma pré-mistura de 512,6 partes de ácido metacrílico glacial

(MAA), 512,6 partes de butil acrilato (BA), 114 partes de estireno, e 73,2 partes de benzoil peróxido (70 % em água) foi preparada em um vaso separado. Um frasco de 3 litros foi equipado com um agitador, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Dez por cento da pré-mistura foi adicionada ao frasco juntamente com 405,9 partes de butanol e 30,6 partes de água deionizada. Ao restante da pré-mistura foram adicionadas 496,1 partes de butanol e 38,3 partes de água deionizada. Com o colchão de nitrogênio fluindo no frasco, o conteúdo foi aquecido a 93° C. A 93° C, o aquecimento externo foi interrompido e o material deixado aumentar a temperatura por quinze minutos. Após os quinze minutos, a batelada se achava a 97° C, e o restante da pré-mistura foi adicionada de modo uniforme ao longo de duas horas, mantendo de 97° C a 100° C. Quando a adição da pré-mistura se achava completa, o vaso de pré-mistura foi lavado com 5 partes de butanol. A batelada foi mantida nessa temperatura por duas horas e meia. O aquecimento foi descontinuado e 317,7 partes de butil celosolve foram adicionadas. O prepolímero acrílico resultante era de 44,3 % de sólidos (NV), com um número ácido de 313 e uma viscosidade Brookfield (conforme determinada pelo ASTM D-2196) de 4990 centipoise (cps).

Exemplo 1: Corrida 2. Preparação de Acrílico de Função Ácido

[000149] Uma pré-mistura de 677,7 partes de ácido metacrílico glacial, 677,7 partes de butil metacrilato (BMA), 150,8 partes de estireno, e 96,9 partes de benzoil peróxido (70 % em água) foi preparada em um vaso separado. Um frasco de 5 litros foi equipado com um agitador, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Dez por cento da pré-mistura foi adicionada ao frasco juntamente com 536,9 partes de butanol e 40,7 partes de água deionizada. Ao restante da pré-mistura foram adicionadas 758,1 partes de butanol e 50,6 partes de água deionizada. Com o colchão de nitrogênio fluindo no frasco, o conteúdo foi aquecido a 93° C. A 93° C, o aquecimento externo foi interrompido e o material deixado aumentar

a temperatura por dez minutos. Após os dez minutos, a batelada se achava a 98° C, e o restante da pré-mistura foi adicionada de modo uniforme ao longo de duas horas, mantendo de 97° C a 100° C. A batelada foi mantida nessa temperatura por três horas. O aquecimento foi descontinuado e a batelada resfriada. O prepolímero acrílico resultante era de 49,9 % de NV, com um número ácido de 304 e uma viscosidade Brookfield de 101000 centipoise.

Exemplo 1: Corrida 3. Preparação de Acrílico de Função Ácido

[000150] Uma pré-mistura de 802,6 partes de ácido metacrílico glacial, 807 partes de butil metacrilato, 178,5 partes de estireno, e 80,3 partes de t-butil peroxoato, 838,5 partes de butanol e 59,9 partes de água deionizada foi preparada em um vaso separado. Um frasco de 5 litros foi equipado com um agitador, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Adicionadas ao frasco de 5 litros foram 635,8 partes de butanol e 48,1 partes de água deionizada. O frasco foi aquecido a 94° C. A 94° C, 12,5 partes de t-butil peroxoato foram adicionadas. A batelada foi mantida assim por cinco minutos após o que a pré-mistura foi adicionada ao longo de duas horas e meia. Uma segunda pré-mistura, contendo 59,2 partes de butanol e 16,1 partes de t-butil peroxoato foi preparada. Quando a adição da primeira pré-mistura se achava completa, a segunda pré-mistura foi adicionada ao longo de 30 minutos. Uma vez completada, a batelada foi mantida assim por 30 minutos. Um complemento de 3,4 partes de t-butil peroxoato foi adicionado e a batelada mantida por duas horas. Após esse tempo de manutenção de duas horas, o aquecimento foi descontinuado e a batelada resfriada. O prepolímero acrílico resultante era de 50,1 % de NV, com um número ácido de 292 e uma viscosidade Brookfield de 150000 centipoise.

Exemplo 1: Corrida 4. Preparação de Acrílico de Função Ácido

[000151] Uma pré-mistura de 802,6 partes de ácido metacrílico glacial, 445,9 partes de etil acrilato, 535,1 partes de estireno, 108,6 partes de t-butil peroxoato, 838,5 partes de butanol e 59,9 partes de água deionizada foi

preparada em um vaso separado. Um frasco de 5 litros foi equipado com um agitador, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Adicionadas ao frasco de 5 litros foram 635,8 partes de butanol e 48,1 partes de água deionizada. O frasco foi aquecido a 94° C. A 94° C, 16,6 partes de t-butil peroxoato foram adicionadas. A batelada foi mantida assim por cinco minutos após o que a pré-mistura foi adicionada ao longo de duas horas e meia. Uma segunda pré-mistura, contendo 59,2 partes de butanol e 21,2 partes de t-butil peroxoato foi preparada. Quando a adição da primeira pré-mistura se achava completa, a segunda pré-mistura foi adicionada ao longo de 30 minutos. Uma vez completada, a batelada foi mantida assim por 30 minutos. Um complemento de 4,6 partes de t-butil peroxoato foi adicionado e a batelada mantida por duas horas. Após esse tempo de manutenção de duas horas, o aquecimento foi descontinuado e a batelada resfriada. O prepolímero acrílico resultante era de 49,8 % de NV, com um número ácido de 303 e uma viscosidade Brookfield de 21650 centipoise.

Exemplo 1: Corridas 5-11

[000152] Usando as técnicas do Exemplo 1: Corrida 4, os sistemas abaixo na Tabela 1 foram preparados.

Tabela 1: Acrílicos de Função Ácido

Ex. 1:	Cor 4	Cor 5	Cor 6	Cor 7	Cor 8	Cor 9	Cor 10	Cor 11
MAA	45	30	45	0	30	45	25	45
EA	25	50	45	23	0	15	30	0
Estireno	30	5	10	10	25	0	25	10
BMA	0	15	0	31	0	40	0	45
AA ¹	0	0	0	36	0	0	0	0
BA	0	0	0	0	45	0	0	0
HPMA ²	0	0	0	0	0	0	20	0
Sólidos	49,8%	62,8%	49,4%	51,4%	55,4%	49,6%	50,5%	49,7%
No. Ácido	303	198	295	246	192	293	155	292
Viscosidade Brookfield (cps)	21,650	50,000	8,730	1,100	6,660	27,800	3,532	106,000

*Cor – Corrida

¹ Ácido acrílico glacial

² Hidroxipropil metacrilato

Exemplo 1: Corrida 12. Preparação de Acrílico de Função Ácido

[000153] Uma pré-mistura de 803,4 partes de ácido metacrílico glacial, 446,3 partes de etil acrilato (EA), 535,5 partes de estireno, 153 partes de benzoil peróxido (70 % em água), 839,2 partes de butanol, e 60 partes de água deionizada, foi preparada em um vaso separado. Um frasco de 5 litros foi equipado com um agitador, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Ao frasco, 636,3 partes de butanol e 48,2 partes de água deionizada foram adicionadas e aquecidas de 97° C a 100° C, com um colchão de nitrogênio fluindo no frasco. A pré-mistura foi adicionada de modo uniforme ao longo de duas horas e meia, mantendo de 97° C a 100° C. Quando a pré-mistura se achava adicionada, o vaso da pré-mistura foi lavado com 59,2 partes de butanol adicionadas ao frasco. A batelada foi mantida nessa temperatura por duas horas. O aquecimento foi descontinuado e a batelada resfriada. O prepolímero de acrílico resultante era de 50,2 % de NV, com um número ácido de 301 e uma viscosidade Brookfield de 25400 centipoise.

Exemplo 1: Corridas 13-15

[000154] Usando as técnicas do Exemplo 1: Corrida 12, os sistemas mostrados na Tabela 2 foram preparados.

Tabela 2: Acrílicos de Função Ácido

Exemplo 1	Cor 12	Cor 13	Cor 14	Cor 15
MAA	45	25	35	25
EA	25	25	25	33
Estireno	30	30	30	22
HPMA	0	20	10	20
Sólidos	51,2%	50,2%	50,0%	50,3%
No. Ácido	301	171	234	169
Viscosidade Brookfield (cps)	25,400	2,820	6,020	2,220

Exemplo 2: Corrida 1. Preparação de Sal de Acrílico de Função Ácido

[000155] Um frasco de 3 litros foi equipado com um agitador, condensador de refluxo, Tubo Dean Stark, termopar, manta de aquecimento e

colchão de nitrogênio. Ao frasco foram adicionadas 711,5 partes do acrílico do Exemplo 1:Corrida 1, 762 partes de água deionizada, e 56,9 partes de dimetil etanol amina (DMEA). O conteúdo foi aquecido em refluxo e 553 partes foram destiladas do frasco. Após a destilação estar completa, 598 partes de água deionizada foram adicionadas. A batelada foi resfriada produzindo uma solução de acrílico com 20,3 % de sólidos e um número ácido de 307.

Exemplo 2: Corrida 2. Preparação de Sal de Acrílico de Função Ácido

[000156] Um frasco de 5 litros foi equipado com um agitador, condensador de refluxo, Tubo Dean Stark, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Ao frasco foram adicionadas 1853 partes do acrílico do Exemplo 1:Corrida 2, 2220,4 partes de água deionizada, e 163,3 partes de dimetil etanol amina. O conteúdo foi aquecido em refluxo e 1587 partes foram destiladas do frasco. Após a destilação estar completa, 1718 partes de água deionizada foram adicionadas. A batelada foi resfriada produzindo uma solução de acrílico com 22,2 % de sólidos, um número ácido de 249, pH 6,0 e uma viscosidade de 13 segundos (viscosidade com copo Ford número 4 conforme determinação pelo ASTM D-1200).

Exemplo 2: Corrida 3. Preparação de Sal de Acrílico de Função Ácido

[000157] Um frasco de 5 litros foi equipado com um agitador, condensador de refluxo, Tubo Dean Stark, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Ao frasco foram adicionadas 1852,3 partes do acrílico do Exemplo 1:Corrida 3, 2219 partes de água deionizada, e 163 partes de dimetil etanol amina. O conteúdo foi aquecido em refluxo e 1463 partes foram destiladas do frasco. Após a destilação estar completa, 1581 partes de água deionizada foram adicionadas. A batelada foi resfriada produzindo uma solução de acrílico com 21,6 % de sólidos, um número ácido de 284, pH 6,23 e uma viscosidade de 13 segundos (copo Ford número 4).

Exemplo 2: Corrida 4. Preparação de Sal de Acrílico de Função Ácido

[000158] Um frasco de 5 litros foi equipado com um agitador, condensador de refluxo, Tubo Dean Stark, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Ao frasco foram adicionadas 1799,2 partes do acrílico do Exemplo 1: Corrida 4, 2155,9 partes de água deionizada, e 158,6 partes de dimetil etanol amina. O conteúdo foi aquecido em refluxo e 1541 partes foram destiladas do frasco. Após a destilação estar completa, 1615 partes de água deionizada foram adicionadas. A batelada foi resfriada produzindo uma solução de acrílico com 22,1 % de sólidos, um número ácido de 302, pH 6,55 e uma viscosidade Brookfield de 2060 centipoise.

Exemplo 2: Corridas 5-15

[000159] Usando as técnicas do Exemplo 2: Corrida 4, os sistemas mostrados na Tabela 3 foram preparados. Cada corrida do Exemplo 2 usou a corrida numerada correspondente do Exemplo 1. Isto é, o Exemplo 2: Corrida 5, usou o prepolímero acrílico do Exemplo 1: Corrida 5, etc.

Tabela 3: Sais de Acrílico de Função Ácido

Ex 2:	Cor 4	Cor 5	Cor 6	Cor 7	Cor 8	Cor 9
Sólidos	22,1%	21,4%	21,6%	22,0%	21,7%	21,3%
No. Ácido	302	198	291	248	193	291
PH	6,55	6,49	5,96	5,95	7,30	6,26
Viscosidade ¹	2,060 cps	1,050 cps	1,770 cps	----	----	20 s
Ex. 2:	Cor 10	Cor 11	Cor 12	Cor 13	Cor 14	Cor 15
Sólidos	21,7%	21,7%	22,0%	21,3%	21,7%	22,2%
No. Ácido	153	300	291	169	231	271
pH	7,29	6,54	6,37	6,72	----	6,67
Viscosidade ¹	881 cps	15 sec	167 cps	304 cps	248 cps	1900 cps

¹ Valores de viscosidade Brookfield em cps e valores de viscosidade com copo Ford Número 4 em seg.

Exemplo 3: Corrida 1. Emulsão

[000160] Um frasco de 1 litro foi equipado com um agitador, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Ao frasco foram adicionadas 313,9 partes do sal do Exemplo 2: Corrida 3 e 267,3 partes de água deionizada. O conteúdo do frasco foi aquecido a 75° C, a 280 rotações por minuto (RPM). Em um vaso separado, uma pré-mistura de 71,4 partes de estireno, 116,3 partes de butil metacrilato e

16,3 partes de glicidil metacrilato (GMA) foi preparada. Uma vez estando o frasco a 75° C, 10 % dessa pré-mistura foram adicionados e em seguida 2,04 partes de benzoína e 20 partes de água deionizada. O frasco foi aquecido ainda mais até 79° C. A 79° C, 2,04 partes de peróxido de hidrogênio a 35 % foram adicionadas e assim mantido por cinco minutos. Após os cinco minutos o controle da temperatura foi ajustado para 81° C e o restante da pré-mistura foi adicionado ao longo de um período de uma hora. Quando a adição se achava completa, 20 partes de água deionizada foram usadas para lavar a pré-mistura residual para dentro do frasco. A batelada foi mantida por dez minutos e a seguir 0,35 partes de benzoína, 20 partes de água deionizada e 0,35 partes de peróxido de hidrogênio a 35 % foram adicionadas. Após duas horas o calor foi removido e a batelada resfriada. Isto produziu uma emulsão com 31,9 % de sólidos, número ácido de 63,3, pH 6,48 e uma viscosidade Brookfield de 203 centipoise.

Exemplo 3: Corrida 2. Emulsão

[000161] Um frasco de 0,5 litro foi equipado com um agitador, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Ao frasco foram adicionadas 155,6 partes do sal do Exemplo 2: Corrida 4 e 120,6 partes de água deionizada. O conteúdo do frasco foi aquecido a 75° C, a 240 RPM. Em um vaso separado, uma pré-mistura de 66,3 partes de estireno, 19,6 partes de etil acrilato e 7,5 partes de glicidil metacrilato, foi preparada. Uma vez estando o frasco a 75° C, 10 % dessa pré-mistura foram adicionados e em seguida 0,91 partes de benzoína e 9,4 partes de água deionizada. O frasco foi aquecido ainda mais até 79° C. A 79° C, 0,91 partes de peróxido de hidrogênio a 35 % foram adicionadas e assim mantido por cinco minutos. Após os cinco minutos o controle da temperatura foi ajustado para 81° C e o restante da pré-mistura foi adicionado ao longo de um período de uma hora. Quando a adição se achava completa, 9,4 partes de água deionizada foram usadas para lavar a pré-mistura residual para dentro do

frasco. A batelada foi mantida por dez minutos e a seguir 0,16 partes de benzoína, 9,4 partes de água deionizada e 0,16 partes de peróxido de hidrogênio a 35 % foram adicionadas. Após duas horas o calor foi removido e a batelada resfriada. Isto produziu uma emulsão com 30,9 % de sólidos, número ácido de 83,8, pH 6,70 e uma viscosidade de 40 segundos (copo Ford No. 4).

Exemplo 3: Corrida 3. Emulsão

[000162] Um frasco de 1 litro foi equipado com um agitador, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Ao frasco foram adicionadas 311,2 partes do sal do Exemplo 2: Corrida 4 e 241,2 partes de água deionizada. O conteúdo do frasco foi aquecido a 75° C, a 270 RPM. Em um vaso separado, uma pré-mistura de 112,1 partes de estireno, 59,8 partes de etil acrilato e 14,9 partes de glicidil metacrilato, foi preparada. Uma vez estando o frasco a 75° C, 10 % dessa pré-mistura foram adicionados e em seguida 1,87 partes de benzoína e 18,8 partes de água deionizada. O frasco foi aquecido ainda mais até 79° C. A 79° C, 1,87 partes de peróxido de hidrogênio a 35 % foram adicionadas e assim mantido por cinco minutos. Após os cinco minutos o controle da temperatura foi ajustado para 81° C e o restante da pré-mistura foi adicionado ao longo de um período de uma hora. Quando a adição se achava completa, 18,8 partes de água deionizada foram usadas para lavar a pré-mistura residual para dentro do frasco. A batelada foi mantida assim por dez minutos e a seguir 0,32 partes de benzoína, 18,8 partes de água deionizada e 0,32 partes de peróxido de hidrogênio a 35 % foram adicionadas. Após duas horas o calor foi removido e a batelada resfriada. Isto produziu uma emulsão com 31,8 % de sólidos, número ácido de 76,7, pH 6,67 e uma viscosidade de 28 segundos (copo Ford No. 4).

Exemplo 3: Corrida 4. Emulsão

[000163] Um frasco de 5 litros foi equipado com um agitador, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Ao frasco foram adicionadas 1525,0 partes do sal do Exemplo 2:

Corrida 4 e 1219,1 partes de água deionizada. O conteúdo do frasco foi aquecido a 70° C, a 250 RPM. Em um vaso separado, uma pré-mistura de 380,4 partes de estireno, 278,3 partes de butil acrilato (BA), 194,9 partes de butil metacrilato e 74,2 partes de glicidil metacrilato, foi preparada. Uma vez estando o frasco a 70° C, 10 % dessa pré-mistura foram adicionados e em seguida 9,29 partes de benzoína e 92,9 partes de água deionizada. O frasco foi aquecido ainda mais até 79° C. A 79° C, 9,29 partes de peróxido de hidrogênio a 35 % foram adicionadas e assim mantido por cinco minutos. Após os cinco minutos o controle da temperatura foi ajustado para 81° C e o restante da pré-mistura foi adicionado ao longo de uma hora. Quando a adição se achava completa, 92,9 partes de água deionizada foram usadas para lavar a pré-mistura residual para dentro do frasco. A batelada foi mantida por dez minutos e a seguir 1,59 partes de benzoína, 92,9 partes de água deionizada e 1,59 partes de peróxido de hidrogênio a 35 % foram adicionadas. A batelada foi mantida assim por 45 minutos e em seguida 0,52 partes de benzoína e 0,52 partes de peróxido de hidrogênio foram adicionadas. Após duas horas o calor foi removido e a batelada resfriada. Isto produziu uma emulsão com 31,4 % de sólidos, número ácido de 64,1, pH 6,95 e uma viscosidade de 22 segundos (copo Ford No. 4).

Exemplo 3: Corrida 5. Emulsão

[000164] Um frasco de 12 litros foi equipado com um agitador, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Ao frasco foram adicionadas 3886,5 partes do sal do Exemplo 2: Corrida 4 e 3022,5 partes de água deionizada. O conteúdo do frasco foi aquecido a 70° C, a 235 RPM. Em um vaso separado, uma pré-mistura de 771,25 partes de estireno, 933,75 partes de butil acrilato, 537,5 partes de butil metacrilato e 93,75 partes de glicidil metacrilato, foi preparada. Uma vez estando o frasco a 70° C, 23,38 partes de benzoína e 116,25 partes de água deionizada, seguido por 10 % dessa pré-mistura foram adicionados. O frasco

foi aquecido ainda mais até 79° C. A 79° C, 23,38 partes de peróxido de hidrogênio a 35 % e 116,25 partes de água deionizada foram adicionadas e assim mantido por cinco minutos. Após os cinco minutos o controle da temperatura foi ajustado para 81° C e o restante da pré-mistura foi adicionado ao longo de uma hora. Quando a adição se achava completa, 232,5 partes de água deionizada foram usadas para lavar a pré-mistura residual para dentro do frasco. A batelada foi mantida assim por dez minutos e a seguir 4,0 partes de benzoína, 232,5 partes de água deionizada e 4,0 partes de peróxido de hidrogênio a 35 % foram adicionadas. A batelada foi mantida assim por 45 minutos e em seguida 1,25 partes de benzoína e 1,25 partes de peróxido de hidrogênio foram adicionadas. Após duas horas o calor foi removido e a batelada resfriada. Isto produziu uma emulsão com 31,4 % de sólidos, número ácido de 72,4, pH 7,05 e uma viscosidade de 32 segundos (copo Ford No. 4).

Exemplo 3: Corridas 6-10

[000165] Usando o processo delineado no Exemplo 3: Corrida 4, as Emulsões mostradas na Tabela 4 foram preparadas.

Tabela 4: Emulsões

Exemplo 3:	Cor 4	Cor 6	Cor 7	Cor 8	Cor 9	Cor 10
Sal acrílico	Ex. 2: Cor 4	Ex. 2: Cor 4	Ex. 2: Cor 4	Ex. 2: Cor 4	Ex. 2: Cor 4	Ex. 2: Cor 4
Monômeros						
Estireno	41,0	39,0	42,0	43,5	43,5	45,0
BA	30,0	53,0	54,0	54,5	54,5	55,0
BMA	21,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
GMA	8,0	8,0	4,0	2,0	2,0	0,0
Comentários sobre emulsão	Boa Aparência	Boa Aparência	Boa Aparência	Branca-alta viscosidade	Branca-baixa Conversão	Emulsão Separada
Sólidos	31,4%	31,3%	31,5%	31,7%	28,6%	31,2%
Viscosidade (copo Ford No.4)	22 s	51 s	103 s	----	22 s	---
Viscosidade Brookfield	----	230 cps	610 cps	25,000cps	----	---
pH	6,95	7,05	6,88	----	6,65	----

[000166] Esta série de resinas mostrou que na medida em que o nível de GMA diminuiu, emulsões aceitáveis se tornaram mais difíceis de produzir.

Exemplo 3: Corridas 11-18

[000167] Um projeto experimental usando o Exemplo 2: Corrida 9 como o sal acrílico de função ácido, e o processo delineado acima, foi preparado e se acha retratado na Tabela 5.

Tabela 5: Experiências do Projeto de Emulsões

Exemplo 3:	Cor 11	Cor 12	Cor 13	Cor 14	Cor 15	Cor 16	Cor 17	Cor 18
acrílico /Monômero Razão	73/27				65/35			
	Composição de monômero 1		Composição de monômero 2		Composição de monômero 1		Composição de monômero 2	
Nível GMA	Baixo	Alto	Baixo	Alto	Baixo	Alto	Baixo	Alto
Monômeros								
Estireno	42	39	33	33	43	41	33	33
BA	54	53	40	41	54	53	40	40
BMA	0	0	23	18	0	0	24	21
GMA	4	8	4	8	3	6	3	6
Sólidos	32,0%	31,3%	31,6%	31,9%	31,6%	32,0%	31,7%	32,0%
Viscosidade (copo Ford No.4)	---	63 s	---	---	35 s	210 s	42	--
Viscosidade Brookfield (cps)	10,000	---	10,000	695	---	---	---	1,384
No. Ácido	74,7	72,9	74,9	70,2	101	96,1	101	96,5

[000168] Os látices da Tabela 5 foram testados sem modificações ou formulações adicionais, e os resultados estão mostrados na Tabela 6. Cada composição foi espalhada sobre alumínio Alcoa ALX com um peso do filme de 1,1-1,25 miligramas por centímetro quadrado, e curada por 10 segundos para alcançar uma temperatura de pico do metal de 215° C, em um forno de serpentina queimando gás.

Tabela 6: Desempenho do Filme de Extremidade para Bebidas

	Controle à base de água ¹	Ex. 3: Cor 11	Ex. 3: Cor 12	Ex. 3: Cor 13	Ex. 3: Cor 14	Ex. 3: Cor 15	Ex. 3: Cor 16	Ex. 3: Cor 17	Ex. 3: Cor 18
Fissuras	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma	ligeira	Nenhuma	Nenhuma
Resistência a MEK	19	5	6	3	7	5	6	4	8
Formação de lasca ⁴	0,343	0,013	0,020	0,071	0,003	0,020	0,013	0,030	0,013
Retorta com água ²									
Névoa	9,5	10	9,5	9,5	9,5	9	10	8	10
Aderência	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Pasteurização ³									
Névoa	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Aderência	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Continuidade da extremidade									
Inicial	0	0,22	25,3	11,5	57,8	17,7	133,5	27,5	132,2
Após retorta ²	8.4	31.8	Não testado	31.7	Não testado	Não testado	Não testado	34.3	Não testado

¹ Revestimento para fim de bebida disponível comercialmente da Valspar, código 13Q80AG

² 90 minutos a 121° C.

³ 30 minutos a 85° C.

⁴ Conduzido após 45 minutos de pasteurização a 85° C. Medidas em centímetros.

Exemplo 3: Corridas 5b e 19-25

[000169] Um projeto experimental usando o Exemplo 2: Corrida 4 como o sal acrílico de função ácido, e o processo delineado acima, foi preparado e se acha retratado na Tabela 7. O Exemplo 3: Corrida 5b foi incluído como uma das variáveis e era uma repetição da Corrida 5.

Tabela 7: Experiências do Projeto de Emulsões

Exemplo 3:	Cor 19	Cor 20	Cor 5b	Cor 21	Cor 22	Cor 23	Cor 24	Cor 25
Acrylic/Monomer Ratio	73/27				65/35			
	Composição de monômero 1		Composição de monômero 2		Composição de monômero 1		Composição de monômero 2	
Nível GMA	Baixo	Alto	Baixo	Alto	Baixo	Alto	Baixo	Alto
Monômeros								
Estireno	42	39	33	33	43	41	33	33
BA	54	53	40	41	54	53	40	40
BMA	0	0	23	18	0	0	24	21
GMA	4	8	4	8	3	6	3	6
Sólidos	31,5%	31,6%	31,6%	31,4%	31,3%	31,6%	31,5%	31,7%
Viscosidade (copo Ford No.4)	55 s	60 s	50 s	56 s	106 s	---	70 s	--
Viscosidade Brookfield (cps)	---	---	---	---	---	2,624	---	3,000
Acid Number	71,9	73,0	69,0	68,3	95,4	92,5	94,7	98,0

[000170] Os látices da Tabela 7 foram testados sem modificações ou formulações adicionais, e os resultados estão mostrados na Tabela 8. Cada composição foi espalhada sobre alumínio Alcoa ALX com um peso do filme de 1,1-1,25 miligramas por centímetro quadrado, e curada por 10 segundos para alcançar uma temperatura de pico do metal de 215° C, em um forno de serpentina queimando gás.

Tabela 8: Desempenho do Filme de Extremidade para Bebidas

	Controle base de água ¹	Ex. 3: Cor 19	Ex. 3: Cor 20	Ex. 3: Cor 5b	Ex. 3: Cor 21	Ex. 3: Cor 22	Ex. 3: Cor 23	Ex. 3: Cor 24	Ex. 3: Cor 25
Fissuras	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma	ligeira	Nenhuma	Sim
MEK	19	4	7	4	10	6	11	4	6
Formação de lasca ⁴	0,343	0,064	0,051	0,038	0,033	0,056	0,013	0,046	0,013
Retorta com água ²									
Névoa	9,5	9,5	9,5	10	10	9,5	10	7	9,5
Aderência	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Pasteurização ³									
Névoa	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Aderência	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Continuidade da extremidade									
Inicial	0	5,5	2,6	6,0	12,3	20,2	61,2	1,9	93,6
Após retorta ²	8,4	23,5	143	23,4	134,0	78,8	Não testado	52,5	Não testado

¹ Revestimento para fim de bebida disponível comercialmente da Valspar, código 13Q80AG

² 90 minutos a 121° C.

³ 30 minutos a 85° C.

⁴ Conduzido após 45 minutos de pasteurização a 85° C. Medidas em centímetros.

Exemplo 3: Corridas 26-33

[000171] Um projeto experimental usando o Exemplo 2: Corrida 11 como o sal acrílico de função ácido, e o processo delineado acima, foi preparado e se acha retratado na Tabela 9.

Tabela 9: Experiências do Projeto de Emulsões

Exemplo 3:	Cor 26	Cor 27	Cor 28	Cor 29	Cor 30	Cor 31	Cor 32	Cor 33
Razão monômero/acrílico	73/27				65/35			
	Composição de monômero 1		Composição de monômero 2		Composição de monômero 1		Composição de monômero 2	
Nível GMA	Baixo	Alto	Baixo	Alto	Baixo	Alto	Baixo	Alto
Monômeros								
estireno	42	39	33	33	43	41	33	33
BA	54	53	40	41	54	53	40	40,
BMA	0	0	23	18	0	0	24	21
GMA	4	8	4	8	3	6	3	6
Sólidos	31,0%	31,8%	31,5%	31,4%	30,9%	31,3%	31,4%	31,6%
Viscosidade (copo Ford No.4)	40 s	48 s	---	-T7 -s	--14 -s	-T6 -s	-T4 -s	16 s
Viscosidade Brookfield (cps)	---	---	17,000	---	---	---	---	--
No. Ácido	73,5	68,7	71,2	68,6	97,0	93,9	99,3	93,9

[000172] Os látices da Tabela 9 foram testados sem modificações ou formulações adicionais, e os resultados estão mostrados na Tabela 10. Cada composição foi espalhada sobre alumínio Alcoa ALX com um peso do filme de 1,1-1,25 miligramas por centímetro quadrado, e curada por 10 segundos para alcançar uma temperatura de pico do metal de 215° C, em um forno de serpentina queimando gás.

Tabela 10: Desempenho do Filme de Extremidade para Bebidas da Emulsão DOE C

	Controle	à Ex. 3: Cor	Ex. 3: Cor	Ex. 3: Cor	Ex. 3: Cor	Ex. 3: Cor	Ex. 3: Cor	Ex. 3: Cor	Ex. 3: Cor
	base de água	26	27	28	29	30	31	32	33
Fissuras	Nenhuma	Ligeira	Nenhuma	Nenhuma	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
MEK	19	7	8	3	12	3	5	7	6
Formação de lasca ⁴	0,343	0,046	0,043	0,013	0,025	0,013	0,013	0,020	0,013
Retorta com água ²									
Névoa	9,5	9,5	10,0	9,5	10	2	10	3	9,5
Aderência	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Pasteurização ³									
Névoa	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Aderência	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Continuidade da extremidade									
Inicial	0	82,4	107,4	12,2	215,6	178,9	315,9	161,5	336,9
Após retorta ²	8,4	Não testado	Não testado	Não testado	Não testado	Não testado	Não testado	Não testado	Não testado

¹ Revestimento para fim de bebida disponível comercialmente da Valspar, código 13Q80AG

² 90 minutos a 121° C.

³ 30 minutos a 85° C.

⁴ Conduzido após 45 minutos de pasteurização a 85° C. Medidas em centímetros.

[000173] A seguir estão algumas das conclusões tiradas dos resultados das emulsões DOEs mostrados nas Tabelas 5 a 10. O polímero estabilizante acrílico não-contendo estireno do Exemplo 2: Corrida 9 produziu emulsões com viscosidades mais elevadas, as quais são menos desejáveis para alguns usos finais. A composição do Exemplo 2: Corrida 4 produziu um desempenho de filme melhor, como um todo. De modo geral, uma relação de polímero acrílico/monômero mais elevada mostrou a tendência de produzir uma integridade do filme (continuidades) mais pobre. Níveis mais elevados de GMA na mistura de monômeros para emulsão mostrou a tendência de produzir viscosidades da emulsão mais elevadas e maiores aumentos, de mAs, na continuidade do filme após a retorta. Pouca diferença foi observada entre as diversas composições de co-monômeros e, assim sendo, existe um espaço para variar a composição, como um todo, dos monômeros da emulsão.

Exemplo 3: Corridas 34-35

[000174] Uma série de emulsões, mostrada na Tabela 11, foi preparada usando uma relação de, monômero para acrílico de função ácido, de 73/27, sólidos/sólidos. Esses sistemas foram preparados usando o processo delineado no Exemplo 3: Corrida 5, usando o Exemplo 2: Corrida 4 como o sal de acrílico de função ácido.

Tabela 11: Estudo do Nível de GMA na Emulsão

Exemplo 3:	Cor 5b	Cor 34	Cor 35
Nível de GMA	4%	12%	20%
Monômeros			
Estireno	33	33	33
BA	40	42	44
BMA	23	13	3
GMA	4	12	20
Sólidos	31,6%	31,8%	32,0%
Viscosidade (copo Ford No. 4)	50 s	---	--
Viscosidade Brookfield (cps)	---	1,070	33,950
Número ácido	69,0	59,5	44,9

[000175] Pode ser observado que na medida em que o nível de glicidil metacrilato era aumentado, o número ácido resultante diminuiu, indicando que o GMA consumiu parte dos grupos ácido no estabilizante no polímero

acrílico.

Exemplo 3: Corridas 36-42

[000176] Uma série de emulsões, mostrada na Tabela 12, foi preparada usando uma relação de monômero para acrílico de função ácido de 73/27, sólidos/sólidos. Esses sistemas foram preparados usando o processo delineado no Exemplo 3: Corrida 5b, usando o Exemplo 2: Corrida 10 como o sal de acrílico de função ácido. Esse acrílico contém funcionalidade hidroxila que pode teoricamente co-reagir com o IBMA durante a cura.

Tabela 12: Estudo do Nível de IBMA na Emulsão

Exemplo 3:	Cor 36	Cor 37	Cor 38	Cor 39	Cor 40	Cor 41	Cor 42
Nível de IBMA	0%	4%	5%	6%	7%	8%	12%
Monômeros							
Estireno	33	26	26	26	26	26	26
BA	40	45	46	46	46	47	48
BMA	23	21	19	18	17	15	10
GMA	4	4I	4	4	4	4	4
IBMA ¹	0	4	5	6	7	8	12
Sólidos %	31,4%	31,6%	30,9%	30,4%	30,4%	30,0%	29,8%
Viscosidade (copo Ford No. 4)	22 s	17 s	18 s	16 s	16 s	16 s	17 s
Número ácido	38,1	40,1	40,9	39,5	40,5	41,0	40,4

¹ N-isobutoximetil acrilamida.

[000177] Os látices da Tabela 12 foram testados sem modificações ou formulações adicionais, e os resultados estão mostrados na Tabela 13. Cada composição foi espalhada sobre alumínio Alcoa ALX com um peso do filme de 1,1-1,25 miligramas por centímetro quadrado, e curada por 10 segundos para alcançar uma temperatura de pico do metal de 215° C, em um forno de serpentina queimando gás.

Tabela 13: Continuidade da Extremidade para Bebida (Nível de IBMA)

Exemplo 3:	Cor 36	Cor 37	Cor 38	Cor 39	Cor 40	Cor 41	Cor 42
Nível de IBMA	0%	4%	5%	6%	7%	8%	12%
Continuidade da extremidade							
Inicial	3	1,5	1,1	1,0	0,4	0,9	0,7
Após retorta ¹	19	12	4,3	6,5	6,6	9,3	31

¹ 90 minutos a 121° C.

[000178] Os resultados da Tabela 13 indicam que o nível ótimo de

IBMA na composição de monômero em emulsão é em torno de 5 %, quando usado em conjunto com a funcionalidade hidroxila do estabilizante no polímero acrílico.

Exemplo 4: Corridas 1-2. Aplicações por Pulverização

[000179] A emulsão à base de água do Exemplo 3: Corrida 4 foi formulada com sucesso como um revestimento a ser aplicado por pulverização para a parte interna de latas de alumínio para cerveja/bebidas. O produto foi formulado com ou sem tensoativo adicional, como descrito na Tabela 14.

Tabela 14: Composições para Revestimento com Pulverização na Parte Interna para Bebidas

Exemplo 4:	Cor 1	Cor 2
Composição (partes)		
Exemplo 3: Corrida 4	62	65
Butanol	6	5
Butil Celosolve	3	0
Amil Álcool	1	0
Dowanol PNB ¹	0	5
TERGITOL 15-S-7 ²	0	1
Água deionizada	28	24
Sólidos na Formulação, %	20	21
Viscosidade, copo Ford No.4	20 s	30 s
VOC, kg/l – H ₂ O	0,358	0,358

¹ Disponível comercialmente da Dow Chemical.

² Tensoativo disponível comercialmente da Dow Chemical.

[000180] Essas formulações foram pulverizadas em condições de laboratório típicas com um peso de revestimento de 120 miligramas por lata (mg/lata) a 130 mg/lata para aplicação de revestimentos internos para bebidas, curadas de 188° C a 199° C (medição no domo da lata), durante 30 segundos, através de um transportador em forno a gás em configurações de aquecimento típicas para esta aplicação. As propriedades do filme mostradas na Tabela 15 foram as obtidas.

Tabela 15: Propriedades do Filme para Pulverização na Parte Interna

Exemplo 4:	Cor 1	Cor 2
Exposição de metal		
Inicial	2 mA	3 mA
Dano após queda	2 mA	7 mA
Resistência a MEK	< 2	< 2
Retorta com água ¹		
Névoa	nenhuma	nenhuma
Aderência	excelente	excelente
Extração global ²	0,25 ppm	3,8 ppm

¹ 90 minutos a 121° C.

² 2 horas a 65,5° C em etanol aquoso a 90 %.

[000181] Os filmes curados apresentaram excelentes propriedades de resistência e baixas extrações globais a despeito do fato de que suas resistências a solvente, conforme determinadas por esfregado de MEK, são baixas. O resultado de extração global mais elevado para o Exemplo 4: Corrida 2 foi determinado como sendo devido ao tensoativo presente.

Exemplo 4: Corridas 3-4. Aplicação por Pulverização

[000182] As emulsões a base de água do Exemplo 3: Corrida 4 e do Exemplo 3: Corrida 7 foram formuladas com sucesso como revestimentos para aplicação por pulverização para partes internas de latas de alumínio para cerveja/bebidas. As composições para revestimento estão mostradas na Tabela 16.

Tabela 16: Composições para Revestimento para Pulverização na Parte Interna

Exemplo 4:	Cor 3	Cor 4
Composição (partes)		
Exemplo 3: Corrida 4	62,8	0
Exemplo 3: Corrida 7	0	62,8
Água deionizada	22,1	22,1
Butanol	5,9	5,3
Butil Celosolve	2,9	2,9
Amil Álcool	1,3	1,3
Butanol secundário	0	0,5
Água deionizada	5,0	5,1
Dimetil etanolamina	como necessário	como necessário
Sólidos na Formulação, %	20,7%	20,4%
Viscosidade, copo Ford No.4	20 s	16 s

[000183] Essas formulações foram pulverizadas em condições de laboratório típicas com um peso de revestimento de 120 mg/lata (355 ml) a 130 mg/lata para aplicação de revestimentos internos para bebidas, curadas de 188° C a 199° C (medição no domo da lata), durante 30 segundos, através de um transportador em forno a gás em configurações de aquecimento típicas para esta aplicação. As propriedades do filme mostradas na Tabela 15 foram as obtidas, usando um revestimento epóxi-acrilato comercial como controle.

Tabela 17: Propriedades do Filme para Pulverização na Parte Interna

	Controle à base de água ¹	Exemplo 4: Cor3	Exemplo 4:Cor4
Peso do revestimento, mg/lata	124	123	121
Exposições de metal			
Inicial	0.9 mA	2,2 mA	0,5 mA
Após dano por queda	1.3 mA	2,9 mA	1,2 mA
Resistência a MEK	20-50	2-5	<1
Impacto no domo	10	10	10
Resistência a isopropanol	>100	>100	5-10
Retorta com água ²			
Névoa	7	10	10
Aderência	10	10	10
Teste c/ detergente Joy			
Névoa	7	10	10
Aderência	10	10	10
Extrações globais ³	<0.1 ppm ⁴	<0.1 ppm ⁴	<0.1 pp m ⁴

¹ Revestimento interno para latas de bebida disponível comercialmente da Valspar, código 10Q45AF.

² 90 minutos a 121° C.

³ 2 horas a 65,5° C em etanol aquoso a 90 %.

⁴ Abaixo do limite de detecção corrente.

[000184] Conforme pode ser visto na Tabela 17, os revestimentos da presente invenção se comparam favoravelmente ao revestimento epóxi-acrilato comercial, havendo um substancial benefício para a resistência em retorta.

Exemplo 5: Corrida 1. Revestimento de Espirais para Extremidades para Bebidas

[000185] Em um vaso com um agitador, 483,25 partes da emulsão do

Exemplo 3: Corrida 5 foram agitadas com 16,75 partes da cera SLIPAYD 404. A mistura foi agitada por 10 minutos para tornar a mesma uniforme. A mistura foi então filtrada. A mistura tinha cerca de 31 % de sólidos. A mistura foi aplicada com 1,1-1,25 mg/cm² em alumínio Alcoa ALX e cozida por 10 segundos (seg) para obter uma temperatura de pico do metal de 204° C, em um forno para espirais. Ela foi aplicada também com 1,1-1,25 mg/cm² em alumínio Alcoa ALX e cozida por 10 segundos para obter uma temperatura de pico do metal de 224° C em um forno para espirais. As propriedades do filme estão mostradas na Tabela 18.

Tabela 18: Propriedades de Filme para Extremidades para Bebidas

	Controle à base de água ¹				Exemplo 5: Cor 1			
Cozimento	10 s para obter 204° C		10 s para obter 224° C		10 s para obter 204° C		10 s para obter 224° C	
Resistência a MEK	23		35		4		4	
Formação de lasca ²	0,500		0,193		0,018		0,010	
Dowfax ³								
Névoa	4		9		4		9	
Aderência	10		10		10		10	
Pasteurização ⁴								
Névoa	6		9		5		10	
Aderência	10		10		10		10	
Retorta com água ⁵								
Névoa	6,5		10		5,5		10	
Aderência	10		10		10		10	
Continuidade na extremidade	inicial	após	inicial	após	inicial	após	inicial	após
Pasteurização ⁴	0,13	0,33	0,06	0,28	2,76	21,35	1,5	17,9
Retorta com água ⁵	0,016	2,22	0,06	0,52	4,16	22,9	1,4	17,55

¹ Revestimento para extremidade para bebida, disponível comercialmente da Valspar código 13Q80AG.

² Conduzida após pasteurização a 85° C. Medida em centímetros

³ 15 minutos a 100° C.

⁴ 30 minutos a 85° C.

⁵ 90 minutos a 121° C.

Exemplo 5: Corridas 2-4. Revestimentos para Extremidades para Bebidas
 [000186] Usando o processo do Exemplo 5: Corrida 1, as formulações mostradas na tabela 19 foram preparadas para investigar o efeito do nível de GMA nas continuidades nas extremidades. Cada fórmula foi aplicada com 1,1-1,25 mg/cm² em alumínio Alcoa ALX e cozida por 10 segundos para obter uma temperatura de pico do metal de 215° C, em um forno para espirais. As continuidades nas extremidades estão mostradas na Tabela 20.

Tabela 19: Efeito do Nível de GMA

Exemplo 5:	Cor 2	Cor 3	Cor 4
Exemplo 3:Cor 5	95,7	0	0
Exemplo 3:Cor 34	0	95,7	0
Exemplo 3:Cor 35	0	0	95,7
Fenólica ¹	2,3	2,3	2,3
SLIPAYD 404	1,5	1,5	1,5
Michem Lube 160 PFE ²	0,5	0,5	0,5
Água/Solvente ³	até 23 % de sólidos	até 23 % de sólidos	--
Água deionizada	--	--	até 23 % de sólidos

¹ Fenólica de fenol-formaldeído a 50 % em água, preparada reagindo 2,3 moles de formaldeído com 1 mol de fenol.

² Lubrificante disponível comercialmente da Michelman Inc.

³ Combinação 1:1 de água deionizada e isopropil álcool.

Tabela 20: Efeito do Nível de GMA no Desempenho de Extremidades para Bebida

Exemplo 5:	Cor 2	Cor 3	Cor 4
Nível de GMA	4%	12%	20%
Continuidade nas Extremidades			
Inicial	2	49	149
Após retorta ¹	21	193	304

¹ 90 minutos a 121° C.

[000187] Como pode ser visto pelos dados na Tabela 20, os níveis mais baixos de GMA parecem proporcionar melhor integridade ao filme nas extremidades fabricadas, em especial após uma retorta.

Exemplo 5: Corrida 5. Revestimento de Extremidade para Bebida

[000188] Usando o processo do Exemplo 5: Corrida 1, a formulação mostrada na Tabela 21 foi preparada. A fórmula foi aplicada com 1,1-1,25

mg/cm² em alumínio Alcoa ALX e cozida por 10 segundos para obter temperaturas de pico do metal de 215° C, em um forno para espirais. As propriedades de desempenho do filme e das extremidades estão mostradas na Tabela 22. Este material contém 4 % de GMA e 5 % de IBMA na mistura de monômeros da emulsão e uma composição acrílica com funcionalidade hidroxila.

Tabela 21: Formulação para Extremidades para Bebida

	Exemplo 5 Cor 5
Composição	
Exemplo 3, Cor 38	90,80
Dowanol PNP ¹	2,425
Dowanol DPNB ¹	2,425
Isooctil álcool	1,54
Michem Lube 160 PFE	0,57
Lanco Glidd 5118 ²	2,24
Sólidos (%)	27,5-29,5
Viscosidade (copo Ford No.4)	20 s - 30 s

¹ Disponível comercialmente da Dow Chemical

² Lubrificante disponível comercialmente da Lubrizol Corp.

Tabela 22: Desempenho do Filme de Formulação para Extremidades para Bebida

	Controle à base de água ¹				Exemplo 5 Corrida 5			
Cozimento	10 s para obter 204° C		10 s para obter 215° C		10 s para obter 204° C		10 s para obter 215° C	
Resistência a MEK	34		40		10		8	
Formação de lasca ⁴	0.178		0,094		0,074		0,038	
Dureza a lápis	3H-4H		3H		HB		HB	
COF	0.068		0,076		0,068		0,075	
Pasteurização ²								
Névoa	10		10		9		10	
Aderência	10		10		10		10	
Retorta com água ³								
Névoa	9		10		8		9	
Aderência	10		10		10		10	
Continuidade da extremidade	Inicial	Após	Inicial	Após	Inicial	Após	Inicial	Após
Pasteurização ²	0,0	0,1	1,1	17,6	0,5	0,7	0,5	4,3
Retorta com água ³	0,05	0,15	1,4	11,2	0,15	0,35	0,78	10,5

¹ Revestimento para extremidade para bebida disponível comercialmente da Valspar, código 13Q80AG.

² 30 minutos a 85° C.

³ 90 minutos a 121° C.

⁴ Conduzida após 45 minutos de pasteurização a 85° C. Medida em centímetros.

[000189] Os resultados da Tabela 22 mostram que, a formulação para extremidade para bebida da presente invenção pode produzir um desempenho similar a um revestimento aquoso para extremidade para bebida, à base de epóxi comercial, mesmo com uma resistência a solvente mais baixa, conforme medido por MEK em duas esfregadas. Há também um benefício adicionado de uma melhor resistência à formação de lasca.

Exemplo 6: Látex com Estabilizante de Polímero

[000190] O Exemplo 6 é projetado para ilustrar o uso de um sal de polímero de função ácido diferente como estabilizante para uma emulsão da presente invenção.

Estágio A

[000191] Um frasco de 2 litros foi equipado com um agitador, uma coluna de recheio, tubo Dean Stark, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Ao frasco, 700,1 partes de dipropileno glicol e 700,1 partes de ácido isoftálico foram adicionadas. Sob um colchão de nitrogênio, o conteúdo foi aquecido a 125° C. A 125° C, 1,05 partes de FASCAT 4201 foram adicionadas. A temperatura foi aumentada para remover a água. A 210° C, a água começou a ser recolhida. Após um número ácido de 5,2 ser obtido, 37 partes de xileno foram adicionadas para auxiliar na remoção da água. Um número ácido de 0,9 foi obtido e uma parte do produto foi usada no Estágio B.

Estágio B

[000192] O material do Estágio A (599,8 partes) foi colocado em um frasco de 2 litros. A temperatura foi ajustada para 112° C e 82 partes de anidrido trimetílico foram adicionadas. O material foi aquecido a 232° C e a água removida. Após um número ácido de 48,4 ter sido obtido uma parte do material foi usado no Estágio C.

Estágio C

[000193] O material do Estágio B (198,8 partes) foi adicionado a um

frasco de 2 litros, sendo adicionadas 40 partes de DOWANOL PNP. O material foi ajustado para 74° C e uma lenta adição de água deionizada (200 partes) foi iniciada. Após cerca de 30 partes de água terem sido adicionadas, 7,6 partes de dimetil etanolamina foram introduzidas. Quando cerca de 150 partes de água se achavam introduzidas, o aquecimento foi interrompido (a temperatura era de 80° C) e 2,4 partes de dimetil etanolamina foram adicionadas. Após toda a carga de água deionizada estar completa, a viscosidade se apresentava visualmente elevada e 200 partes adicionais de água deionizada foram adicionadas. O material foi deixado resfriar lentamente enquanto dimetil etanolamina adicional era adicionada em incrementos, para aumentar o pH para 6,6. O produto resultante possuía 29,7 % de sólidos, com um número ácido de 53,9.

Estágio D

[000194] Um frasco de 500 ml foi equipado com um agitador, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Ao frasco foram adicionadas 93,2 partes do material do Estágio C e 179 partes de água deionizada. Enquanto o conteúdo do frasco estava sendo aquecido para 50° C, a 240 RPM, 2 gotas de HAMP-OL 4,5 % de Ferro e 1,11 partes de ácido eritórbito foram adicionadas. Em um vaso separado, 5,6 partes de IBMA, 4,5 partes de GMA e 1,11 partes de TRIGONOX A-W70 foram pré-misturadas. Uma vez estando o frasco a 52° C, 10 % da pré-mistura foram adicionados e assim mantido por cinco minutos. Após os cinco minutos, o controle da temperatura foi ajustado para 50° C e o restante da pré-mistura adicionada ao longo de uma hora. Quando a adição se achava completa, 15,0 partes de água deionizada foram usadas para lavar a pré-mistura residual para dentro do frasco. A batelada foi então mantida por duas horas nessa temperatura, sendo em seguida resfriada. Isto produziu uma emulsão com 34,0 % de sólidos, número ácido de 14,5, pH 5,45 e uma viscosidade de 11,5 s (copo Ford No. 4).

Estágio E

[000195] A 50 partes da emulsão do Estágio D, 3,125 partes de uma combinação 50/50 de etileno glicol e butil celosolve foram adicionadas. Esse material foi aplicado a painéis de alumínio tratados com cromo e cozidos por 10 segundos para alcançar uma temperatura de pico do metal de 217° C. Os resultados do teste para extremidade para bebida deste exemplo versus uma fórmula de controle comercial estão mostrados na Tabela 23.

Tabela 23:

	Controle à base de água ¹	Exemplo 6
Resistência a MEK	22	11
Formação de lasca ⁴	0,102	0,013
Pasteurização ²		
Névoa	10	9.5
Aderência	10	10
Retorta com água ³		
Névoa	10	10
Aderência	10	10
Continuidade da extremidade		
Inicial	1,35	0,25
Pasteurização ²	2,38	1,35

¹ Revestimento para extremidade para bebida disponível comercialmente da Valspar, código 13Q80AG.

² 30 minutos a 85° C.

³ 90 minutos a 121° C.

⁴ Conduzida após 45 minutos de pasteurização a 85° C. Medida em centímetros.

Exemplo 7: Emulsão para Pulverização Interna

[000196] Um frasco de 3 litros foi equipado com agitador, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Ao frasco foram adicionadas 392,2 partes de Acrílico de Função Ácido do Exemplo 1: Corrida 4, 86,4 partes de água deionizada, 34,6 partes de DMEA, e 1120,8 partes de água deionizada. O conteúdo do frasco foi aquecido a 70° C. Em um vaso separado, uma pré-mistura de 215,8 partes de estireno, 302,7 partes de butilacrilato, e 42,0 partes de glicidil metacrilato, foi preparada. Uma vez estando o frasco a 70° C, 5,5 partes de benzoína e 27,8 partes de água deionizada foram adicionadas, seguido por 10 % da pré-mistura. O frasco foi aquecido ainda mais para 79° C e quando essa temperatura foi alcançada, 5,5 partes de peróxido de hidrogênio a 35 % e 27,8 partes de água

deionizada foram adicionadas e assim mantido por cinco minutos. O frasco foi agitado a 210 RPM. Após cinco minutos o controle da temperatura foi ajustado para 81° C e o restante da pré-mistura foi adicionada, ao longo de uma hora. Quando a adição se achava completa, 55,9 partes de água deionizada foram usadas para lavar a pré-mistura residual para dentro do frasco. A batelada foi mantida assim por dez minutos e em seguida 0,96 partes de benzoína, 55,9 partes de água deionizada, e 0,95 partes de peróxido de hidrogênio a 35 % foram adicionadas. A batelada foi mantida assim por 45 minutos e em seguida 0,31 partes de benzoína e 0,31 partes de peróxido de hidrogênio a 35 % foram adicionadas. Após duas horas a batelada foi resfriada para 45° C. Uma vez a 45° C, 0,46 partes de HAMP-OL 4,5 % de Ferro, 2,98 partes de TRIGONOX A-W70, e uma pré-mistura de 2,1 partes de ácido eritórbito, 0,91 partes de DMEA, e 18,0 partes de água deionizada, foram adicionadas. A batelada foi mantida a 45° C por uma hora. O material foi então resfriado para produzir uma emulsão com 31,6 % de sólidos, número ácido 67,7, pH 7,04 e uma viscosidade de 84 segundos (copo Ford No. 4).

Exemplo 8: Aplicação por Pulverização

[000197] A emulsão à base de água do Exemplo 7 foi formulada com sucesso como um revestimento aplicado por pulverização para o interior de latas de alumínio para cerveja/bebidas. O produto foi formulado como descrito na Tabela 24.

Tabela 24	
Composição para Revestir por Pulverização a Parte Interna para Bebidas	
Composição (partes)	Exemplo 8
Material do Exemplo 7	62,8
Água deionizada	25,3
Butil celosolve	5,1
Amil álcool	3,1
Butanol	0,7
Água deionizada	3,0
Água deionizada adicional para 18 % de sólidos	
Sólidos na formulação, %	18,5%
Viscosidade, copo Ford No.4	46 Segundos

[000198] Esta formulação foi pulverizada em condições típicas de laboratório com um peso de revestimento de 120 mg/lata a 130 mg/lata, para aplicação de revestimentos internos, para bebidas, e curado de 188° C a 199° C (medido no domo da lata) por 30 segundos, por meio de um transportador em forno a gás, em configurações de calor típicas para esta aplicação. As propriedades do filme que foram obtidas estão mostradas na Tabela 25.

Tabela 25		
Propriedades do Filme para Pulverização da Parte Interna		
	Controle à base de água ¹	Exemplo 8
Exposição de metal		
Inicial	2 mA	1 mA
Após dano por queda	2 mA	5 mA
Retorta com água ²		
Névoa	Nenhuma	Nenhuma
Aderência	Excelente	Excelente

¹ Revestimento interno para lata de bebida disponível comercialmente da valspar, código 10Q45AF.

² 90 minutos a 121° C.

[000199] Como pode ser visto da Tabela 25, os revestimentos da presente invenção se comparam favoravelmente ao revestimento epóxi-acrilato comercial.

Exemplo 9: Látex com estabilizante Poliéster-Poliéter

[000200] O Exemplo 9 ilustra o uso de um sal de polímero de função ácido diferente como estabilizante para uma emulsão da presente invenção.

Estágio A

[000201] Um frasco foi equipado com agitador, coluna de recheio, tubo Dean Stark, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Ao frasco, 809,8 partes de ácido sebácico e 1283,0 partes de CHDM-90 (90 % de 1,4-ciclohexano dimetanol em água) foram adicionadas. Sob colchão de nitrogênio, o conteúdo foi aquecido para destilar a água do CHDM-90. Enquanto o conteúdo era aquecido para 165° C, 1,96 partes de FASCAT 4100 foram adicionadas. A temperatura foi aumentada

para 220° C para remover a água. Uma amostra da batelada foi testada e achada como possuindo um número ácido de 0,5. O restante da batelada foi pesada e, a 1711,7 partes desse material, foram adicionadas 1040,2 partes de ácido para-hidróxi benzóico. A batelada foi aquecida para 230° C para remover a água. Para auxiliar na remoção da água, foi adicionado xileno, em incrementos. Após dois dias da remoção da água, 1,04 partes de FASCAT 4100 foram adicionadas para auxiliar na reação. A reação foi mantida por mais 5 horas e em seguida considerada completa. Uma parte do produto foi usada no Estágio B.

Estágio B

[000202] O material do Estágio A (1915,2 partes) foi colocado em um frasco juntamente com 823,8 partes de ERISYS GE-22 (ciclohexanodimetanol diglicidil éter), 84,8 partes de metil isobutil cetona, e 2,63 partes de Catalisador 1201 (iodeto de etiltrifenil fosfônio). A temperatura foi ajustada em 170° C e o conteúdo aquecido. Após três horas nessa temperatura, o valor epóxi do material era 0,003. A batelada foi ajustada para possuir 2684,2 partes desse material, no frasco. Adicionadas ao frasco foram então 145,0 partes de metil isobutil cetona e 294,7 partes de anidrido succínico. A temperatura foi mantida a 120-135° C por duas horas. Após essa espera de duas horas, 124,8 partes de água deionizada e uma pré-mistura de 214,2 partes de DMEA com 265,8 partes de água deionizada foram adicionadas. Em seguida 6325,8 partes de água deionizada foram ainda adicionadas. O material foi resfriado, resultando em um produto com 26,4 % de sólidos, um número ácido 71,9, um pH 7,7, e uma viscosidade Ford com copo Número 4 de 15 segundos. Esse material foi usado no Estágio C.

Estágio C

[000203] Um frasco de 5 litros foi equipado com agitador, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Ao frasco foram adicionadas 1183,4 partes do material do Estágio B e 779,6

partes de água deionizada. Uma pré-mistura de 7,25 partes de ácido eritórico, 6,5 partes de DMEA e 76,7 partes de água deionizada foi preparada. Essa pré-mistura inicial, e 0,18 partes de HAMP-OL 4,5 % de Ferro, foi adicionada ao frasco. O conteúdo do frasco foi aquecido a 30° C. Em um vaso separado, uma pré-mistura de monômeros com 249,0 partes de estireno, 113,8 de BA, 106,7 partes de BMA, 177,8 partes de Hidroxi Etil Metacrilato (HEMA), 35,6 partes de IBMA e 28,5 partes de GMA, foi preparada. Uma terceira pré-mistura com 7,25 partes de TRIGONOX A-A70 e 82,2 partes de água deionizada foi produzida. Uma vez estando todas as pré-misturas preparadas e o frasco a 30° C, o agitador foi ajustado para 240 RPM e todas as pré-misturas de monômeros adicionadas. O vaso da pré-mistura de monômeros foi lavado com 81,6 partes de água deionizada, a qual foi também adicionada ao frasco. O conteúdo do frasco foi agitado por 10 minutos, após os quais 10 % da terceira pré-mistura foram adicionados no decorrer de um minuto. Uma vez introduzidos os 10 % da terceira pré-mistura, a temperatura foi aumentada para 37° C e a batelada mantida assim por cinco minutos. Após os cinco minutos, a quantidade restante da terceira pré-mistura foi adicionada ao longo de 45 minutos. A temperatura foi deixada aumentar sem aplicação externa de calor. Durante a adição a temperatura máxima era de 57° C. Após a adição estar completa, a temperatura era de 51° C. O controle de temperatura foi ajustado para 52° C. A terceira pré-mistura foi lavada com 108,4 partes de água deionizada a qual foi adicionada à batelada. A batelada foi mantida assim por uma hora e meia e em seguida resfriada. Isto produziu uma emulsão com 33,1 % de sólidos, número ácido 27,1, pH 7,9 e uma viscosidade de 12 s (copo Ford No.4).

Estágio D

[000204] A 1473,75 partes da emulsão do Estágio C, 26,25 partes de DMEOA foram adicionadas para aumentar o pH para 8,6. Usando 1330,18 partes desse material com o pH aumentado, 89,51 partes de etileno glicol,

16,65 partes de éster dibásico, 16,67 partes de DOWANOL PM, 5,17 partes de xileno, 17,5 partes de uma solução a 50 % de sólidos de uma fenólica fenol-foamaldeído, e 24,57 partes de MICHEM 160PFE, foram adicionadas. Esta formulação foi determinada como contendo 30,1 % de sólidos, viscosidade Ford com copo No.4 de 12 segundos e 1,05 kg/l.

[000205] A composição do Estágio D foi aplicada a painéis de alumínio sem cromo e cozida por 10 segundos para alcançar uma temperatura de pico do metal de 215° C. Um segundo conjunto foi cozido por 10 segundos para alcançar uma temperatura de pico do metal de 227° C. Os resultados dos testes para extremidade para bebida deste exemplo versus fórmulas de controle à base de água e à base de solvente estão mostrados nas Tabelas 26 e 27.

Tabela 26						
Teste Comparativo do Exemplo 9 Estágio D Curado a 215° C						
	Controle à base de água ¹		Controle à base de solvente ²		Exemplo 9 Estágio D	
MEK	44		34		38	
Formação de lasca ³	0,0457		0,0457		0,000	
COF	0,061		0,066		0,063	
Pasteurização ⁴						
Névoa	10		10		8 a 96	
Aderência	10		10		10	
Retorta com água ⁵						
Névoa	10		10		4 a 10°	
Aderência	10		10			
Continuidade da extremidade	Inicial	Após	Inicial	Após	Inicial	Após
Pasteurização	0,08	0,12	0,0	0,30	0,0	0,5
Retorta com água	0,10	0,4	0,02	0,72	0,27	1,2

¹ Revestimento para extremidade para bebida comercialmente disponível da Valspar, código 13Q80AG.

² Revestimento para extremidade para bebida comercialmente disponível da Valspar, código 92X205S.

³ Conduzido após 45 minutos de pasteurização a 85° C. Medido em centímetros.

⁴ 30 minutos a 85° C.

⁵ 90 minutos a 121° C.

⁶ Vista névoa inicial que melhora dentro de 5 minutos.

Tabela 27						
Teste Comparativo do Exemplo 9 Estágio D Curado a 227° C						
	Controle à base de água ¹		Controle à base de solvente ²		Exemplo 9 Estágio D	
MEK	52		37		40	
Formação de lasca ³	0,0559		0,0356		0,000	
COF	0,059		0,065		0,063	
Pasteurização ⁴						
Névoa	10		10		8 to 106	
Aderência	10		10		10	
Retorta com água ⁵						
Névoa	10		10		6 to 10"	
Aderência	10		10			
Continuidade da extremidade	Inicial	Após	Inicial	Após	Inicial	Após
Pasteurização	0,0	0,48	0,07	0,23	0,1	0,8
Retorta com água	0,05	0,4	0,25	1,5	0,35	0,8

¹ Revestimento para extremidade para bebida comercialmente disponível da Valspar, código 13Q80AG.

² Revestimento para extremidade para bebida comercialmente disponível da Valspar, código 92X205S.

³ Conduzido após 45 minutos de pasteurização a 85° C. Medido em centímetros.

⁴ 30 minutos a 85° C.

⁵ 90 minutos a 121° C.

⁶ Vista névoa inicial que melhora dentro de 5 minutos.

Exemplo 10

[000206] O Exemplo 10 ilustra o uso de um sal de polímero de função ácido diferente como estabilizante para uma emulsão da presente invenção.

Estágio 1

[000207] Cerca de 1055 partes de BPA são colocadas em um frasco junto com cerca de 1684 partes de resina epóxi líquida (EPON 828), 85 partes de metil isobutil cetona, e 2 a 3 partes de Catalisador 1201. A temperatura é

estabelecida em 160° C e o conteúdo é então aquecido por cerca de três horas para obter um valor epóxi do material de cerca de 0,003. A batelada é então ajustada para possuir 2684,2 partes desse material no frasco. São adicionadas ao frasco 145,0 partes de metil isobutil cetona e 294,7 partes de anidrido succínico. A temperatura é mantida a 120-135° C por duas horas. Após a espera de duas horas, 124,8 partes de água deionizada e uma pré-mistura de 214,2 partes de DMEA com 265,8 partes de água deionizada são adicionadas. Em seguida, 6325,8 partes de água deionizada são adicionadas. O material é resfriado, devendo resultar em um produto com valores alvo de 26 % a 27 % de sólidos, número ácido cerca de 72, pH cerca de 7 a 9, e uma viscosidade Ford com copo No.4 de 15 segundos. Esse material é usado no Estágio 2.

Estágio 2

[000208] Um frasco de 5 litros é equipado com agitador, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e colchão de nitrogênio. Ao frasco são adicionadas cerca de 1183 partes do material do Estágio 1 e 780 partes de água deionizada. Uma pré-mistura de 7,25 partes de ácido eritórbico, 6,5 partes de DMEA e 77 partes de água deionizada, é preparada. Essa pré-mistura inicial e 0,18 partes de HAMP-OL 45 % de Ferro, são adicionadas ao frasco. O conteúdo do frasco é aquecido a 30° C. Em um vaso separado, uma pré-mistura de monômeros com 249 partes de estireno, 114 partes de BA, 107 partes de BMA, 178 partes de HEMA, 36 partes de IBMA, e 28 partes de GMA, é preparada. Uma terceira pré-mistura com 7,25 partes de TRIGONOX A-W70 e 82,2 partes de água ionizada, é produzida. Uma vez estando todas as pré-misturas preparadas, e o frasco estando a 30° C, o agitador é ajustado para 240 RPM e toda a pré-mistura de monômeros é adicionada. O vaso da pré-mistura de monômeros é lavado com 82 partes de água deionizada, que são adicionadas também ao frasco. O conteúdo do frasco é agitado por 10 minutos, após o que 10 % da terceira pré-mistura são adicionados dentro de um minuto. Uma vez os 10 % estando adicionados, a temperatura é

aumentada para 37° C. A batelada é mantida assim por cinco minutos. Após os cinco minutos, a quantidade restante da terceira pré-mistura é adicionada ao longo de 45 minutos. A temperatura é deixada aumentar sem aplicação de calor externo. Durante a adição a temperatura máxima é de 57° C. Após a adição estar completa, a temperatura é ajustada para 52° C. A terceira pré-mistura é lavada com 109 partes de água deionizada e adicionada à batelada. A batelada é mantida por 1,5 hora e resfriada. Este processo deverá produzir uma emulsão com um alvo de cerca de 33 % de sólidos, número ácido 27, pH 8, e uma viscosidade de 12 segundos (copo Ford No.4).

Estágio 3

[000209] A 1474 partes da emulsão do Estágio 2, 26,25 partes de DMEOA são adicionadas para aumentar o pH para 8,6. Usando 1330,18 partes desse material com o pH aumentado, 89,51 partes de etileno glicol, 16,65 partes de éster dibásico, 16,67 partes de Dowanol PM, 5,17 partes de xileno, 17,5 partes de uma solução a 50 % de sólidos de uma fenólica fenol-formaldeído, e 24,56 partes de Michem 160 PFE, são adicionadas. Esta formulação deverá produzir uma composição possuindo cerca de 30 % de sólidos.

[000210] A composição do Estágio 3 poderá ser aplicada a painéis de alumínio sem-cromo e cozida por 10 segundos, para alcançar uma temperatura de pico do metal de 217° C.

[000211] A divulgação completa das patentes, dos documentos das patentes e das publicações aqui citadas, são incorporadas aqui por referência, nas suas totalidades, como se cada uma fosse incorporada individualmente. Diversas modificações e alterações nesta invenção tornar-se-ão evidentes para aqueles com especialização nesta tecnologia sem que haja um desvio do escopo e do espírito desta invenção. Deve ficar entendido que esta invenção não pretende estar indevidamente limitada pelas formas de realização e exemplos ilustrativos estabelecidos aqui, sendo esses exemplos e formas de realização apresentados apenas como forma de exemplo, com o escopo da invenção pretendendo estar

limitado somente pelas reivindicações aqui estabelecidas, como a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparar uma lata de alumínio para bebida, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

recepcionar uma composição de revestimento que inclui um polímero de látex polimerizado em emulsão que compreende um produto de reação de um componente de monômero etilenicamente insaturado polimerizado na presença de uma dispersão aquosa de um sal de um polímero acrílico de função ácido ou anidrido e uma amina, em que o componente de monômero etilenicamente insaturado inclui 0,1 % em peso a 30 % em peso de um monômero contendo grupo oxirano, em que o sal do polímero de função ácido ou anidrido está presente em uma quantidade de pelo menos 5% em peso a não mais do que 95% em peso, com base no peso total do componente de monômero etilenicamente insaturado e do sal do polímero acrílico de função ácido ou anidrido, e em que a composição de revestimento é preparada sem o uso de compostos policloreto de vinila, bisfenol A ou compostos glicidil éter aromáticos; e

aplicar por pulverização a composição de revestimento em uma superfície interna de uma lata de alumínio para bebida incluindo uma parte de corpo e uma parte de extremidade.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero acrílico de função ácido ou anidrido compreende um polímero acrílico de função ácido ou anidrido polimerizado em solução orgânica.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente curar a composição de revestimento para formar um revestimento curado.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o revestimento curado exibe uma exposição de metal menor do que 2mA em média quando a lata é preenchida com 1 % de NaCl em água

deionizada e testada com relação ao método teste de exposição inicial do metal aqui revelado.

5. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o revestimento curado exibe uma exposição de metal de menos do que 1mA em média quando a lata é preenchida com 1 % de NaCl em água deionizada e testada com relação ao método teste de exposição inicial do metal aqui revelado.

6. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o revestimento curado exibe um resultado de extração global menor do que 50 ppm.

7. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o revestimento curado exibe um resultado de extração global menor do que 10 ppm.

8. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o revestimento curado não exibe nenhuma falha de aderência após retorta em água deionizada por 90 minutos em um aquecimento a 121° C e uma pressão correspondente.

9. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o monômero contendo grupo oxirano está presente uma quantidade de 0,1% em peso a 30% em peso com base no peso do componente de monômero etilenicamente insaturado.

10. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o monômero contendo grupo oxirano está presente uma quantidade maior do que 5% em peso a 30% em peso, com base no peso do componente de monômero etilenicamente insaturado.

11. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o monômero contendo grupo oxirano compreende glicidil metacrilato.

12. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2,

caracterizado pelo fato de que o componente de monômero etilenicamente insaturado inclui um composto vinil aromático.

13. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o componente de monômero etilenicamente insaturado compreende um componente vinil aromático que é pelo menos 20% em peso do componente de monômero etilenicamente insaturado, e em que o componente vinil aromático compreende um ou mais compostos aromáticos.

14. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o composto vinil aromático é estireno.

15. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o componente de monômero etilenicamente insaturado inclui pelo menos 20% em peso de estireno.

16. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o componente de monômero etilenicamente insaturado inclui butil acrilato.

17. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o componente de monômero etilenicamente insaturado inclui etil acrilato.

18. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o componente de monômero etilenicamente insaturado inclui etil acrilato, estireno e glicidil metacrilato.

19. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o componente de monômero etilenicamente insaturado inclui butil acrilato, estireno e glicidil metacrilato.

20. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a composição de revestimento inclui um reticulador.

21. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o reticulador compreende um reticulador

fenoplástico.

22. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o polímero de látex polimerizado em emulsão é substancialmente livre de compostos glicidil éter aromáticos ligados.

23. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que pelo menos 25% em peso do componente de monômero etilenicamente insaturado é usado no preparo do polímero de látex, com base no peso total do componente de monômero etilenicamente insaturado e sal do polímero acrílico de função ácido ou anidrido.

24. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que pelo menos 50% em peso do componente de monômero etilenicamente insaturado é usado no preparo do polímero de látex, baseado no peso total do componente de monômero etilenicamente insaturado e sal do polímero acrílico de função ácido ou anidrido.

25. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o polímero acrílico de função ácido ou anidrido possui um número ácido de pelo menos 40.

26. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o polímero acrílico de função ácido ou anidrido possui um número ácido de pelo menos 100.

27. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o polímero acrílico de função ácido ou anidrido compreende mais do que 15% em peso de monômeros de função ácido ou anidrido, com base no peso de monômero insaturado polimerizável usado para gerar o polímero acrílico de função ácido ou anidrido.

28. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o polímero acrílico de função ácido ou anidrido compreende mais do que 30% em peso de monômeros de função ácido ou anidrido, com base no peso de monômero insaturado polimerizável usado

para gerar o polímero acrílico de função ácido ou anidrido.

29. Método de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que os monômeros insaturados polimerizáveis usados para gerar o polímero acrílico de função ácido ou anidrido incluem ácido metacrílico e não incluem ácido acrílico.

30. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a amina compreende uma amina terciária.

31. Método de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelo fato de que amina terciária compreende dimetiletanol amina.

32. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente preencher a lata para bebida revestida com um produto de bebida.