



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

(21) **PI 0614747-0 A2**

(22) Data de Depósito: 09/08/2006  
(43) Data da Publicação: 04/12/2012  
(RPI 2187)



(51) *Int.Cl.:*  
**B32B 27/36**

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO PARA ACONDICIONAMENTO ENDURECÍVEL, MÉTODO PARA REVESTIR UM SUBSTRATO METÁLICO COM UM SISTEMA PARA ACONDICIONAMENTO ENDURECÍVEL, E, RECIPIENTE METÁLICO PARA GÊNEROS ALIMENTÍCIOS

**(30) Prioridade Unionista:** 11/08/2005 US 60/707494

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

**(72) Inventor(es):** ANTHONY VIOLLEAU, GREG PAULSON, JAMES ROBINSON, PAUL COOKE, PETER MAYR, RONALD L. GOODWIN, TREVOR FIELDING

**(74) Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2006031099 de 09/08/2006

**(87) Publicação Internacional:** WO 2007/021780de 22/02/2007

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO PARA ACONDICIONAMENTO ENDURECÍVEL, MÉTODO PARA REVESTIR UM SUBSTRATO METÁLICO COM UM SISTEMA PARA ACONDICIONAMENTO ENDURECÍVEL, E, RECIPIENTE METÁLICO PARA GÊNEROS ALIMENTÍCIOS. São descritas composições de revestimentos livres de Bisfenol A (BPA), Bisfenol F, Bisfenol A-diglicidil-éter (BADGE), e Bisfenol F-diglicidil-éter (BFDGE) para substratos metálicos incluindo uma composição de sub-revestimento contendo um (co) polímero de poliéster, e um reticulador de sub-revestimento; e uma composição de sobre-revestimento contendo um (co) polímero de poli(cloreto de vinila) dispersado em um líquido veículo substancialmente não-aquoso, e um reticulador de sobre-revestimento, e um (co) polímero (met)acrílico funcional. Também é proporcionado um método de revestir um substrato metálico usando o sistema de revestimento livre de BPA, BPF, BADGE e BFDGE para produzir um revestimento protetor endurecido útil na fabricação de recipientes metálicos de armazenagem. O substrato revestido é particularmente útil na fabricação de recipientes de armazenagem de gêneros alimentícios de multi-partes com fechos de extremidade "fáceis-de-abrir".

“COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO PARA ACONDICIONAMENTO ENDURECÍVEL, MÉTODO PARA REVESTIR UM SUBSTRATO METÁLICO COM UM SISTEMA PARA ACONDICIONAMENTO ENDURECÍVEL, E, RECIPIENTE METÁLICO PARA GÊNEROS ALIMENTÍCIOS”

REFERÊNCIA CRUZADA AO(S) PEDIDO(S) RELACIONADO(S)

Este pedido reivindica o benefício do Pedido Provisório de No. 60/707.494 depositado aos 11 de agosto de 2005 de Mayr, et al., e intitulado “Bisphenol A and Aromatic Glycidyl Ether-Free Coatings”, que é aqui incorporado em sua totalidade como referência.

CAMPO TÉCNICO

A invenção refere-se às composições de revestimento protetor e aos métodos para revestir substratos metálicos úteis na fabricação, por exemplo, de recipientes para acondicionamento. A invenção também se refere aos recipientes para acondicionamento de gêneros alimentícios, particularmente aos recipientes de multi-partes com fechos de extremidade “fáceis-de-abrir”, possuindo uma superfície interna revestida com tais revestimentos protetores.

FUNDAMENTOS

Revestimentos protetores são aplicados no interior de recipientes metálicos (por exemplo latas) de bebida e de alimento para prevenir que o conteúdo entre em contato com as superfícies metálicas dos recipientes. O contato do conteúdo do recipiente com a superfície metálica interna, especialmente onde produtos ácidos tais como bebidas não-alcoólicas e suco de tomate estão envolvidos, pode acarretar corrosão do recipiente metálico e resultar em contaminação e deterioração do conteúdo. Revestimentos protetores também são aplicados no interior de recipientes de bebida e de alimento para prevenir corrosão no espaço confinante do recipiente entre a linha de enchimento do produto alimentício e a tampa do

recipiente, que é particularmente problemático com produtos alimentícios de conteúdo salino elevado.

Interiores de recipientes metálicos são tipicamente revestidos com um filme termorrígido fino para proteger a superfície metálica interna de seus conteúdos. Várias composições de (co)polímero e suas misturas, incluindo (co)polímeros de poli(cloreto de vinila); (co)polímeros (met)acrílicos vinil-funcionais; (co)polímeros de polibutadieno; (co)polímeros de fenol-formaldeído; (co)polímeros epóxi-funcionais; resinas alquídidas / plástico aminadas e materiais oleorresinosos; têm sido usadas como revestimentos internos protetores de lata. Estas composições de (co)polímero curáveis por calor são normalmente aplicadas como soluções ou dispersões em solventes orgânicos voláteis.

As composições de revestimento protetor curáveis por calor geralmente devem exibir flexibilidade e adesão suficientes para manter a integridade do filme durante a fabricação do revestimento. Flexibilidade e adesão de revestimento suficientes também são necessárias para a composição de revestimento suportar as condições de processamento às quais o recipiente é submetido durante o acondicionamento do produto. Outras características de desempenho desejadas dos revestimento curados incluem proteção contra corrosão e suficiente resistência química, à abrasão e ao mar. Os revestimentos usados no interior dos recipientes metálicos de alimento preferivelmente também atendem aos critérios regulatórios governamentais. Para contato de alimento, os (co)polímeros e materiais usados nestes revestimentos são tipicamente derivados de componentes aceitáveis pela U.S. Food and Drug Administration (FDA) como publicado em Title 21 do Code of Federal Regulations, § 175.300.

Sistemas de revestimento de multi-revestimentos têm sido recentemente usados para revestir o interior de recipientes de bebida e de alimento, nos quais o sobre-revestimento ou a laca contém uma resina

epoxídica reticulada com uma resina fenólica. Tais “lacas Douradas” baseadas em epóxido tipicamente exibem adesão boa e são adequadas para armazenagem de bebidas e gêneros alimentícios. Contudo, há uma percepção de que alguns revestimentos baseados em epóxido, contendo compostos

5 móveis de Bisfenol A (BPA), Bisfenol F (BPF), e de glicidil-éter aromático, são menos aceitáveis para armazenagem de gêneros alimentícios.

Correntemente, os grupos de indústria de acondicionamento de alimentos e de consumidores estão procurando artigos metálicos de acondicionamento revestidos preparados a partir de composições de

10 revestimento livres de compostos móveis de BPA, BPF, e de glicidil-éter aromático e exibindo excelentes resistência química e à corrosão, adesão e flexibilidade aceitáveis durante a fabricação do revestimento. A técnica continua a procurar uma composição de revestimento ideal para uso como um revestimento protetor para recipientes metálicos de gêneros alimentícios.

#### 15 SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção é direcionada às composições de revestimento protetor endurecíveis livres de BPA, BPF, BADGE e BFDGE para revestir substratos metálicos. A presente invenção também se refere às composições de revestimento protetor substancialmente livres de compostos

20 móveis de BPA, BPF e glicidil-éter aromático [por exemplo Bisfenol A-diglicidil-éter (BADGE), Bisfenol F-diglicidil-éter (BFDGE) e opcionalmente, Novolac-diglicidil-éter (NOGE)].

A presente invenção também é direcionada aos métodos úteis na aplicação de revestimentos protetores no revestimento interno de

25 recipientes metálicos adequados para contato com gêneros alimentícios. Por exemplo, uma composição de revestimento curada exemplar da presente invenção denota propriedades químicas e físicas adequadas para uso como um sistema de revestimento protetor sobre o interior de recipientes metálicos usados no acondicionamento de alimentos e bebidas. A presente invenção é

adicionalmente direcionada a um recipiente metálico de armazenagem para gêneros alimentícios no qual composição de revestimento protetor de multi-revestimentos livre de BPA, BPF, BADGE e BFDGE é aplicada em uma superfície interna do recipiente.

5 Um aspecto da presente invenção proporciona uma composição de revestimento para acondicionamento endurecível compreendendo uma composição de sub-revestimento contendo um (co)polímero de poliéster e um reticulador de sub-revestimento; e uma  
10 composição de sobre-revestimento contendo um (co)polímero de poli(cloreto de vinila) dispersado em um líquido veículo de sobre-revestimento substancialmente não-aquoso, um reticulador de sobre-revestimento, e um (co)polímero (met)acrílico funcional; no qual a composição de revestimento para acondicionamento está substancialmente livre de BPA, BPF, BADGE e BFDGE móveis. Em uma modalidade presentemente preferida, a composição  
15 de sobre-revestimento está completamente livre de BPA, BPF, BADGE e BFDGE.

Em certas modalidades presentemente preferidas, o reticulador de sub-revestimento e/ou o reticulador de sobre-revestimento contêm dois ou mais grupos funcionais selecionados de hidroxila, amino, vinila e isocianato  
20 bloqueado. Em modalidades adicionais presentemente preferidas, o (co)polímero (met)acrílico funcional contém um ou mais grupos funcionais selecionados de hidroxila, carboxila, e oxirano. Em uma modalidade particularmente preferida, pelo menos uma das composições de sub-revestimento e sobre-revestimento contém pelo menos um de um  
25 estabilizador de PVC ou um pigmento.

Em outro aspecto, a presente invenção proporciona um método para revestir um substrato metálico com uma composição para acondicionamento de multi-revestimentos endurecível no qual a composição para acondicionamento endurecida está substancialmente livre de BPA, BPF,

BADGE e BFDGE móveis. O método envolve as etapas de aplicar uma composição de sub-revestimento em um substrato metálico, a composição de sub-revestimento contendo um (co)polímero de poliéster e um reticulador de sub-revestimento; aplicar uma composição de sobre-revestimento no substrato metálico sub-revestido, a composição de sobre-revestimento contendo um (co)polímero de poli(cloreto de vinila) dispersado em um líquido veículo de sobre-revestimento substancialmente não-aquoso, um reticulador de sobre-revestimento e um (co)polímero (met)acrílico funcional; e curar as composições de sub-revestimento e de sobre-revestimento para proporcionar um filme endurecido de composição de sub-revestimento e de sobre-revestimento sobre a superfície metálica; no qual o filme endurecido está substancialmente livre de BPA, BPF, BADGE e BFDGE móveis.

Em outro aspecto da presente invenção, um recipiente metálico de gêneros alimentícios é proporcionado, no qual pelo menos uma superfície interna do recipiente está revestida com uma composição de revestimento para acondicionamento endurecida de acordo com a presente invenção. Preferivelmente o recipiente metálico de gêneros alimentícios é uma lata de multi-partes possuindo pelo menos um fecho de extremidade fácil-de-abrir com pelo menos uma superfície interna do fecho de extremidade fácil-de-abrir revestida com uma composição de revestimento para acondicionamento endurecida de acordo com a presente invenção.

A composição de revestimento para acondicionamento endurecida preferivelmente mantém inibição de corrosão de metal, proporciona resistência química à exposição de gêneros alimentícios ácidos, e alcança integridade de filme curado com flexibilidade e adesão de inter-revestimento suficientes e substrato metálico bom para fabricação de recipiente. Em certas modalidades preferidas, a composição de revestimento endurecida também estabiliza organossóis baseados em PVC com respeito à descoloração e/ou elimina ácido clorídrico, e é portanto útil na provisão de

resistência melhorada aos gêneros alimentos ácidos e na fabricação de recipientes com fechos de extremidade “fáceis-de-abrir”.

Os detalhes de uma ou mais modalidades da invenção são apresentados na seguinte Descrição Detalhada das Modalidades Preferidas.

5 Estes e outros aspectos, características e vantagens da presente invenção se tornarão evidentes a partir dos Exemplos e das reivindicações, que seguem depois.

## DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

### DEFINIÇÕES

10 Como aqui usado, o termo “compostos de glicidil-éter aromático” denota compostos selecionados de grupo consistindo de Bisfenol A-diglicidil-éter (BADGE) [2,2'-bis(4-hidróxi-fenil)-propano-bis(2,3-epóxi-propil)-éter], Bisfenol F-diglicidil-éter (BADGE), e Novolac-diglicidil-éter (NOGE), e suas combinações, em ambos os estados curado e não-curado.

15 O termo “substancialmente livre” de um composto móvel particular significa que as composições da presente invenção contêm menos do que 100 partes por milhão (ppm) de composto móvel citado.

O termo “essencialmente livre” de um composto móvel particular significa que as composições da presente invenção contêm menos  
20 do que cinco partes por milhão de composto móvel citado.

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

O termo “móvel” significa que o composto pode ser extraído  
25 do revestimento curado quando um revestimento (tipicamente de espessura de aproximadamente 1 mg/cm<sup>2</sup>) for exposto a uma solução de etanol de dez por cento em peso por duas horas a 121°C seguido por exposição por 10 dias na solução a 49°C.

Se as frases acima mencionadas forem usadas sem o termo

“móvel” (por exemplo, “substancialmente livre de BPA, BPF, BADGE e BFDGE”) então as composições da presente invenção conterão menos do que a quantidade acima mencionada de composto quer seja o composto móvel no revestimento quer esteja ligado em um constituinte do revestimento.

5                    Como aqui usado, o termo “sistema de revestimento de multi-revestimentos” é definido como um sistema de revestimento requerendo a aplicação de pelo menos duas composições de revestimento quimicamente distintas em uma superfície de substrato particular.

10                    O termo “sistema de revestimento de revestimento duplo” é definido como um sistema de revestimento de multi-revestimentos no qual apenas duas composições de revestimento quimicamente distintas são aplicadas em uma superfície de substrato particular.

15                    O termo “composição de sub-revestimento” é definido como a composição de revestimento a ser aplicada entre uma superfície de um substrato e uma “composição de sobre-revestimento”, e é sinônimo de revestimento-base, cobertura base ou encolamento para um sistema de revestimento duplo.

20                    O termo “composição de sobre-revestimento” é definido como a composição de revestimento a ser aplicada sobre uma composição de sub-revestimento, e é sinônimo de revestimento de topo ou laca para um sistema de revestimento duplo.

25                    O termo “composição de revestimento curada” é definido como o revestimento (co)polimérico aderente residindo sobre um substrato resultante de cura ou endurecimento pelo menos parcial de uma composição de revestimento, por exemplo, pela formação de filme, reticulação, e semelhante.

                      O termo “sólidos de revestimento” é definido como incluindo todos os materiais não-voláteis que permanecem na “composição de revestimento curada” sobre o substrato revestido após a cura.

O termo “(co)polímero” é definido como um homopolímero macromolecular derivado de uma única entidade reativa (por exemplo monômero) ou um copolímero macromolecular derivado de múltiplas entidades reativas, ou suas misturas.

5 A não ser que seja indicado de outro modo, uma referência a um composto de “(met)acrilato” (onde “met” está entre parêntesis) significa a inclusão de ambos os compostos de acrilato e de metacrilato.

O termo “dispersado em” com respeito a um polímero “dispersado em” um líquido veículo significa que o polímero pode ser  
10 misturado em um líquido veículo para formar uma mistura fluida, de multifases (por exemplo sólido/líquido), e é intencionado para incluir misturas nas quais o líquido veículo solvata, incha ou parcialmente solubiliza o polímero dispersado.

O termo “líquido veículo substancialmente não-aquoso” é  
15 usado para denotar um líquido veículo no qual água, se presente, constitui menos do que cerca de cinco por cento em peso do líquido veículo.

O termo “reticulador” é usado para denotar um composto químico contendo dois ou mais grupos químicos (por exemplo hidroxila, carboxila, vinila e isocianato bloqueado) capaz de sofrer reação química inter-  
20 ou intra-molecular.

O termo “(co)polímero (met)acrílico funcional” é usado para denotar um (co)polímero (met)acrílico contendo um ou mais grupos químicos polares selecionados de hidroxila, carboxila e oxirano.

#### COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO

25 A presente invenção refere-se às composições de revestimento endurecíveis e aos sistemas de revestimento protetor para substratos metálicos incluindo uma composição de sub-revestimento contendo (1) um (co)polímero de poliéster e um reticulador de sub-revestimento e (2) uma composição de sobre-revestimento contendo um (co)polímero de poli(cloreto

de vinila) dispersado em um líquido veículo substancialmente não-aquoso, e um reticulador de sobre-revestimento e um (co)polímero (met)acrílico funcional.

5 As composições de revestimento endurecíveis estão preferivelmente substancialmente livres de BPA, BPF, BADGE e BFDGE móveis. Com maior preferência, as composições de revestimento estão essencialmente livres de BPA, BPF, BADGE e BFDGE móveis. Mais preferivelmente, as composições de revestimento estão completamente livres de BPA, BPF, BADGE e BFDGE móveis. Em modalidades presentemente  
10 preferidas, a composição de sub-revestimento adicionalmente contém um líquido veículo de sub-revestimento substancialmente não-aquoso, que não necessita ser em termos de composição idêntico ao líquido veículo de sobre-revestimento substancialmente não-aquoso.

Preferivelmente, o (co)polímero de poliéster exibe um índice  
15 de hidroxila de cerca de um a cerca de 40 mg de KOH por grama de poliéster, e exibe uma temperatura de transição vítrea maior do que cerca de 50°C. Preferivelmente o reticulador de sub-revestimento e/ou o reticulador de sobre-revestimento é um reticulador aminoplástico contendo pelo menos dois grupos funcionais amino, um reticulador fenoplástico contendo pelo menos  
20 dois grupos hidroxila, um reticulador de isocianato bloqueado contendo pelo menos dois grupos isocianato bloqueado, ou uma sua combinação. Preferivelmente o (co)polímero (met)acrílico funcional contém pelo menos um grupo funcional selecionado de carboxila, hidroxila e oxirano.

As composições de revestimento protetor de substrato metálico  
25 de multi-revestimentos da presente invenção são adequadas como revestimentos protetores de superfície na fabricação de embalagens de metal de placa de estanho, de alumínio e de aço livre de estanho. Os sistemas de revestimento de multi-revestimentos são adequados para o revestimento tanto interno quanto externo de recipientes metálicos de três peças e de

estampagem profunda para gênero alimentício, mas são particularmente preferidos para revestimento interno de recipientes de gênero alimentício, onde o revestimento contata o gênero alimentício.

Também é proporcionado um método de revestimento de um substrato metálico no qual a composição de revestimento está substancialmente livre de BPA, BPF, BADGE e BFDGE. Nas modalidades presentemente preferidas, é proporcionado um método de revestir um substrato metálico no qual a composição de revestimento está completamente livre de BPA, BPF, BADGE, BFDGE e NOGE. É adicionalmente proporcionado um recipiente metálico de armazenagem de gêneros alimentícios derivado de um substrato metálico possuindo pelo menos uma superfície substancialmente revestida com a composição de revestimento endurecida que está substancialmente livre de BPA, BPF, BADGE e BFDGE. O material compósito é particularmente útil na fabricação de recipientes metálicos de armazenagem de gêneros alimentícios, incluindo recipientes de multi-partes possuindo fechos de extremidade “fáceis-de-abrir”, nos quais o revestimento protetor endurecido contata os gêneros alimentícios.

Como aqui descrito, a composição de revestimento livre de BPA, BPF, BADGE e BFDGE preferivelmente inclui uma composição de sub-revestimento contendo um (co)polímero de poliéster e um reticulador de sub-revestimento capaz de sofrer reticulação química preferivelmente com o (co)polímero de poliéster.

A composição de revestimento de sub-revestimento (i.e. revestimento-base, cobertura base ou encolamento) preferivelmente contém um (co)polímero de poliéster. Um único (co)polímero de poliéster ou uma mistura de (co)polímeros de poliéster pode ser usado de acordo com a presente invenção. O (co)polímero de poliéster ou a mistura de (co)polímeros de poliéster está preferivelmente presente na composição de revestimento de sub-revestimento em uma quantidade de cerca de 20 a cerca de 99 por cento, e

com maior preferência cerca de 60 a cerca de 90 por cento, em peso em uma base de sólidos não-voláteis.

A composição química do (co)polímero de poliéster não é especialmente limitada. Contudo, é preferido que o (co)polímero de poliéster esteja terminado em cada extremidade com um grupo funcional. Uma pessoa experiente na técnica entende que grupos terminais de poliéster típicos (por exemplo grupos hidroxila ou carboxila) podem, por exemplo, ser quimicamente reagidos ou trocados para produzir (co)polímeros de poliéster amino-funcionais, amido-funcionais, ou uréia-funcionais usando métodos de síntese química conhecidos na técnica.

Preferivelmente, os grupos funcionais são quimicamente idênticos e são selecionados para serem grupos hidroxila terminal ou carboxila terminal. Os grupos funcionais do (co)polímero de poliéster são mais preferivelmente selecionados para serem grupos hidroxila. O (co)polímero de poliéster é mais preferivelmente selecionado para exibir um índice de hidroxila de cerca de um a cerca de 40 mg de KOH por grama de (co)polímero de poliéster em uma base de sólidos não-voláteis.

Preferivelmente o (co)polímero de poliéster é uma macromolécula exibindo um peso molecular numérico médio ( $M_w$ ) de cerca de 500 a cerca de 10.000 Daltons, com maior preferência de cerca de 1.000 a cerca de 7.500 Da, e mais preferivelmente de cerca de 3.000 a cerca de 5.000 Da. O (co)polímero de poliéster preferivelmente exibe uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) maior do que cerca de 50°C, e com maior preferência maior do que cerca de 60°C. Preferivelmente, o (co)polímero de poliéster exibe uma  $T_g$  menor do que cerca de 100°C, e com maior preferência menor do que cerca de 90°C.

O (co)polímero de poliéster é tipicamente preparado por condensação (esterificação) de acordo com processos conhecidos [veja, por exemplo, Zeno Wicks, Jr., Frank N. Jones e S. Peter Pappas, Organic

Coatings: Science and Technology, Vol. 1, pp. 122-132 (John Wiley & Sons: New York, 1992)]. O (co)polímero de poliéster é normalmente derivado de uma mistura de pelo menos um álcool polifuncional (poliol) (geralmente um di-hidróxi- ou tri-hidróxi-álcool) esterificado com equivalentes em excesso de uma mistura de um anidrido ou ácido pelo menos dicarboxílico (geralmente um anidrido ou ácido dicarboxílico aromático).

O (co)polímero de poliéster é tipicamente preparado a partir de um anidrido ou ácido policarboxílico alifático ou aromático, e um diol, triol, ou poliol alifático ou aromático. Os diol, ácido e/ou anidrido policarboxílico são combinados em proporções adequadas e quimicamente reagidos usando procedimentos de esterificação (condensação) padrão para proporcionar um poliéster possuindo grupos funcionais nas extremidades terminais do (co)polímero de poliéster, que são preferivelmente grupos hidroxila ou carboxila. Grupos hidroxila podem ser posicionados na extremidade terminal do poliéster pela utilização de diol, triol, ou poliol em excesso na reação. Um trio ou poliol é usado para proporcionar um poliéster ramificado, em oposição a linear.

Exemplos de anidridos ou ácidos policarboxílicos adequados incluem, mas não são limitados a, anidrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, anidrido succínico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, anidrido ftálico, ácido 5-terc-butil-isoftálico, anidrido tetraidroftálico, anidrido hexaidroftálico, anidrido endometileno-tetraidroftálico, ácido azeláico, ácido sebácico, anidrido tetracloro-ftálico, ácido clorêndico, ácido isoftálico, anidrido trimelítico, ácido tereftálico, um ácido naftaleno-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano-dicarboxílico, ácido glutárico, anidridos e ácidos dos mesmos, e misturas dos mesmos. Também é entendido que um derivado esterificável de um ácido policarboxílico, tal como dimetil-éster ou anidrido de um ácido policarboxílico, pode ser usado para preparar o poliéster.

Habitualmente, ácidos dicarboxílicos e seus derivados esterificáveis são usados. Exemplos de tais compostos incluem ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclo-hexano-dicarboxílico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido metil-tetraidroftálico, ácido metil-hexa-hidro-ftálico, ácido tetraidroftálico, ácido dodecanodióico, ácido adípico, ácido azeláico, ácido naftaleno-dicarboxílico, ácido piromelítico e/ou ácido graxos diméricos, seus anidridos de ácido e/ou alquil-ésteres inferiores, por exemplo, metil-ésteres. Ácidos tricarboxílicos (por exemplo ácido trimelítico) também podem ser usados.

10 Ácidos policarboxílicos preferidos e seus derivados esterificáveis contêm funcionalidade aromática. Exemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos preferidos são ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico e ácido graxo dimérico; ácido trimelítico é um ácido tricarboxílico aromático preferido. São particularmente preferidos ácido tereftálico e ácido  
15 isoftálico. Os derivados de anidrido destes ácidos também podem ser usados se existirem como anidridos.

Preferivelmente menos do que 10% em peso do conteúdo de ácido dicarboxílico compreende outros ácidos carboxílicos polifuncionais alifáticos. Exemplos de outros ácidos carboxílicos polifuncionais alifáticos  
20 são ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azeláico, ácido subérico, ácido sebácico, ácidos graxos diméricos, ácido maleico e ácidos graxos diméricos. Hidróxi-ácidos também podem ser incluídos no poliéster tais como, por exemplo, ácido 12-hidróxi-estearico, ácido láctico e ácido 2-hidróxi-butanóico.

25 Exemplos de dióis, trióis, e polióis adequados incluem, mas não são limitados a, etileno-glicol, propileno-glicol, 1,3-propanodiol, glicerol, dietileno-glicol, dipropileno-glicol, trietileno-glicol, trimetilol-propano, trimetilol-etano, tripropileno-glicol, neopentil-glicol, pentaeritritol, 1,4-butano-diol, trimetilol-propano, hexileno-glicol, ciclo-hexano-dimetanol, um

poli(etileno-glicol) ou poli(propileno-glicol) possuindo um peso molecular ponderal médio ( $M_w$ ) de cerca de 500 Da ou menor, isopropilideno-bis(p-fenileno-óxi-propanol-2), e suas misturas.

A mistura de polióis pode incluir pelo menos um tri-hidróxi-álcool (por exemplo triol), mas é predominantemente composta de um ou mais di-hidróxi-álcool (por exemplo glicol ou diol). Tri-hidróxi-alcoóis adequados incluem, por exemplo, trimetilol-etano, trimetilol-propano, pentaeritritol, dipentaeritritol, glicerol, e suas misturas. Trióis preferidos são trimetilol-etano e trimetilol-propano. Di-hidróxi-alcoóis adequados incluem, por exemplo, etileno-glicol, propileno-glicol, 1,2- e/ou 1,3-propano-diol, dietileno-glicol, dipropileno-glicol, trietileno-glicol, tetraetileno-glicol, 1,4-butano-diol, 1,3-butil-etil-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, ciclo-hexano-dimetanol, glicerol, 1,6-hexanodiol, neopentil-glicol, pentaeritritol, trimetilol-etano, trimetilol-propano, 1,4-benzil-dimetanol e -etanol, 2,4-dimetil-2-etil-hexano-1,3-diol, e suas misturas. Mais preferidos são dióis. Exemplos de dióis preferidos incluem etileno-glicol, propileno-glicol, dietileno-glicol, neopentil-glicol, e suas misturas.

Como anotado acima, o (co)polímero de poliéster é preferivelmente carboxil-terminado ou hidróxi-terminado, dependendo da estequiometria da mistura de reação de esterificação. Para proporcionar um poliéster hidróxi-terminado, o excesso de equivalente de polioliol sobre ácido dicarboxílico deve ser preferivelmente mantido de cerca de 0,02 a cerca de 0,784 em uma base molar, e com maior preferência de cerca de 0,04 a cerca de 0,554 em uma base molar. Similarmente, para proporcionar um poliéster carboxil-terminado, é normalmente preferível usar um processo de duas etapas. Primeiro, prepara-se um hidróxi-poliéster, e então reage-se os grupos hidroxila terminais com um excesso molar de ácido dicarboxílico. O excesso de equivalente de ácido dicarboxílico sobre polioliol geralmente deve ser mantido de cerca de 0,02 a cerca de 0,784 em uma base molar,

preferivelmente de cerca de 0,04 a cerca de 0,554 em uma base molar. Uma quantidade modesta (por exemplo 1-5 por cento em peso) de um monômero trifuncional (por exemplo anidrido trimelítico) pode ser adicionado para aumentar a funcionalidade carboxila numérica média do (co)polímero de poliéster.

Preferivelmente, o (co)polímero de poliéster é hidróxi-terminado. Em algumas modalidades, o índice de hidroxila do (co)polímero de hidróxi-poliéster varia tipicamente de cerca de um a cerca de 50 miligramas de KOH / g de (co)polímero, e preferivelmente de cerca de um a cerca de 20 mg de KOH/g de (co)polímero. Alternativamente, o (co)polímero de poliéster é carboxil-terminado. Os poliésteres carboxil-terminados tipicamente exibem, um índice de acidez (AN) de cerca de um a cerca de 50 mg de KOH/g de (co)polímero, e preferivelmente de cerca de um a cerca de 20 mg de KOH/g de (co)polímero. O índice de acidez pode ser determinado usando o método titrimétrico descrito em ISO Standard XP-000892989. Índice de hidroxila pode ser determinado usando método de teste padrão, substituindo uma solução hidróxido de potássio em titulante etanol por uma solução de ácido clorídrico em etanol, e expressando os equivalentes de ponto final de neutralização de ácido clorídrico em termos de equivalentes molares de hidróxido de potássio.

Vários (co)polímeros de poliéster comercialmente disponíveis são adequados para uso na presente invenção. Por exemplo, (co)polímeros de poliéster VITEL® (por exemplo (co)polímeros de poliéster saturado VITEL® PE-100 e PE-200 disponíveis na Goodyear Tyre & Rubber Co., Akron, OH), (co)polímeros de poliéster URALAC™ (por exemplo URALAC ZW5000SH™ disponível na DSM Resins U.S., Inc., Augusta, GA), e (co)polímeros de poliéster Dynapol™ (por exemplo resinas de poliéster saturado Dynapol™ L e LH disponível na Degussa, Corp., Parsippany, N.J.). Alternativamente, (co)polímeros de poliéster podem ser quimicamente

sintetizados usando métodos de esterificação-condensação conhecidos por aquelas pessoas experientes na técnica como previamente descrito.

Em modalidades preferidas, a composição de revestimento de sub-revestimento contém um reticulador de sub-revestimento, preferivelmente a de cerca de 5 a cerca de 30 por cento em peso e com maior preferência de cerca de 15 a cerca de 25 por cento em peso da composição de sub-revestimento em uma base de sólidos não-voláteis (i.e. excluindo líquidos veículos ou solventes opcionais). O reticulador de sub-revestimento contém dois ou mais grupos funcionais capazes de sofrerem reação química com um ou mais de o (co)polímero de poliéster, o reticulador de sobre-revestimento, e/ou o (co)polímero (met)acrílico funcional.

A escolha de reticulador de sub-revestimento particular tipicamente depende do produto particular sendo formulado. Por exemplo, algumas composições de revestimento são elevadamente coloridas (por exemplo revestimentos dourados). Estes revestimentos podem tipicamente ser formulados usando reticuladores que em si mesmos tendem a possuir uma cor amarelada. Em contraste, revestimentos transparentes ou brancos são geralmente formulados usando reticuladores não-amarelantes, ou apenas uma quantidade pequena de um reticulador amarelante. Reticuladores de sub-revestimento preferidos estão pelo menos substancialmente livres de BPA, BPF, BADGE e BFDGE móveis.

O reticulador pode ser qualquer composto adequado incluindo, por exemplo, uma molécula única, um dímero, um oligômero, um (co)polímero ou uma mistura dos mesmos. Preferivelmente, o reticulador é um material polimérico e com maior preferência um (co)polímero. Quaisquer (co)polímeros amino-, vinil-, ou isocianato-funcionais reticuláveis podem ser usados. Por exemplo, (co)polímeros reticuláveis aminoplásticos e fenoplásticos (i.e. fenólico), contendo dois ou mais grupos com hidrogênio ativo (por exemplo amino ou hidroxila) podem ser usados. Alternativamente,

reticuladores isocianato bloqueado contendo dois ou mais grupos isocianato bloqueado, ou um grupo isocianato e um grupo vinila, podem ser usados no sub-revestimento.

Exemplos de (co)polímeros aminoplásticos reticuláveis incluem os produtos de condensação de aldeídos tais como formaldeído, acetaldeído, crotonaldeído, e benzaldeído com substâncias contendo grupo amino ou amido tais como uréia, melamina, e benzoguanidina. Exemplos de (co)polímeros aminoplásticos reticuladores adequados incluem, sem limitação, (co)polímeros contendo dois ou mais grupos funcionais amino.

10 Reticuladores de (co)polímero aminoplástico adequados estão comercialmente disponíveis, e incluem (co)polímeros de benzoguanidina - formaldeído, (co)polímeros de melamina - formaldeído, (co)polímeros de melamina - formaldeído esterificados, e (co)polímeros de uréia - formaldeído. Um exemplo específico de um reticulador aminoplástico útil é o (co)polímero

15 de melamina - formaldeído totalmente alquilado comercialmente disponível na Cytec Industries (Cytec Industries GMBH, Neuss, Alemanha) sob o nome comercial de CYMEL 303.

Exemplos de (co)polímeros fenoplásticos reticuláveis incluem os produtos de condensação de aldeídos com fenóis. Formaldeído e acetaldeído são aldeídos preferidos. Vários fenóis podem ser empregados tais

20 como fenol, cresol, p-fenil-fenol, p-terc-butil-fenol, p-terc-amil-fenol, e ciclo-pentil-fenol. Exemplos de (co)polímeros fenoplásticos (i.e. fenólicos) reticuladores adequados incluem (co)polímeros contendo dois ou mais grupos funcionais hidroxila que preferivelmente estão substancialmente livres de

25 BPA, BPF, BADGE e BFDGE.

Reticuladores fenólicos do tipo resol podem ser usados tais como, por exemplo, dos tipos fenol, butil-fenol, xilenol e cresol-formaldeído, com os tipos especificamente eterificados com butanol sendo preferidos para revestimentos protetores de recipiente [veja, por exemplo, Zeno Wicks, Jr.,

Frank N. Jones e S. Peter Pappas, Organic Coatings: Science and Technology, Vol. 1, pp. 184-186 (John Wiley & Sons: New York, 1992)].

Reticuladores fenólicos adequados estão comercialmente disponíveis. Exemplos de reticuladores fenólicos comercialmente disponíveis incluem aqueles conhecidos pelos nomes comerciais DUREZ<sup>TM</sup> e VARCUM<sup>TM</sup> da DUREZ Corp. (Dallas, Texas) ou Reichnold Chemical AG (Áustria); (CO)POLYMEROX<sup>TM</sup> da Monsanto Chemical Co. (St. Louis, Missouri); AROFENE<sup>TM</sup> e AROTAP<sup>TM</sup> da Ashland Chemical Co. (Dublin, Ohio); e BAKELITE<sup>TM</sup> da Bakelite A.G. (Iserlohn, Alemanha). Reticuladores fenólicos de tipo resol particularmente preferidos são BAKELITE PF 6470 LB<sup>TM</sup>, BAKELITE 9989LB<sup>TM</sup>, e VARCUM 2227 B 55<sup>TM</sup>. Mais preferivelmente, uma das duas resinas fenólicas BAKELITE<sup>TM</sup> particularmente preferidas podem ser usadas como uma mistura na composição de revestimento de sub-revestimento com VARCUM 2227 B 55, geralmente em uma razão em peso de 1/3 a 3/1 de reticulador fenólico BAKELITE<sup>TM</sup> para VARCUM<sup>TM</sup>.

Em certas modalidades preferidas, o reticulador de sub-revestimento é selecionado para ser um isocianato bloqueado possuindo dois ou mais grupos funcionais isocianato, ou um grupo isocianato e um grupo vinila, capaz de reticular com pelo menos um componente da composição de revestimento. Preferivelmente, o isocianato bloqueado é um poliisocianato bloqueado alifático e/ou ciclo-alifático tal como, por exemplo, HDI (hexametileno-diisocianato), IPDI (isoforona-diisocianato), TMXDI (bis[4-isocianato-ciclo-hexil]-metano), H<sub>12</sub>MDI (tetrametileno-m-xilideno-diisocianato), TMI (isopropenil-dimetil-benzil-isocianato), dímeros ou trímeros dos mesmos, e combinações dos mesmos. Agentes bloqueadores preferidos incluem, por exemplo, n-butanona-oxima, ε-caprolactama, malonato de dietila, e aminas secundárias.

Reticuladores de isocianato bloqueado comercialmente

disponíveis adequados incluem, por exemplo, VESTANAT™ B 1358 A, VESTANAT™ EP B 1186 A, VESTANAT™ EP B 1299 SV (todos disponíveis na Degussa Corp., Marl, Alemanha) e DESMODUR™ BL 3175 (disponível na Bayer A.G., Leverkusen, Alemanha).

5            Como aqui descrito, a composição de revestimento da invenção preferivelmente inclui uma composição de sub-revestimento contendo um (co)polímero de poli(cloreto de vinila) dispersado em um líquido veículo de sobre-revestimento substancialmente não-aquoso, um reticulador de sobre-revestimento, e um (co)polímero (met)acrílico funcional.

10            Em modalidades preferidas, a composição de sobre-revestimento compreende um (co)polímero de poli(cloreto de vinila) dispersado em um líquido veículo substancialmente não-aquoso para formar um organossol. Um organossol de PVC é uma dispersão de partículas de (co)polímero de PVC finamente divididas dispersadas em um líquido veículo  
15            preferivelmente escolhido de modo a dissolver o (co)polímero de PVC em apenas uma extensão menor ou nenhuma. (Co)polímero de PVC úteis podem estar na forma de pó de (co)polímero de poli(cloreto de vinila) finamente dividido comercialmente disponível em numerosas fontes. Em algumas modalidades, o pó de (co)polímero de PVC exibe um diâmetro de partícula  
20            médio volumar de cerca de 0,5 a cerca de 30 micrômetros.

            Pós de (co)polímero de PVC comercialmente disponíveis adequados incluem, por exemplo, Geon™ (disponível na PolyOne Corp., Pasadena, Texas) e Vinnol (disponível na Wacker Chemie; Munique, Alemanha), homopolímeros de poli(cloreto de vinila) e (co)polímeros de  
25            poli(cloreto de vinila)-co-poli(acetato de vinila). Preferivelmente, o pó de PVC é um homopolímero de PVC tal como Geon 171™ ou Geon 178™ (disponível na PolyOne Corp., Pasadena, Texas).

            Composições de revestimento de sobre-revestimento compreendem de cerca de 40 a cerca de 90 por cento em peso, e com maior

preferência de cerca de 60 a cerca de 85 por cento em peso de PVC, baseado em peso de não-volátil total da composição de revestimento de sobre-revestimento. O PVC é preferivelmente adicionado na composição de revestimento de sobre-revestimento pelo que é conhecido como um processo de meio de moagem ou trituração usando um moinho de bolas, moinho de glóbulos, moinho de areia ou moinho de outro meio similar.

A composição de revestimento de sobre-revestimento preferivelmente inclui um líquido veículo de sobre-revestimento para efetivamente liberar a dispersão de pó de (co)polímero de PVC no substrato. O líquido veículo de sobre-revestimento é preferivelmente substancialmente não-aquoso. Deve ser entendido que uma composição de revestimento substancialmente não-aquosa pode incluir uma quantidade relativamente baixa de água, tal como até cerca de cinco por cento em peso total da composição de revestimento de sobre-revestimento, sem afetar adversamente as propriedades de inibição de corrosão do metal da composição de revestimento de sobre-revestimento, quer antes quer depois da cura. A água pode ser adicionada intencionalmente na composição, ou pode estar presente na composição inadvertidamente, tal como quando a água está presente em um componente particular incluído na composição de revestimento.

Misturas de solventes orgânicos ou solventes orgânicos substancialmente não-aquosos podem ser usados vantajosamente como o líquido veículo de sobre-revestimento, por exemplo, para obter reologia de revestimento mais favorável, para alcançar tempos de cura ou de secagem mais rápidos, ou para efetivamente dissolver ou solvatar outro componente da composição de sobre-revestimento (por exemplo o reticulador de sobre-revestimento ou o copolímero (met)acrílico funcional).

Preferivelmente, o líquido veículo substancialmente não-aquoso possui uma volatilidade suficiente para evaporar essencialmente inteiramente da composição de revestimento durante o processo de cura, tal

como durante aquecimento a cerca de 176°C a cerca de 205°C por cerca de 8 a cerca de 12 minutos. Veículos substancialmente não-aquosos adequados são conhecidos na técnica, e incluem, por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos como hidrocarbonetos voláteis minerais, querosene, e nafta de fabricantes e pintores de verniz (VM&P) de ponto de fulgor alto; hidrocarbonetos aromáticos, como tolueno, benzeno, xileno e suas misturas (por exemplo Aromatic Solvent 100); alcoóis, como isopropil-álcool, n-butil-álcool, e etil-álcool; cetonas, como ciclo-hexanona, etil-aril-cetonas, metil-aril-cetonas, e metil-isoamil-cetona; ésteres, como acetatos de alquila (por exemplo acetato de etila e acetato de butila); glicol-éteres como etileno-glicol-monometil-éter, etileno-glicol-monoetil-éter, etileno-glicol-monobutil-éter (por exemplo glicol-éter EB), e propileno-glicol-monometil-éter; glicol-éter-ésteres, como propileno-glicol-monometil-éter-acetato; solventes apróticos, como tetraidrofurano; solventes clorados; misturas destes solventes e semelhantes.

15 A quantidade de veículo substancialmente não-aquoso incluída na composição é limitada apenas pelas propriedades reológicas, desejadas, ou necessárias, da composição. Normalmente, uma quantidade suficiente de veículo substancialmente não-aquoso é incluída na composição de revestimento para proporcionar uma composição que pode ser processada facilmente e que pode ser aplicada fácil e uniformemente em um substrato de metal, e que é suficientemente removida da composição de revestimento durante a cura dentro do tempo de cura desejado.

25 Portanto, essencialmente qualquer veículo substancialmente não-aquoso é útil na presente composição de revestimento desde que o veículo substancialmente não-aquoso adequadamente disperse e/ou solubilize os componentes da composição; seja inerte com respeito à interação com os componentes da composição; não afete adversamente a estabilidade da composição de revestimento ou a capacidade do revestimento inibidor de corrosão de inibir a corrosão de um substrato de metal, e evapore

rapidamente, essencialmente inteiramente, e relativamente rapidamente para proporcionar uma composição de revestimento curada que inibe a corrosão de um substrato de metal, demonstra boas flexibilidade e adesão e possui boas propriedades químicas e físicas.

5                    Em modalidades preferidas, a composição de revestimento de sobre-revestimento contém um reticulador de sobre-revestimento, preferivelmente a cerca de 5 a cerca de 30 por cento em peso e com maior preferência a de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso da composição de sub-revestimento em uma base de sólidos não-voláteis. O reticulador de  
10 sobre-revestimento preferivelmente contém pelo menos dois grupos funcionais capazes de sofrerem reação química com um ou mais de o (co)polímero de poliéster, o reticulador de sub-revestimento, o reticulador de sobre-revestimento, e/ou o copolímero (met)acrílico.

15                    A escolha de reticulador de sobre-revestimento particular tipicamente depende do produto particular sendo formulado. Por exemplo, algumas composições de revestimento são elevadamente coloridas (por exemplo revestimentos dourados). Estes revestimentos podem ser tipicamente formulados usando reticuladores que tendem a possuir uma cor amarelada. Em contraste, revestimentos transparentes ou brancos são geralmente  
20 formulados usando reticuladores não-amarelantes, ou apenas uma quantidade pequena de um reticulador amarelante. Reticuladores preferidos estão substancialmente livres de BPA, BPF, BADGE e BFDGE.

25                    Quaisquer reticuladores hidroxil-, amino-, vinil- ou isocianato-funcionais adequados podem ser incluídos na composição de sobre-revestimento. Por exemplo, reticuladores fenoplásticos (i.e. fenólicos), aminoplásticos, e de isocianato bloqueado podem ser usados. O reticulador pode estar em uma variedade de formas, incluindo, por exemplo, um monômero, um dímero, um trímero, um oligômero, um polímero ou um (co)polímero. Preferivelmente, o reticulador é um material polimérico, mais

preferivelmente um (co)polímero.

Exemplos de (co)polímeros aminoplásticos reticuláveis adequados para uso na composição de revestimento de sobre-revestimento incluem, sem limitação: (co)polímeros de benzoguanidina - formaldeído, (co)polímeros de melamina - formaldeído, (co)polímeros de melamina - formaldeído esterificados, e (co)polímeros de uréia - formaldeído. Um exemplo específico de um reticulador aminoplástico útil é CYMEL 303 (Cytec Industries, Neuss, Alemanha).

Preferivelmente, o reticulador de sobre-revestimento é um (co)polímero fenólico (i.e. fenoplástico). O reticulador fenólico preferido contém pelo menos dois grupos hidroxila terminais capazes de sofrerem reação química com pelo menos um ou mais de (co)polímero de poliéster, o (co)polímero fenólico de sobre-revestimento, e/ou o copolímero (met)acrílico funcional, efetuando deste modo a reticulação dentro do sub-revestimento e/ou entre o sub-revestimento e o sobre-revestimento.

Reticuladores fenólicos adequados para uso na composição de revestimento de sobre-revestimento estão comercialmente disponíveis. Exemplos de reticuladores fenólicos comercialmente disponíveis incluem aqueles descritos acima para a composição de revestimento de sub-revestimento.

O reticulador de sobre-revestimento pode ser selecionado para ser um isocianato bloqueado possuindo dois ou mais grupos funcionais isocianato, ou um grupo isocianato e um grupo vinila, capaz de reticular com pelo menos um componente da composição de revestimento. O isocianato bloqueado pode ser um poliiisocianato bloqueado alifático e/ou ciclo-alifático, por exemplo, HDI (hexametileno-diisocianato), IPDI (isoforona-diisocianato), TMXDI (bis[4-isocianato-ciclo-hexil]-metano), H<sub>12</sub>MDI (tetrametileno-m-xilideno-diisocianato), TMI (isopropenil-dimetil-benzil-isocianato), suas misturas, e seus dímeros ou trímeros. Agentes bloqueadores

preferidos incluem, por exemplo, n-butanona-oxima, ε-caprolactama, malonato de dietila, e aminas secundárias.

Reticuladores de isocianato bloqueado comercialmente disponíveis adequados incluem, por exemplo, VESTANAT™ B 1358 A, VESTANAT™ EP B 1186 A, VESTANAT™ EP B 1299 SV (todos disponíveis na Degussa Corp., Marl, Alemanha) e DESMODUR™ BL 3175 (disponível na Bayer A.G., Leverkusen, Alemanha).

A composição de sobre-revestimento também preferivelmente contém um (co)polímero (met)acrílico funcional (por exemplo, um (co)polímero (met)acrílico carbóxi-funcional, hidróxi-funcional, ou oxirano-funcional). Em uma modalidade preferida, o (co)polímero (met)acrílico funcional é formado de pelo menos um monômero ou oligômero etilenicamente insaturado, funcional (por exemplo monômero ou oligômero vinílico carbóxi-funcional, hidróxi-funcional, ou oxirano-funcional) que é reagido com outros co-monômeros etilenicamente insaturados (por exemplo (met)acrílicos vinílicos) para formar o (co)polímero (met)acrílico funcional. O (co)polímero (met)acrílico funcional está preferivelmente presente na composição de sobre-revestimento em uma quantidade de cerca de 2,5 a cerca de 30 por cento em peso, com maior preferência de cerca de 5 a cerca de 20 por cento em peso, e mais preferivelmente de cerca de 7,5 a 18 por cento em peso da composição de sobre-revestimento em uma base de sólidos não-voláteis.

O (co)polímero (met)acrílico funcional pode possuir um peso molecular ponderal médio ( $M_w$ ) de cerca de 1.000 a cerca de 50.000 Daltons (Da), com maior preferência de cerca de 2.000 a cerca de 25.000 Da, e mais preferivelmente de cerca de 5.000 a cerca de 10.000 Da. A temperatura de transição vítrea do (co)polímero (met)acrílico funcional preferivelmente varia de cerca de -24°C a cerca de 105°C, e com maior preferência varia de cerca de 50°C a cerca de 90°C.

O (co)polímero (met)acrílico preferivelmente é capaz de sofrer reticulação com um ou mais de o reticulador de sobre-revestimento, o reticulador de sub-revestimento, e/ou o (co)polímero de poliéster. Com maior preferência, o (co)polímero (met)acrílico funcional é um (co)polímero  
5 contendo um ou mais grupos funcionais selecionados de carboxila, hidroxila e oxirano. (Co)polímeros (met)acrílicos funcionais mais preferidos contêm pelo menos um grupo carboxila ou um grupo funcional oxirano, opcionalmente em combinação com um ou mais grupos hidroxila.

Preferivelmente, o (co)polímero (met)acrílico funcional é um  
10 copolímero de ácido metacrílico (MA) e ácido acrílico (AA) com metacrilato de etila e metacrilato de butila; um copolímero de metacrilato de 2-hidróxi-etila (HEMA) com metacrilato de etila; um copolímero de metacrilato de glicidila (GMA) com metacrilato de etila, ou um copolímero de metacrilato de glicidila com metacrilato de hidróxi-propila e estireno. Preferivelmente, os  
15 MA, AA ou HEMA estão presentes no (co)polímero a de cerca de 0,5 a cerca de 10 por cento, com maior preferência de cerca de 1 a cerca de 7,5 por cento, e mais preferivelmente de cerca de 2 a cerca de 5 por cento em peso do (co)polímero em uma base de sólidos secos. Preferivelmente, o GMA está presente no (co)polímero a de cerca de 0,5 a cerca de 40 por cento, com maior  
20 preferência de cerca de 10 a cerca de 25 por cento, e mais preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 20 por cento em peso do (co)polímero em uma base de sólidos secos.

O (co)polímero (met)acrílico funcional preferivelmente é quimicamente sintetizado usando métodos de polimerização adequados.  
25 Síntese química é preferida com o objetivo de controlar as propriedades químicas e físicas (por exemplo, peso molecular, temperatura de transição vítrea, índice de acidez, e semelhantes do (co)polímero (met)acrílico funcional. Métodos de síntese química preferidos envolvem polimerização de monômeros etilenicamente insaturados (por exemplo por polimerização por

radical livre).

(Co)polímeros (met)acrílicos carboxil-funcionais incluem polímeros de poli-ácido ou de poli-anidrido. Exemplos de tais polímeros incluem (co)polímeros preparados a partir de monômeros de anidrido ou de 5 ácido etilenicamente insaturados (por exemplo monômeros de ácido carboxílico ou de anidrido carboxílico) e outros co-monômeros etilenicamente insaturados (por exemplo co-monômeros vinil-funcionais, particularmente co-monômeros (met)acrílicos).

Uma variedade de monômeros carboxil-funcionais e anidrido-10 funcionais pode ser usada; sua seleção é dependente das propriedades desejadas finais do (co)polímero (met)acrílico carboxil-funcional. Monômeros carboxil-funcionais e monômeros anidrido-funcionais etilenicamente insaturados adequados para a presente invenção incluem monômeros possuindo uma ligação dupla de carbono-carbono reativa e um 15 grupo ácido ou anidrido. Tais monômeros preferidos possuem de 3 a 20 átomos de carbono, 1 a 4 sítios de insaturação, e de 1 a 5 grupos ácido ou anidrido ou sais dos mesmos. Ácido metacrílico e acrílico são monômeros carboxil-funcionais particularmente preferidos.

(Co)polímeros (met)acrílicos hidroxil-funcionais adequados 20 incluem aqueles obtidos por polimerização de um monômero etilenicamente insaturado, hidroxil-funcional com outros co-monômeros etilenicamente insaturados (por exemplo co-monômeros vinil-funcionais, particularmente co-monômeros (met)acrílicos). Monômeros hidroxil-funcionais preferidos possuem de 3 a 20 carbonos, 1 a 4 sítios de insaturação, e de 1 a 5 grupos 25 hidroxila. Exemplos específicos de monômeros contendo um grupo hidroxila são os (met)acrilatos de hidróxi ( $C_1-C_6$ ) alquila tais como, por exemplo, metacrilato de 2-hidróxi-etila, acrilato de 2-hidróxi-etila, metacrilato de 2-hidróxi-propila, e metacrilato de 3-hidróxi-propila.

Exemplos de (co)polímeros (met)acrílicos oxirano-funcionais

adequados incluem polímeros e copolímeros de acrilato, metacrilato, e/ou vinila possuindo grupos funcionais oxirano (incluindo, por exemplo, copolímeros (met)acrílicos possuindo grupos glicidila pendentes). Em uma modalidade, o (co)polímero (met)acrílico oxirano-funcional é formado pela  
5 reação de um ou mais monômeros oxirano-funcionais, monômeros hidróxi-funcionais opcionais, e um ou mais outros monômeros (por exemplo, monômeros não-funcionais). (Co)polímeros (met)acrílicos oxirano-funcionais preferidos utilizados nesta invenção incluem aqueles preparados por polimerização por radical livre convencional de cerca de 0,5 a cerca de 40,  
10 com maior preferência de cerca de 10 a cerca de 25, e mais preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 20 por cento em peso de monômero oxirano-funcional insaturado com o restante sendo outros co-monômeros etilenicamente insaturados.

Exemplos específicos de monômeros oxirano-funcionais  
15 adequados contendo um grupo glicidila são (met)acrilato de glicidila (i.e., metacrilato de glicidila e acrilato de glicidila), itanonato de mono- e di-glicidila, maleato de mono- e di-glicidila, e formiato de mono- e di-glicidila. Também é previsto que alil-glicidil-éter e vinil-glicidil-éter pode ser usado como o monômero oxirano-funcional. Um monômero preferido é metacrilato  
20 de glicidila (“GMA”).

A escolha do(s) co-monômero(s) etilenicamente insaturado(s) é ditada pelo uso final intencionado da composição de revestimento e é praticamente ilimitada. Monômeros hidroxil-funcionais etilenicamente insaturados adequados para a presente invenção incluem monômeros  
25 possuindo uma ligação dupla de carbono-carbono reativa e um grupo hidroxila. Exemplos de ésteres de (met)acrilato de alquila incluem, mas não são limitados a, (met)acrilatos de metila, de etila, de propila, de isopropila, de butila, de isobutila, de pentila, de isoamila, de hexila, de 2-etil-hexila, de octila, de nonila, de decila, de isodecila, de laurila, e de isobornila. Co-

monômeros de éster de (met)acrilato aromático (por exemplo (met)acrilato de ciclo-hexila e benzila) também podem ser usados. Ésteres (met)acrílicos preferidos são os metil- e etil-ésteres de ácido metacrílico ou misturas de tais ésteres.

5                    Monômeros monoinsaturados opcionais adequados para copolimerização com o co-monômero contendo um grupo funcional incluem, mas não são limitados a, monômeros vinílicos, como estireno, halo-estireno, isopreno, ftalato de dialila, divinil-benzeno, butadieno conjugado,  $\alpha$ -metil-estireno, vinil-tolueno, vinil-naftaleno, e suas misturas. Outros co-monômeros  
10 vinílicos polimerizáveis adequados incluem acrilonitrila, acrilamida, metacrilamida, metacrilonitrila, acetato de vinila, propionato de vinila, butirato de vinila, estearato de vinila, isobutóxi-metil-acrilamida, e semelhantes, e suas misturas.

Um catalisador ou iniciador de polimerização é ordinariamente  
15 usado na polimerização de (co)polímeros (met)acrílicos carboxil-funcionais, em quantidades adequadas. Por exemplo, este pode ser virtualmente qualquer iniciador de radical livre que é suficientemente solúvel na mistura de co-monômeros e líquido veículo opcional para sofrer decomposição para formar radicais quando aquecido para uma temperatura na ou acima de sua  
20 temperatura de decomposição. Por exemplo, azo-alcanos, peróxidos, perbenzoato de butila terciária, peróxi-pivalato de butila terciária, e peróxi-isobutirato de butila terciária são adequados. Iniciadores preferidos incluem azo-bis-isobutironitrila (Trigonox B, Atofina Chemical Co.) e peróxido de benzoíla.

25                    Os tipos de composições de revestimento que são de modo verificado mais efetivos na presente invenção são aqueles que combinam um (co)polímero de poliéster com um reticulador de sub-revestimento em uma composição de sub-revestimento; e uma dispersão de (co)polímero de PVC em um líquido veículo de sobre-revestimento substancialmente não-aquoso

com um reticulador de sobre-revestimento e um (co)polímero (met)acrílico funcional. Um líquido veículo de sub-revestimento portanto não é um ingrediente essencial da composição de sub-revestimento. Se um líquido veículo de sub-revestimento opcional for usado, ele tipicamente será um

5 solvente orgânico substancialmente não-aquoso ou uma mistura de solventes orgânicos substancialmente não-aquosos para efetuar a remoção mais rápida do líquido veículo e cura mais rápida da composição de sub-revestimento sob aplicação no substrato.

Um solvente orgânico substancialmente não-aquoso pode

10 incluir uma quantidade relativamente baixa de água, tal como até cerca de cinco por cento em peso total da composição de revestimento de sub-revestimento, sem afetar adversamente as propriedades de inibição de corrosão de metal da composição de revestimento de sobre-revestimento, quer antes quer depois da cura. A água pode ser adicionada intencionalmente na

15 composição, ou pode estar presente inadvertidamente na composição, tal como quando água está presente em um componente particular incluído na composição de revestimento.

Solventes orgânicos substancialmente não-aquosos ou misturas de solventes orgânicos substancialmente não-aquosos podem ser usados

20 vantajosamente como o líquido veículo de sub-revestimento, por exemplo, para obter reologia de revestimento mais favorável, para alcançar secagem mais rápida ou tempos de cura mais rápidos, ou para efetivamente dissolver ou solvatar outro componente da composição de sub-revestimento (por exemplo o (co)polímero de poliéster ou o reticulador de sub-revestimento).

25 Preferivelmente, o líquido veículo substancialmente não-aquoso é selecionado para possuir volatilidade suficiente para evaporar essencialmente inteiramente da composição de revestimento durante o processo de cura, tal como durante aquecimento a cerca de 175-205°C por cerca de 8 a cerca de 12 minutos.

Solventes orgânicos que são particularmente úteis como

líquidos veículo de sub-revestimento opcionais incluem hidrocarbonetos alifáticos (por exemplo hidrocarbonetos voláteis minerais, querosene, nafta VM&P de ponto de fulgor alto, e semelhantes); hidrocarbonetos aromáticos (por exemplo, benzeno, tolueno, xileno solvente nafta 100, 150, 200 e semelhantes); alcoóis (por exemplo etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol e semelhante); cetonas (por exemplo 2-butanona, ciclohexanona, metil-aril-cetonas, etil-aril-cetonas, metil-isoamil-cetonas, e semelhantes); ésteres (por exemplo acetato de etila, acetato de butila e semelhantes); glicóis (por exemplo butil-glicol), glicol-éteres (por exemplo metóxi-propanol); glicol-éteres (por exemplo etileno-glicol-monometil-éter, etileno-glicol-monoetil-éter, etileno-glicol-monobutil-éter, propileno-glicol-monometil-éter, e semelhantes); glicol-ésteres (por exemplo acetato e butil-glicol, acetato de metóxi-propila e semelhantes); e suas misturas.

A quantidade de veículo não-aquoso incluída na composição de sub-revestimento é limitada primariamente pelas propriedades reológicas, desejadas, ou necessárias para aplicação da composição no substrato. Preferivelmente, uma quantidade suficiente de veículo não-aquoso é incluída na composição de revestimento de sub-revestimento para proporcionar uma composição que pode ser processada facilmente e que pode ser aplicada em um substrato de metal facilmente e uniformemente, e que é suficientemente removida da composição de revestimento durante a cura dentro do tempo de cura desejado.

Portanto, essencialmente qualquer veículo e substancialmente não-aquoso é útil na presente composição de revestimento de sub-revestimento desde que o veículo substancialmente não-aquoso adequadamente disperse e/ou solubilize os componentes da composição de sub-revestimento; seja inerte com respeito à interação com os componentes da composição; não afete adversamente a estabilidade da composição de revestimento ou a capacidade do revestimento inibidor de corrosão de inibir a

corrosão de um substrato de metal, e evapora rapidamente, essencialmente inteiramente, e relativamente rapidamente para proporcionar uma composição de revestimento curada que inibe a corrosão de um substrato de metal, demonstra boas flexibilidade e adesão e possui boas propriedades químicas e físicas.

Um ingrediente opcional é um catalisador para aumentar a velocidade de cura ou a reticulação em uma ou ambas as composições de sub-revestimento ou segunda composição de revestimento. Geralmente, catalisadores ácidos podem ser usados para acelerar a velocidade de cura de qualquer uma ou de ambas as composições de revestimento de sub-revestimento e de sobre-revestimento. Em algumas modalidades, o catalisador está presente em uma quantidade de 0,05 a cerca de 5 por cento, e preferivelmente de cerca de 0,1 a cerca de 1,5 por cento, em peso de material não-volátil.

Exemplos de catalisadores adequados, incluem, mas não são limitados a, compostos de amônio quaternário, compostos de fósforo, e compostos de estanho e de zinco, como um haleto de tetraalquil-amônio, acetato ou iodeto de tetraalquil- ou tetraaril-fosfônio, octoato de estanho, octoato de zinco, trifenil-fosfina, e suas combinações, e catalisadores similares conhecidos pelas pessoas experientes na técnica.

Catalisadores que são particularmente adequados para acelerar a velocidade de cura para a composição de sub-revestimento incluem, por exemplo, soluções de ácido fosfórico (por exemplo uma solução aquosa de ácido fosfórico 85% em butil-glicol em uma razão em peso de 1:1), soluções de éster de ácido fosfórico (por exemplo ADDITOL XK 406<sup>TM</sup>, disponível na Cytec Surface Specialties, Inc., West Paterson, New Jersey), e ácido dodecil-benzeno-sulfônico (por exemplo CYCAT 600<sup>TM</sup> disponível na Cytec Surface Specialties, Inc., West Paterson, New Jersey). Adicionalmente ou alternativamente, catalisadores de estanho podem ser usados, preferivelmente

uma mistura de mercaptetos de mono- e di-octil-estanho (por exemplo TINSTAB OTS 17 MS<sup>TM</sup> disponível na AKZO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, Illinois), ou dilaurato de dibutil-estanho (por exemplo FASCAT<sup>TM</sup> disponível na Atofina Chemicals, Inc., Philadelphia, PA).

5 Catalisadores que são particularmente adequados para acelerar a velocidade de cura da composição de sobre-revestimento incluem, por exemplo, catalisadores de alumínio (por exemplo sec-butóxido de alumínio, AKZO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, Illinois).

10 Composições de revestimento que são para serem usadas como um revestimento protetor interno de lata tipicamente incluem um lubrificante natural ou sintético. Lubrificantes adequados incluem, por exemplo, ceras alifáticas de cadeia longa, ceras de carnaúba (por exemplo Luba-Print 887/C Wax Dispersion disponível na L. P. Bader & Co., GmbH, Rottweil, Alemanha), dispersões de cera sintética (por exemplo Lanco Glidd 4518V  
15 disponível na Lubrizol, Corp., Wickliffe, OH), ceras de politetrafluoroetileno, e misturas, e combinações ou dispersões das mesmas.

Por causa do uso de um organossol de (co)polímero de PVC no sistema de revestimento de multi-revestimentos da invenção, o revestimento protetor pode ser suscetível aos efeitos de escurecimento do  
20 revestimento de desidrocloração e reticulação oxidativa autocatalítica do (co)polímero de PVC. Conseqüentemente, em uma modalidade preferida desta invenção, um estabilizador de PVC (i.e. um removedor de cloreto de hidrogênio) tem sido usado vantajosamente como um aditivo para a  
25 composição de revestimento de sobre-revestimento. Alternativamente, o estabilizador de PVC pode ser adicionado na composição de sub-revestimento ou em ambas a composição de sub-revestimento e de sobre-revestimento. O estabilizador de PVC está preferivelmente presente em uma quantidade de cerca de 0,1 a até cerca de 30 por cento em peso da composição de revestimento em uma base de sólidos não-voláteis.

Exemplos adequados de estabilizadores de PVC incluem ésteres de orgânicos de estanho tal como dilaurato de dibutil-estanho, maleatos, especialmente maleato de dibutil-estanho; e mercaptetos de mono- e di-octil-estanho (por exemplo TINSTAB OTS 17 MS™, AKZO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, Illinois), que são particularmente preferidos. Estabilizadores de PVC adequados também incluem compostos químicos oxirano-funcionais que estão pelo menos substancialmente livres de BPA, BPF, BADGE e BFDGE. O composto químico oxirano-funcional é preferivelmente selecionado de óleo de linhaça epoxidado, óleo de feijão-soja epoxidado, ácido dimérico de diglicidil-éter (DGE) e polibutadieno epoxidado. Um (co)polímero (met)acrílico GMA-funcional (i.e., o (co)polímero (met)acrílico funcional da composição de sobre-revestimento) também pode funcionar como um estabilizador de PVC.

Em algumas modalidades, um pigmento pode ser adicionado no sub-revestimento, no sobre-revestimento, ou em ambas as composições de sub-revestimento e de sobre-revestimento. Pigmentos adequados, tais como floco de alumínio, dióxido de titânio e óxido de zinco, podem ser adicionados para melhorar a aparência do revestimento protetor, ou para atuar como removedores de sulfeto de hidrogênio emitido pelos gêneros alimentícios que atua para manchar ou escurecer o revestimento protetor. Um pigmento como floco de alumínio pode estar presente em uma ou em ambas a composição de sub-revestimento e a composição de sobre-revestimento, tipicamente em uma concentração de cerca de 2 a cerca de 15 por cento em peso, e mais tipicamente de cerca de 5 a cerca de 10 por cento em peso da composição em uma base de sólidos não-voláteis. Um pigmento como dióxido de titânio também pode estar presente em uma ou ambas a composição de sub-revestimento e a composição de sobre-revestimento, preferivelmente em uma quantidade de cerca de 35 a cerca de 50 por cento em peso, e com maior preferência de cerca de 40 a cerca de 45 por cento em peso da composição de

revestimento. Óxido de zinco também pode estar presente em uma ou ambas a composição de revestimento de sub-revestimento e a composição de revestimento de sobre-revestimento, preferivelmente em uma quantidade de cerca de 0,5 a cerca de 30 por cento em peso, e com maior preferência de  
5 cerca de 5 a cerca de 15 por cento em peso da composição de revestimento.

Em algumas modalidades, um ou mais componentes de (co)polímero adicionais podem ser adicionados em uma ou ambas as composições de sub-revestimento e sobre-revestimento. Exemplos de (co)polímeros adequados incluem (co)polímeros vinílicos (PVC) em solução,  
10 (co)polímeros de poli(vinil)butiral em solução, (co)polímeros (met)acrílicos dispersados ou em solução, (co)polímeros de poliéster em solução, e suas misturas. Polímeros adequados estão comercialmente disponíveis, e incluem (co)polímeros vinílicos em solução S UCAR™ (disponíveis na Dow Chemical Co., Midland MI), (co)polímeros de poli(vinil)butiral em solução  
15 BUTVAR™ (disponíveis na Solutia, Inc., Philadelphia, PA), (co)polímeros (met)acrílicos em solução ELVACITE, e (co)polímeros de poliéster em solução VITEL™.

Em uma modalidade preferida, (co)polímero vinílico em solução UCAR VMCA™ (Dow Chemical Co., Midland MI) é adicionado na  
20 composição de sobre-revestimento em uma quantidade de cerca de um a cerca de dez por cento em peso da composição de sobre-revestimento, e com maior preferência de cerca de dois a cerca de cinco por cento em peso da composição de sobre-revestimento.

Dependendo da aplicação desejada, as composições de revestimento de sub-revestimento ou de sobre-revestimento podem incluir  
25 outros aditivos tais como água, solventes coalescentes, agentes niveladores, tensoativos, agentes umectantes, dispersantes (por exemplo lecitina), desespumantes (por exemplo poli(siloxanos) modificados), agentes espessantes (por exemplo metil-celulose), aceleradores de cura, agentes de

suspensão, promotores de adesão, agentes reticuladores, inibidores de corrosão, cargas (por exemplo dióxido de titânio, óxido de zinco, alumínio), agentes de fosqueamento (por exemplo sílica precipitada) e semelhantes, e suas combinações.

5 As composições de revestimento da presente invenção podem ser preparadas por métodos convencionais, mas preferivelmente compreendem uma composição de sub-revestimento e uma composição de sobre-revestimento. A composição de sub-revestimento é preferivelmente revestida sobre uma superfície de um substrato metálico, e a composição de sobre-revestimento é preferivelmente revestida sobre a composição de sub-revestimento pelo menos parcialmente curada (endurecida).

10 As composições de revestimento de sub-revestimento da presente invenção podem ser preparadas em várias maneiras. Por exemplo, a composição de revestimento de sub-revestimento pode ser preparada por simples misturação de o (co)polímero de poliéster, e o reticulador fenólico de sub-revestimento, e quaisquer ingredientes opcionais, em qualquer ordem desejada, com agitação suficiente. A mistura resultante pode ser misturada até que todos os ingredientes da composição estejam substancialmente homogeneamente misturados.

20 Alternativamente, a composição de revestimento de sub-revestimento pode ser preparada como uma solução ou dispersão líquida por misturação em um líquido veículo de sub-revestimento opcional o (co)polímero de poliéster, o reticulador fenólico de sub-revestimento, e quaisquer ingredientes opcionais, em qualquer ordem desejada, como agitação suficiente. Uma quantidade adicional de líquido veículo de sub-revestimento  
25 pode ser adicionada na composição de revestimento de sub-revestimento para ajustar a quantidade de material não-volátil na composição de revestimento para um nível desejável para revestimento efetivo. Por exemplo, a composição de revestimento de sub-revestimento pode ser preparada por

adição do material de (co)polímero fenólico em uma solução de (co)polímero de poliéster em uma mistura de solventes que pode incluir um álcool e/ou uma quantidade pequena de água.

Onde, como preferido, a composição de revestimento de sub-revestimento é aplicada como um revestimento líquido, a composição de revestimento de sobre-revestimento é tipicamente produzida por misturação intensiva de matérias-primas em temperaturas de cerca de 10°C a cerca de 50°C, e com maior preferência de cerca de 15°C a cerca de 35°C, para obter uma solução líquida substancialmente homogênea. Quando aplicada como um revestimento líquido, a composição de revestimento de sub-revestimento tipicamente exibe um conteúdo de sólidos de cerca de 25 a cerca de 70 por cento em peso de material não-volátil, e com maior preferência de cerca de 30 a cerca de 50 por cento em peso de material não-volátil.

A composição de revestimento de sobre-revestimento é preferivelmente aplicada como uma dispersão de sólidos em um líquido veículo de sobre-revestimento, e preferivelmente exibe um conteúdo de sólidos de cerca de 25 a cerca de 70 por cento em peso, e com maior preferência de cerca de 35 a cerca de 65 por cento em peso de material não-volátil. A composição de revestimento de sobre-revestimento é tipicamente produzida por misturação intensa de cisalhamento alto ou por meio de moagem das matérias-primas em temperaturas de preferivelmente de cerca de 10°C a cerca de 48°C, e com maior preferência de cerca de 15°C a cerca de 35°C, para obter uma dispersão líquida substancialmente homogênea.

Se as composições de revestimento quer de sub-revestimento quer de sobre-revestimento são preparadas com componentes opcionais, tal como um pigmento, as etapas de preparação podem ser variadas de acordo. Em modalidades da presente invenção que incorporam pigmentos, tais como floco de alumínio, óxido de zinco e dióxido de titânio, a composição de revestimento pigmentada resultante tipicamente possui uma razão de

pigmento para aglutinante de cerca de 0,5:1 a cerca de 0,85:1, e mais tipicamente de 0,6:1 a cerca de 0,7:1. Razão de pigmento para aglutinante é uma medida, baseada em peso, de partes de pigmento para cada 1 parte de (co)polímero, ou não-pigmento, que inclui todos os componentes de revestimento que não estão pigmentados e não volatilizados após a etapa de cura.

As composições de revestimento endurecíveis da presente invenção são úteis, por exemplo, como revestimentos protetores para prevenir contaminação de gêneros alimentícios contidos em um recipiente metálico para embalagem pelo metal para embalagem ou pela laca protetora e para prevenir ataque pelos gêneros alimentícios sobre o recipiente de metal. As composições de revestimento protetor da invenção são particularmente efetivas para proporcionarem resistência ao ataque por bebidas e gêneros alimentícios ácidos. As composições são especialmente úteis em revestimento de latas de bebida ou de alimento, particularmente os interiores de tais latas, onde seus níveis virtualmente indetectáveis de BPA e de compostos de glicidil-éter aromático e suas outras propriedades químicas, físicas e mecânicas as tornam particularmente desejáveis.

As composições de revestimento acima mencionadas estão particularmente bem adaptadas para uso como um revestimento de superfície interna para recipientes para acondicionamento de gêneros alimentícios de multi-partes (por exemplo, latas de duas peças, latas de três peças, etc.). Latas de duas peças são fabricadas pela união de um corpo de lata (tipicamente um corpo de metal estirado) com um fecho de extremidade de lata (tipicamente uma extremidade de metal estirado). As composições de revestimento da invenção são bem adequadas para uso em situações de contato com alimento e podem ser usadas sobre o lado interno de tais latas e componentes usados em fabricação de recipientes de gêneros alimentícios. Os sistemas de revestimento de multi-revestimentos da presente invenção são particularmente

bem adequados para proporcionar um revestimento protetor à superfície interna de fechos de extremidade “fáceis de abrir” usados na fabricação de recipientes para gêneros alimentícios e bebidas, particularmente para gêneros alimentícios embalados a vácuo.

5                    Revestimentos protetores para fabricação de recipientes de bebida e de alimento podem ser aplicados em substratos de metal e curados em filmes em velocidade alta, em linhas de revestimento de velocidade alta (por exemplo linhas de revestimento de bobina). Os agentes de revestimento são tipicamente aplicados em um processo de revestimento com rolo quer  
10 continuamente sobre linhas de bobina quer em batelada sobre linhas de revestimento de placa em metais finos tais como alumínio, placa de estanho, aço livre de estanho ou aço cromado, e então reagidos em temperaturas altas. Os metais revestidos assim produzidos são então moldados para formarem os artigos metálicos para embalagem desejados pelos processos tais como, por  
15 exemplo, estampagem profunda, estampagem, dobragem e flangeamento. Esta usinagem requer flexibilidade muito alta e adesão excelente dos agentes de revestimento usados. Em tais aplicações, os revestimentos preferivelmente não devem experimentar qualquer mudança na função protetora devido aos processos de remoldagem e, em adição, devem preferivelmente exibir adesão  
20 adequada e possuir superfícies intactas.

Linhas de revestimento de enrolamento de velocidade alta modernas tipicamente requerem revestimentos que secarão e curarão dentro de uns poucos segundos quando aquecidos rapidamente para as temperaturas de pico de metal de cerca de 215°C a cerca de 300°C. Muitos artigos  
25 metálicos para embalagem, após enchimento com os alimentos, são submetidos à exposição à temperatura alta similar em processos térmicos para conservação de alimento (por exemplo pasteurização ou esterilização). Após estes processos térmicos de temperatura alta, os revestimentos protetores idealmente exibem pouca ou nenhuma mudança com respeito à função

protetora, adesão, flexibilidade, aparência, ou composição química.

Os sistemas de multi-revestimentos da invenção podem ser aplicados como revestimentos em uma variedade de substratos metálicos tais como placa de estanho, aço livre de estanho, alumínio e suas ligas, e semelhantes. As composições podem ser aplicadas como um filme por meio convencional tal como, por exemplo, escovação, revestimento por rolo ou borriço. Revestimento por rolo é o método preferido quando se reveste metal plano para manufatura de latas e borriço é preferido quando se revestem latas pré-formadas.

10 Preferivelmente, a composição de sub-revestimento é aplicada como um filme ou uma camada livre de defeito substancialmente uniforme e contínuo sobre o substrato metálico usado, e a composição de sobre-revestimento é aplicada sobre a composição de sub-revestimento curada como um filme ou uma camada livre de defeito substancialmente uniforme e contínuo. Preferivelmente, as camadas de sub-revestimento e de sobre-revestimento estão substancialmente livres de defeitos, tais como, por exemplo, crateras, furos, e regiões não-umidas.

Revestimentos de metal são geralmente aplicados em placas metálicas em uma de duas maneiras, cada uma das quais envolve condições diferentes de revestimento e de cura. As placas de metal revestidas podem ser fabricadas em corpos de lata ou extremidades de lata em um estágio posterior da operação de manufatura.

Um processo, chamado de processo de cozimento de placa, envolve revestimento por rolo de placas metálicas grandes. Estas placas são então empilhadas verticalmente em prateleiras e as prateleiras são tipicamente deixadas em fornos por cerca de 10 minutos para alcançar temperaturas de pico de metal de cerca de 180°C a cerca de 205°C. Em um segundo processo conhecido como revestimento de bobina, rolos grandes de metal de bitola fina (por exemplo, aço ou alumínio) são desenrolados, revestidos por rolo, curados

por calor e enrolados de novo. Durante o processo de revestimento de bobina, o tempo de residência total nos fornos de cura variará de cerca de 2 segundos a cerca de 20 segundos com temperaturas de pico de metal tipicamente alcançando cerca de 215°C a cerca de 300°C.

5 A presente invenção pode ser útil como um borrifo aplicado, revestimento líquido para o interior de latas de alimento de placa de estanho ferrosa estirada de duas peças (daqui em diante latas D&I de placa de estanho). A presente invenção também oferece utilidade em aplicações de revestimento de outro substrato metálico. Estas aplicações adicionais incluem, 10 mas não são limitadas a: revestimento de bobina, revestimento de placa, e semelhante.

Um revestimento de bobina é descrito como o revestimento de uma bobina contínua composta de um metal (por exemplo, aço ou alumínio). Uma vez revestida, a bobina de revestimento é tipicamente submetida a um 15 ciclo curto de cura térmica, ultravioleta, e/ou eletromagnética, que acarreta a secagem e a cura do revestimento. Revestimentos de bobina proporcionam substratos de metal (por exemplo, aço e/ou alumínio) revestidos que podem ser transformados por fabricação em artigos moldados tais como latas de duas 20 peças de alimento, latas de três peças de alimento, extremidades de lata de alimento, extremidades de lata de bebida e semelhantes.

Um revestimento de placa é descrito como o revestimento de peças separadas de uma variedade de materiais (por exemplo, aço ou alumínio) que têm sido pré-cortados em 'placas' quadradas ou retangulares. Dimensões típicas destas placas são de aproximadamente um metro quadrado. 25 Uma vez revestida, a placa é curada. Uma vez secas e curadas, as placas do substrato revestido são coletadas e preparadas para fabricação subsequente. Revestimentos de placa proporcionam substrato de metal (por exemplo, aço ou alumínio) revestidos que podem ser fabricados com sucesso em artigos moldados tais como latas de duas peças de alimento, latas de três peças de

alimento, extremidades de lata de alimento, latas ferrosas e estiradas, extremidades de lata de bebida e semelhantes.

Em uma modalidade preferida, o método da presente invenção inclui aplicar uma composição de revestimento de sub-revestimento da presente invenção sobre a superfície de um substrato de metal para formar uma primeira camada de revestimento, aquecer o substrato revestido de modo que a primeira camada de revestimento cure pelo menos parcialmente para formar um filme curado aderido na superfície de substrato, aplicar uma composição de revestimento de sobre-revestimento para formar um filme curado aderido na superfície de substrato, aplicar uma composição de revestimento de sobre-revestimento da presente invenção sobre a primeira camada de revestimento para formar uma segunda camada de revestimento, e aquecer o substrato revestido de modo que a segunda camada de revestimento cure pelo menos parcialmente para formar um filme curado aderido na primeira camada de revestimento. A primeira camada de revestimento e a segunda camada de revestimento podem ser aplicadas em uma passagem única, em passagens múltiplas, ou em combinação com camadas de revestimento adicionais posicionadas entre o substrato metálico e a primeira camada de revestimento (por exemplo uma camada de primeira demão ou subjacente) ou sobre o topo da segunda camada de revestimento. Em algumas modalidades, uma ou mais camadas intermediárias pode estar incluída entre as primeira e segunda camadas de revestimento.

O método preferido de aplicação das composições de revestimento da presente invenção em substratos metálicos é revestimento por rolo (por exemplo, por revestimento por rolo direto, revestimento por rolo reverso, revestimento por rotogravura, e semelhantes). As composições de revestimento podem ser geralmente revestidas por rolo para produzir filmes curados possuindo pesos de filme de multi-revestimentos totais de cerca de 8 g/m<sup>2</sup> a cerca de 28 g/m<sup>2</sup>.

Em algumas modalidades, as composições de sub-revestimento ou de sobre-revestimento, após a aplicação no substrato metálico, são pelo menos parcialmente curadas (i.e. endurecidas ou reticuladas) pela exposição ao calor, à radiação actínica (por exemplo cura por ultravioleta ou infravermelho), radiação eletromagnética (por exemplo cura por feixe de elétrons), combinação delas e semelhantes. Em certas modalidades preferidas, a composição de sub-revestimento sobre o substrato de metal é pelo menos parcialmente reticulada antes de aplicar a composição de sobre-revestimento.

As composições de revestimento de sub-revestimento e de sobre-revestimento aplicadas podem ser secas e curadas por aquecimento para vaporizar pelo menos uma porção de quaisquer líquidos veículo e/ou para acelerar uma reação de reticulação. A composição revestida é tipicamente aquecida a 150-220°C por 1 a 20 minutos com o objetivo de formar um filme curado, seco.

Se o revestimento é aplicado usando um processo de cozimento de placa, o substrato metálico revestido é preferivelmente curado em uma temperatura de cerca de 175°C a cerca de 205°C por cerca de 8 a cerca de 10 minutos. Em contraste, quando o revestimento é realizado usando um processo de revestimento de bobina, o substrato metálico revestido é preferivelmente curado por aquecimento por cerca de 2 a cerca de 20 segundos em uma temperatura de cerca de 230°C a cerca de 300°C.

As composições de revestimento protetor endurecidas da presente invenção preferivelmente exibem boa adesão em ambos o substrato metálico e dentro das camadas revestidas (i.e. adesão de inter-revestimento). As composições de revestimento endurecidas sobre substratos metálicos podem ser moldadas mecanicamente para formar recipientes de gêneros alimentícios ou fechos de extremidade "fáceis de abrir"; por exemplo por estampagem profunda, dobragem e flangeamento. Após formação, os

recipientes de metal podem ser cheios com um gênero alimentício, e então esterilizados. As composições de revestimento protetor endurecidas da presente invenção exibem excelentes flexibilidade e resistência química, especialmente na presença de gêneros alimentícios contendo ácido acético, ácido cítrico e/ou ácido láctico, sem exibir perdas de adesão ou descoloração.

Os exemplos que seguem são intencionados para ilustrar a preparação e o uso da invenção presentemente descrita, mas em nenhum modo não são intencionados para serem limitantes.

#### EXEMPLOS

Exemplos 1-6 ilustram a síntese química de (co)polímeros de poliéster exemplares de acordo com a presente invenção. Exemplos 7-12 ilustram a síntese química de (co)polímeros (met)acrílicos funcionais exemplares contendo funcionalidade carboxila, hidroxila ou oxirano. Exemplos 13-15 ilustram a preparação de composições de revestimento de sub-revestimento exemplares contendo um (co)polímero de poliéster e um reticulador de sub-revestimento. Exemplos 16-18 ilustram a preparação de composições de revestimento de sobre-revestimento exemplares contendo (co)polímero de PVC dispersado em um líquido veículo substancialmente não-aquoso, um reticulador de sobre-revestimento, e um (co)polímero (met)acrílico funcional. Exemplos 19-22 ilustram o uso de sub-revestimentos e de sobre-revestimentos exemplares da presente invenção para proporcionar revestimentos protetores aos substratos metálicos. Exemplos 23-25 são exemplos comparativos.

#### **Exemplos 1-6: Síntese de (co)polímeros de poliéster**

O seguinte método geral foi usado para produzir poliésteres parcialmente obtidos por trans-esterificação de ésteres de ácidos dicarboxílicos (por exemplo tereftalato de dimetila), como no exemplo 1. As matérias-primas de Tabela 1, Exemplo 1 (todas disponíveis na Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, Missouri), exceto o ácido tereftálico, foram

carregadas no vaso de reação de uma aparelhagem de reação (equipada com uma coluna de fracionamento na parte de cima e um condensador de Dean-Stark para remover água, um agitador na parte de cima, e uma entrada de nitrogênio) na ordem listada em Tabela I. Os reagentes carregados foram aquecidos mantendo agitação sob uma atmosfera de nitrogênio ( $N_2$ ) seco até o início da destilação de metanol. Aquecimento foi continuado para manter a temperatura da coluna na parte de cima em cerca de 73-75°C com remoção de metanol até que 90% da quantidade teórica de metanol fosse removida.

Então o ácido tereftálico foi adicionado e aquecimento foi continuado para remoção de água mantendo a temperatura na cabeça da coluna entre 99 e 102°C. A temperatura do produto foi permitida aumentar progressivamente para cerca de 230°C. Os índices de acidez e de hidroxila foram checados regularmente, e a reação foi interrompida por esfriamento quando o índice de hidroxila do poliéster alcançou um valor de cerca de 30-40 mg de KOH/g de poliéster, e o índice de acidez alcançou um valor de cerca de 5 mg de KOH/g de poliéster.

O seguinte método geral foi usado para produzir uma série de (co)polímeros de poliéster exemplares baseados em diácidos, como no exemplos 2-6. As matérias-primas em Tabela I, Exemplos 2-6, todas disponíveis na Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, Missouri), foram carregadas no vaso de reação da aparelhagem de reação do Exemplo 1 na ordem listada na Tabela I. Os reagentes carregados foram aquecidos mantendo agitação sob uma atmosfera de nitrogênio ( $N_2$ ) seco até o início da destilação de água. Aquecimento foi continuado com remoção de água mantendo a temperatura na cabeça da coluna entre 99 e 102°C. A temperatura do produto foi permitida aumentar progressivamente para cerca de 230°C. Os índices de acidez e de hidroxila foram checados regularmente e a reação foi interrompida por esfriamento quando o índice de hidroxila do poliéster alcançou um valor de cerca de 25-35 mg de KOH/g de poliéster, e o índice de

acidez alcançou um valor de cerca de 5 mg de KOH/g de poliéster.

**Tabela I: Preparação de (co)polímeros de poliéster (Exemplos 1-6)**

Matéria-prima	Ex. 1 (% p/p)	Ex. 2 (% p/p)	Ex. 3 (% p/p)	Ex. 4 (% p/p)	Ex. 5 (% p/p)	Ex. 6 (% p/p)
Etileno-glicol	6,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,06
Propileno-glicol	19,40	0,00	3,30	0,00	0,00	3,37
Dietileno-glicol	0,00	22,50	19,00	26,48	36,42	18,88
Neopentil-glicol	0,00	15,00	13,00	0,00	0,00	13,39
Trimetilol-propano	4,20	2,00	2,30	1,96	1,96	2,41
Tereftalato de dimetila	58,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ácido isoftálico	0,00	30,50	25,40	29,24	28,54	25,34
Ácido tereftálico	12,40	30,00	36,00	28,73	28,03	35,55
Ciclo-hexano-dimetanol	0,00	0,00	0,00	13,60	0,00	0,00
Ácido graxo dimérico	0,00	0,00	0,00	0,00	5,05	0,00
<b>Características de produto</b>	-	-	-	-	-	-
Percentual de sólidos não-voláteis (% p/p)	52,0	53,0	52,5	52,5	53,4	52,0
Índice de hidroxila (mg KOH/g sólidos)	39	25	34	27	24	30
Viscosidade (mPa-s)	5	4	4,5	4,9	3,7	-

**Exemplos 7-9: Síntese de (co)polímero (met)acrílico carboxil-funcional**

Os seguinte método geral foi usado para produzir os três (co)polímeros (met)acrílicos carboxil-funcionais exemplares de Exemplos 7-9 como mostrado em Tabela II. As matérias-primas da Tabela II estão disponíveis em fornecedores listados em Tabela II. As percentagens dadas na tabela são padronizadas para 100 por cento em uma base de peso.

**Tabela II: Preparação de copolímeros (met)acrílicos carboxil-funcionais**

Matéria-prima	Matéria-prima disponível em	Exemplo 7 (% p/p)	Exemplo 8 (% p/p)	Exemplo 9 (% p/p)
Líquido veículo de sobre-revestimento, Solvesso 100™	Exxon/Mobil Chemical Co., Houston, TX	37,56	30,35	37,46
Metacrilato de butila	Elf Atochem, Inc., Philadelphia, PA	0,00	46,51	0,00
Metacrilato de etila	Elf Atochem, Inc., Philadelphia, PA	46,22	0	46,1
Ácido metacrílico	Elf Atochem, Inc., Philadelphia, PA	2,29	1,85	0,00
Ácido acrílico	Elf Atochem, Inc., Philadelphia, PA	0,00	0,00	1,92
Iniciador, peróxido de di-terc-butila, Trigonox B™	AKZO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, IL	1,21	1,63	2,00
Veículo líquido de sobre-revestimento, Butil-glicol	BP/Shell Chemicals, Houston, TX	12,72	19,66	12,52
<b>Características de produto</b>	-	-	-	-
Percentagem de sólidos não-voláteis (% p/p)	-	50,1	48,9	50,5
Índice de acidez (mg KOH/g sólidos)	-	29,8	25,5	28,5

O líquido veículo Solvesso 100<sup>TM</sup> foi adicionado em um frasco de reação de vidro equipado com um agitador mecânico, um condensador, uma entrada de nitrogênio, um termopar conectado em um controlador de temperatura, e uma manta de aquecimento conectada no controlador de temperatura. O frasco de reação foi cheio com nitrogênio (N<sub>2</sub>) seco e aquecido a cerca de 125-130°C. Os monômeros de Tabela II foram então adicionados no frasco de reação aquecido na ordem listada, e o iniciador peróxido de di-terc-butila Trigonox B<sup>TM</sup> foi adicionado para iniciar a polimerização por radical livre.

Após a adição de iniciador, a mistura reacional foi mantida a 125°C-130°C por cerca de quatro horas. Então o butil-glicol foi adicionado para reduzir o conteúdo de sólidos não-voláteis da solução de copolímero. Os produtos de (co)polímero (met)acrílico carboxil-funcional finais exibiram um índice de acidez de cerca de 25-30 mg de KOH/g de (co)polímero. Os (co)polímeros de (met)acrilato carboxil-funcional continham cerca de 1,85-2,3 por cento de ácido metacrílico ou de ácido acrílico em peso em uma base de sólidos secos.

#### Exemplo 10: Síntese de (co)polímero (met)acrílico hidroxil-funcional

O seguinte exemplo ilustra a preparação de (co)polímero (met)acrílico hidroxil-funcional como mostrado no exemplo 10. Os ingredientes da composição do (co)polímero de Exemplo 10 são incluídos abaixo na Tabela III.

20 **Tabela III: Preparação de copolímero (met)acrílico hidroxil-funcional**

Matéria-prima	Matéria-prima disponível em	Exemplo 10(g)
Diisobutil-cetona	BP/Shell Chemicals, Inc., Houston, TX	23,780,0
Iniciador, peróxido de di-terc-butila, Trigonox B <sup>TM</sup>	AKZO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, IL	54,5
Iniciador, azo-bis-isobutironitrila, VAZO-64	Wako Chemicals U.S.A., Dallas, TX	54,5
Metacrilato de metila	Elf Atochem, Inc., Philadelphia, PA	19,120,0
Metacrilato de 2-hidróxi-etila	Elf Atochem, Inc., Philadelphia, PA	1,000,0
Iniciador, peróxido de di-terc-butila, Trigonox B <sup>TM</sup>	AKZO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, IL	236,1
Iniciador, azo-bis-isobutironitrila, VAZO-64	Wako Chemicals U.S.A., Dallas, TX	204,3
Agente de transferência de cadeia, n-dodecil-mercaptano	Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, Missouri	118,0
<b>Características de produto</b>	-	-
Porcentagem de sólidos não-voláteis (% p/p)	-	46
Índice de hidroxila (mg KOH/ g sólidos)	-	30-35

Disobutil-cetona (23,78 kg) foi adicionada em um vaso de reação seco limpo e coberta com nitrogênio (N<sub>2</sub>) seco. A diisobutil-cetona foi aquecida para 110°C. Então 54,5 g de Trigonox B<sup>TM</sup>, um iniciador de polimerização peróxido de di-t-butila disponível na AKZO-Nobel Chemicals, Inc (Chicago, Illinois), e 54,5 g de VAZO 64, um iniciador de polimerização azo-bis-isobutironitrila disponível na Wako Chemicals U.S.A. (Dallas, Texas), foram adicionados na diisobutil-cetona aquecida.

Em um vaso separado foi preparada uma pré-mistura de monômeros contendo 19,12 kg de metacrilato de metila, 1 kg de metacrilato de 2-hidróxi-etila, 204,3 g de VAZO 64, 118,0 g de n-dodecil-mercaptano, e 236,1 g de Trigonox B<sup>TM</sup>. Após cinco minutos, dez por cento em peso da pré-mistura de monômeros foi rapidamente adicionado no vaso de reação. O restante 90 por cento da pré-mistura de monômeros foi então adicionado lentamente no vaso de reação durante um período de tempo de três horas mantendo a temperatura da mistura reacional a cerca de 110°C. Após o período de adição de três horas, o vaso armazenando a mistura de monômeros foi então lavado com 331,4 g de diisobutil-cetona, que foram então adicionados no reator. Após a adição da mistura inteira de monômeros e da lavagem no reator, a mistura reacional foi mantida a 110°C por um adicional de 30 minutos. Então, mantendo a temperatura de reação a 110°C, uma solução de 308,7 g de peroxoato de t-butila em 308,7 g de diisobutil-cetona foi adicionada na mistura reacional em doze porções iguais em intervalos de 15 minutos. A mistura reacional resultante foi mantida a 110°C por 60 minutos, então foi esfriada. O produto de reação resultante continha 46% em peso de copolímero de metacrilato de etila - metacrilato de 2-hidróxi-etila. O (co)polímero (met)acrílico hidroxil-terminal continha cerca de 95% de metacrilato de etila e 5% de metacrilato de 2-hidróxi-etila em peso em uma base de sólidos secos.

**Exemplos 11-12: Síntese de (co)polímeros (met)acrílicos oxirano-**

**funcionais**

Os seguintes exemplos (cujos ingredientes de composição estão resumidos abaixo na Tabela IV) ilustram a preparação de (co)polímeros (met)acrílicos oxirano-funcionais úteis na presente invenção. Exemplos adicionais são proporcionados por Exemplo 1, Corridas 1-4, de Pedido de Patente U.S. copendente 20040259989, intitulado "Aqueous dispersions and coatings", depositado aos 2 de abril de 2004, que é aqui incorporado como referência. Outros exemplos adequados são proporcionados em Patente U.S. de No. 6.916.875 publicada, depositada aos 2 de agosto de 2002 e cedida a um cessionário comum, que é aqui incorporada como referência.

**Tabela IV: Preparação de (co)polímeros (met)acrílicos oxirano-funcionais**

Matéria-prima	Matéria-prima disponível em	Ex. 11 (g)	Ex. 12 (g)
Líquido veículo de sobre-revestimento, n-Butanol	Exxon/Mobil Chemical Houston, TX	245,0	0,0
Líquido veículo de sobre-revestimento, Butyl Cellosolve™	BP/Shell Chemicals, Houston, TX	804,0	0,0
Líquido veículo de sobre-revestimento, Di-isobutilcetona	Dow Chemical Co., Midland, MI	0,0	132,3
Iniciador peroxoato de t-butila	Sigma-Aldrich St. Louis, MO	14,2	0,0
Estireno	Ditto	1162,0	0,0
Metacrilato de 2-hidróxi-etila	Elf Atochem, Inc., Philadelphia, PA	888,0	0,0
Metacrilato de glicidila	Sigma-Aldrich	64,1	105,8
Metacrilato de etila	Atofina Chemicals Philadelphia, PA	-	423,6
Iniciador peroxoato de t-butila	As Above	90,4	0,0
Iniciador, peróxido de t-butila	Aztec Peroxides, Houston, TX		21,2
Líquido veículo de sobre-revestimento, Butyl Cellosolve™	Como acima	105,0	201,2
peroxoato de t-butila	Como acima	14,2	0,0
Luperox DTA™	Atofina Chemicals Philadelphia, PA	0,0	21,2
Líquido veículo de sobre-revestimento, Butyl Cellosolve™	Como acima	27,0	94,7
peroxoato de t-butila	Como acima	3 x 4,34	0,0
Porcentagem de sólidos não-voláteis (% p/p)	-	-	55,0

No exemplo 11, foi proporcionada uma aparelhagem de reação

equipada com um frasco de reação, agitador, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e atmosfera de nitrogênio. No frasco foram adicionados 245 g de n-butanol e 804 g de Butyl Cellosolve™. O frasco de reação foi então cheio com nitrogênio (N<sub>2</sub>) seco. O frasco foi aquecido para 98°C, e 14,2 g de peroxoato de t-butila foram adicionados. Em um vaso separado, uma pré-mistura de monômeros foi preparada contendo 1162 g de estireno, 888 g de metacrilato de 2-hidróxi-etila, 64,1 g de metacrilato de glicidila, e 90,4 g de peroxoato de t-butila.

Após cinco minutos a pré-mistura de monômeros foi adicionada no frasco no decorrer de duas horas e meia mantendo a temperatura em 97°C a 101°C. Uma pré-mistura de iniciador compreendendo 105 g de Butyl Cellosolve™ e 45,1 g de peroxoato de t-butila foi então preparada. Quando a adição de pré-mistura de monômeros estava completa, o vaso de pré-mistura foi lavado com 43 g de Butyl Cellosolve. A pré-mistura de iniciador foi então adicionada durante um período de uma hora. Quando a adição de pré-mistura de iniciador estava completa, o vaso foi lavado com 27 g de Butyl Cellosolve™.

A batelada foi mantida a de 98°C a 99°C por uma hora. No final de uma hora 4,34 g de peroxoato de t-butila foram adicionados e a batelada foi mantida por uma hora. No final de uma hora uma segunda adição de 4,34 g de peroxoato de t-butila foi feita e a batelada foi mantida uma hora adicional. No final de uma hora uma terceira adição de 4,34 g de peroxoato de t-butila foi feita e a batelada foi mantida uma hora. A batelada foi então esfriada, dando um (co)polímero (met)acrílico oxirano-funcional possuindo um índice de oxirano de 0,018 equivalentes/100 gramas de (co)polímero sólido, e um índice de acidez de aproximadamente 2-3 mg de KOH/g de (co)polímero, e um conteúdo de sólidos não-voláteis de 62,5 por cento em peso.

Exemplo 12, foi proporcionada uma aparelhagem de reação

equipada com um frasco de reação, agitador, condensador de refluxo, termopar, manta de aquecimento e atmosfera de nitrogênio. O frasco de reação foi então cheio com nitrogênio (N<sub>2</sub>) seco. No frasco foram adicionados 132,3 g de di-isobutil-cetona (DIBK). O frasco foi aquecido para 140°C. Em um vaso separado, foi preparada uma pré-mistura de monômeros contendo 423,6 g de metacrilato de metila, 105,8 g de metacrilato de glicidila e 21,2 g de catalisador peróxido de di-t-butila. Estes ingredientes foram misturados por cerca de 30 minutos, então foram adicionados no frasco de reação durante um período de uma hora. A temperatura foi mantida a cerca de 140-145°C. A taxa de refluxo foi baixa a moderada.

Após um período de adição de quatro horas, a batelada foi mantida por 90 minutos a 140-145°C. Cerca de uma hora antes do final dos 90 minutos, foi preparada uma pré-mistura contendo 201,2 g de Butyl Cellosolve<sup>TM</sup> e 21,2 g de Luperox DTA<sup>TM</sup> e permitida misturar por cerca de 30 minutos. Cerca de 30 minutos antes do final do tempo de 90 minutos, a temperatura foi lentamente aumentada para cerca de 145-150°C. No final do tempo de 90 minutos, Butyl Cellosolve<sup>TM</sup>/ Luperox DTA<sup>TM</sup> foram adicionados no frasco de reação durante cerca de duas horas mantendo uma temperatura de cerca de 145-150°C. Após outro período de duas horas, 94,8 g de Butyl Cellosolve<sup>TM</sup> foram adicionados e a batelada foi permitida esfriar para 120°C, com esfriamento contínuo para 60°C e então para a temperatura ambiente.

#### **Exemplos 13-15: Preparação de composições de revestimento de sub-revestimento exemplares**

No exemplo 13, uma composição de revestimento de sobre-revestimento (a) exemplar contendo (i) um (co)polímero de poliéster, e (ii) um reticulador de sob-revestimento (isocianato bloqueado), foram preparadas usando os materiais e de acordo com a formulação resumida em Tabela V abaixo.

**Tabela V: Preparação de composição de revestimento de sobre-revestimento exemplar**

Matéria-prima	Matéria-prima disponível de	Ex. 13 (g)
Líquido veículo de sub-revestimento, Dibutil-Éter (DBE)	DuPont Chemical Corp., Wilmington, DE	80,0
Líquido veículo de sub-revestimento, Aromatic Solvent 100	Exxon-Mobil Chemical Co. Houston, TX	80,0
Líquido veículo de sub-revestimento, Eastman EB <sup>TM</sup> Solvent	Eastman Chemical Co. Knoxville, TN	40,0
Reticulador de sub-revestimento, 2-butanona-oxima isocianato-bloqueado, Vestanat B 1358A <sup>TM</sup>	Degussa, A.G. Marl, Alemanha	22,1
(Co)polímero de poliéster, Dynapol L 952 <sup>TM</sup>	Degussa, A.G. Marl, Alemanha	133,4
Líquido veículo de sub-revestimento, Aromatic Solvent 100	Exxon-Mobil Chemical Co. Houston, TX	25,1
Pasta de alumínio, A-2291FG	Silberline Manufacturing Co.	25,1
Líquido veículo de sub-revestimento, Ciclo-hexanona	BASF Corp.	5,3
Catalisador FASCAT 4102 <sup>TM</sup>	Atofina-ARKEMA Chemicals, Philadelphia, PA	0,2
Catalisador FASCAT 2003 <sup>TM</sup>	Atofina-ARKEMA Chemicals, Philadelphia, PA	0,6
Líquido veículo de sub-revestimento, Dibutil-Éter (DBE)	Dow Chemical Co. Midland, MI	5
Líquido veículo de sub-revestimento, Aromatic Solvent 100	Exxon-Mobil Chemical Co. Houston, TX	52,2
Líquido veículo de sub-revestimento, Diisobutil-cetona	Dow Chemical Co. Midland, MI	31,0

Como mostrado em Tabela V, dibutil-éter (DBE), Aromatic Solvent 100<sup>TM</sup> e Glycol Ether EB<sup>TM</sup> foram adicionados em um vaso misturador. (Co)polímero vinílico em solução UCAR VMCA<sup>TM</sup> foi então adicionado no vaso misturador e agitado até que todo o (co)polímero fosse dissolvido. Reticulador de sub-revestimento 2-butanona-oxima isocianato-bloqueado, Vestanat B 1358A<sup>TM</sup> e (co)polímero de poliéster Dynapol L 952<sup>TM</sup> possuindo funcionalidade numérica média baixa foram então adicionados no vaso misturador e misturados até que os componentes de (co)polímero fossem dissolvidos.

Em um recipiente separado, Aromatic Solvent 100 e pasta de floco de alumínio A-2291FG foram pré-misturados até ser obtida uma consistência lisa, então a dispersão de pigmento foi adicionada no vaso misturador com misturação adicional. Dois catalisadores, FASCAT 4102<sup>TM</sup> e FASCAT 2003<sup>TM</sup> foram adicionados na ciclo-hexanona em um recipiente separado, misturados até homogêneo, então adicionados no vaso misturador com misturação adicional. Dibutil-éter (DBE), Aromatic Solvent 100 e diisobutilcetona foram então adicionados no vaso misturador, e a composição de revestimento de sub-revestimento foi misturada até substancialmente homogêneo.

No exemplo 14, composições de revestimento de sub-revestimento (a) exemplares contendo (i) uma mistura de (co)polímero de poliéster, e (ii) um reticulador de sub-revestimento (fenólico), foram preparadas usando os materiais incluídos em Tabela VI abaixo e anidrido de ácido carboxílico os métodos descritos abaixo.

15 **Tabela VI: Preparação de composição de revestimento de sub-revestimento exemplar**

Matéria-prima	Matéria-prima disponível em	Ex. 14 (% p/p)	Ex. 15 (% p/p)
Líquido veículo de sub-revestimento DOWANOL <sup>TM</sup> PM Acetate	Dow Oxygenated Solvents, Midland, MI	16,31	16,31
Líquido veículo de sub-revestimento, Xileno	Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO	8,10	8,10
(Co)polímero de poliéster	Exemplo 1	10,02	0,00
(Co)polímero de poliéster	Exemplo 2	52,22	0,00
(Co)polímero de poliéster URALAC ZW5007SH	DSM Resins U.S., Inc., Augusta, GA	0,00	62,24
Resina fenólica resol @ 76% p/p em n-Butanol, BAKELITE PF 6470 LB <sup>TM</sup>	BAKELITETM, A.G., Iserlohn, Alemanha	8,90	8,90
Resina fenólica resol a 55% p/p em n-Butanol, VARCUM 2227 B55 <sup>TM</sup>	Reichhold Chemical A.G. Áustria	3,95	0,00
Resina fenólica resol BAKELITE 9989LB <sup>TM</sup>	BAKELITETM, A.G., Iserlohn, Alemanha	0,00	3,95
Catalisador CYCAT 600 <sup>TM</sup>	Cytec Surface Specialties, West Paterson, NJ	0,06	0,06
Líquido veículo de sub-revestimento DOWANOL PM <sup>TM</sup>	Dow Oxygenated Solvents, Midland, MI	0,24	0,24
Catalisador ADDITOL XK406 <sup>TM</sup>	Cytec Surface Specialties, West Paterson, NJ	0,20	0,20

Como mostrado acima em Tabela VI, uma mistura de dois (co)polímeros de poliéster sintético de Exemplos 1 e 2, preparados em uma razão em peso de cerca de 1/5, foi adicionada em uma mistura de solventes substancialmente não-aquosos de DOWANOL™ PM Acetate e xileno em um vaso misturador com agitação externa. As duas resinas de poliéster hidroxil-funcional exibiram um índice de hidroxila de 25 e 39 mg de KOH por grama de resina, respectivamente.

As duas resinas reticuladores fenólicas resol, Bakelite PF 6470 LB™ e VARCUM 2227 B55™, foram fornecidas pré-dissolvidas em n-butanol e foram adicionadas no vaso misturador com agitação externa. Catalisador CYCAT 600™ pré-dissolvido em DOWANOL™ PM Acetate a cerca de 20 % p/p foi então adicionado no vaso misturador, seguido pela adição de catalisador ADDITOL XL406™.

No Exemplo 15, uma variação preferida de Exemplo 14, um (co)polímero de poliéster único comercialmente disponível, URALAC ZW5007SH™, substituiu a mistura de dois (co)polímeros de poliéster dos Exemplos 1 e 2. Em adição, um reticulador fenólico resol, BAKELITE 9989LB™, substituiu a solução de VARCUM 2227 B55™. A mistura de sub-revestimento acima foi misturada até ser obtida uma solução de revestimento de fluidez livre, substancialmente homogênea. Esta composição de sub-revestimento foi usada para revestir substratos metálicos para uso na fabricação de rolos de metal. As percentagens dadas em Tabela VI são padronizadas para 100.

#### **Exemplos 16-18: Preparação de composições de revestimento de sobre-revestimento exemplares**

No exemplos 16-17, composições de revestimento de sobre-revestimento exemplares contendo (co)polímero de poli(cloreto de vinila) dispersado em um líquido veículo de sobre-revestimento substancialmente não-aquoso, um reticulador (fenólico) de sobre-

revestimento, e um (co)polímero (met)acrílico oxirano-funcional, foram preparadas usando os materiais e de acordo com a formulação resumida em Tabela VII. Os pesos apresentados em Tabela VI são em gramas, e correspondem aos pesos de matérias-primas  
5 requeridos para produzir uma batelada de 500 g de composição de sub-revestimento.

No exemplo 16, Glycol Ether EB<sup>TM</sup> e diisobutil-cetona foram adicionados em um vaso misturador. (Co)polímero vinílico em solução UCAR VMCA<sup>TM</sup> foi então adicionado no vaso misturador e  
10 agitado até que todo o (co)polímero fosse dissolvido. (Co)polímero de PVC Geon 178<sup>TM</sup> foi adicionado no vaso misturador e dispersado em velocidade alta por aproximadamente 30 minutos, mantendo a temperatura entre 29 e 35°C. O (co)polímero (met)acrílico oxirano-funcional de Exemplo 11 e SANTOLINK EP 560<sup>TM</sup>, um  
15 reticulador de sobre-revestimento de fenol-formaldeído foram adicionados no vaso misturador com misturação adicional. Glycol Ether EB<sup>TM</sup>, Aromatic Solvent 100, ácido fosfórico 10% em 2- propanol (catalisador), e dispersão de cera sintética Lanco Glidd 4518V<sup>TM</sup> foram então adicionados no vaso misturador, e a  
20 composição de revestimento de sobre-revestimento foi misturada até uniforme.

No exemplo 17, Glycol Ether EB<sup>TM</sup> e diisobutil-cetona foram adicionados em um vaso misturador. (Co)polímero vinílico em solução UCAR VMCA<sup>TM</sup> foi então adicionado no vaso misturador e  
25 agitado até que todo o (co)polímero fosse dissolvido. (Co)polímero de PVC Geon 178<sup>TM</sup> foi adicionado no vaso misturador e dispersado em velocidade alta por aproximadamente 30 minutos, mantendo a temperatura entre 29 e 35°C.

**Tabela VII: Preparação de composição de revestimento de sobre-**

**revestimento**

Matéria-prima	Matéria-prima disponível em	Ex. 16 (g)	Ex. 17 (g)
Líquido veículo de sobre-revestimento, Glycol Ether EB <sup>TM</sup>	Dow Oxygenated Solvents, Midland, MI	30,0	26,0
Líquido veículo de sobre-revestimento, Diisobutilcetona	Dow Chemical Co. Midland, MI	65,0	55,5
(Co)polímero vinílico, UCAR VMCA <sup>TM</sup>	Dow Chemical Co. Midland, MI	14,5	12,5
(co)polímero de PVC, GEON 178 <sup>TM</sup>	PolyOne Corp. Pasadena, TX	230,5	197,5
Líquido veículo de sobre-revestimento, Aromatic Solvent 100	Exxon-Mobil Chemical Co. Houston, TX	0	35,5
Pasta de alumínio A-2291FG	Silberline Manufacturing Co.	0	35,5
Copolímero (met)acrílico de GMA oxirano-funcional	Exemplo 12	79,0	67,5
Reticulador de sobre-revestimento de fenol-formaldeído básico-funcional, SANTOLINK EP 560 <sup>TM</sup>	CYTEC Surface Specialties, West Paterson, NJ	32,5	28,0
Líquido veículo de sobre-revestimento, Glycol Ether EB <sup>TM</sup>	Dow Oxygenated Solvents, Midland, MI	12,5	11,0
Líquido veículo de sobre-revestimento, Aromatic Solvent 100	Exxon-Mobil Chemical Co. Houston, TX	12,5	11,0
Solução de ácido fosfórico 10% em 2-propanol	The Valspar, Corp. Pittsburg, PA	15,5	13,5
Dispersão de cera sintética, Lanco Glidd 4518V	Lubrizol, Corp. Wickliffe, OH	8,0	6,5

Em um recipiente separado, Aromatic Solvent 100 e pasta de floco de alumínio A-2291FG foram pré-misturados até ser obtida uma consistência lisa, então a dispersão de pigmento foi adicionada no vaso misturador com misturação adicional. Um (co)polímero acrílico de metacrilato de glicidila (GMA) oxidano-funcional e SANTOLINK EP 560<sup>TM</sup>, um reticulador de sobre-revestimento de fenol-formaldeído básico-funcional foram adicionados no vaso misturador com misturação adicional. Glycol Ether EB<sup>TM</sup>, Aromatic Solvent 100, ácido fosfórico 10% em 2-propanol (catalisador), e dispersão de cera sintética Lanco Glidd 4518V<sup>TM</sup> foram então adicionados no vaso misturador, e a composição de revestimento de sobre-revestimento foi misturada até ficar uniforme.

No exemplo 18, uma composição de revestimento de sobre-revestimento exemplar contendo uma resina de poli(cloreto de vinila) dispersada em um líquido veículo de sobre-revestimento substancialmente não-aquoso, um reticulador (fenólico) de sobre-revestimento, e um (co)polímero (met)acrílico carboxil-funcional, foi preparada usando os materiais e de acordo com a formulação resumida em Tabela VIII. As percentagens dadas em Tabela VIII são padronizadas para 100 por cento em uma base em peso. As matérias-primas foram carregadas no vaso misturador na ordem listada em Tabela VIII. Lanolina foi adicionada em um vaso misturador agitado contendo Aromatic Solvent 100 KB91<sup>TM</sup>, Aromatic Solvent European (EU)<sup>TM</sup>, DOWANOL<sup>TM</sup> PM Acetate e Glycol Ether EB<sup>TM</sup>. O (co)polímero (met)acrílico carboxil-funcional de Exemplo 7 foi então adicionado no vaso misturador com misturação adicional. Homopolímero de PVC GEON 178<sup>TM</sup> foi então adicionado no vaso e misturado com um dispersor de velocidade alta por aproximadamente 60 minutos a 30-35°C para obter uma dispersão de PVC substancialmente homogênea, tomando o cuidado de não ultrapassar a temperatura de 35°C.

Duas resinas reticuladores fenólicas resol, VARCUM 2227 B55<sup>TM</sup> e DUREZ 33163<sup>TM</sup>, foram então adicionadas no vaso misturador com agitação adicional. Dispersão de cera LUBA-PRINT 887/C<sup>TM</sup> foi então adicionada com misturação adicional, seguida por removedor de cloreto de hidrogênio TINSTAB OTS 17 MS<sup>TM</sup> em uma mistura de xileno e acetato de etila. Após misturação adicional, catalisador sec-butóxido de alumínio foi adicionado na mistura, seguido por misturação adicional. A mistura de sobre-revestimento de Exemplo 8 foi misturada até ser obtida uma dispersão de revestimento de fluidez livre, macroscopicamente homogênea.

**Tabela VIII: Preparação de composição de revestimento de sobre-**

**revestimento exemplar**

Matéria-prima	Matéria-prima disponível em	Exemplo 18 (% p/p)
Líquido veículo de sobre-revestimento, Aromatic Solvent 100 KB91 <sup>TM</sup>	Exxon/Mobil Chemical Co., Houston, TX	7,35
Líquido veículo de sobre-revestimento, Aromatic Solvent 100 EU <sup>TM</sup>	Exxon/Mobil Chemical Co., Machelen, Bélgica	1,89
Líquido veículo de sobre-revestimento, Glycol Ether EB <sup>TM</sup>	Dow Oxygenated Solvents, Inc., Midland, MI	7,88
Líquido veículo de sobre-revestimento DOWANOL PM Acetate <sup>TM</sup>	Dow Oxygenated Solvents, Inc., Midland, MI	8,42
Lanolina	Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO	0,63
Copolímero (met)acrílico carboxil-funcional	Exemplo 7	11,79
Homopolímero de PVC GEON 178 <sup>TM</sup>	PolyOne Corp., Pasadena, TX	40,39
Resina fenólica resol VARCUM 2227 B 55 <sup>TM</sup>	Reichhold Chemical A.G. Áustria	5,69
Resina fenólica resol DUREZ 33163 <sup>TM</sup>	DUREZ Corp, Dallas, TX	11,06
Lubrificante / dispersão de cera LUBA-PRINT 887/C <sup>TM</sup>	L. P. Bader & Co., GmbH, Rottweil, Alemanha	1,28
Líquido veículo de sobre-revestimento, Xileno	Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO	1,44
Líquido veículo de sobre-revestimento, Ethyl Acetate <sup>TM</sup>	Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO	0,51
Removedor de cloreto de hidrogênio TINSTAB OTS 17 MS <sup>TM</sup>	AKZO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, IL	1,05
Catalisador sec-butóxido de alumínio	AKZO-Nobel Chemicals, Inc., Chicago, IL	0,62

**Exemplos 19-22: Substratos revestidos com as composições de revestimento da invenção**

5 Para demonstrar a utilidade de uma composição de revestimento da presente invenção, uma composição de revestimento de revestimento duplo exemplar livre de BPA, BPF, BADGE e BFDGE descrita acima foi aplicada em placas de aço estanhado (placa de estanho eletro galvanizada, ETP).

10 No exemplo 19, o sub-revestimento de Exemplo 13 foi aplicado no substrato metálico usando um bastão aplicador enrolado com

arame #12 em um peso de revestimento curado selecionado de  $6,2 \text{ g/m}^2$ , então cozido (em forno) por dez minutos a cerca de  $204^\circ\text{C}$  para efetuar a cura. O sobre-revestimento de Exemplo 16 foi então aplicado no substrato de metal revestido com sub-revestimento curado usando um bastão aplicador enrolado com arame #14 em um peso de revestimento curado selecionado de  $11,6 \text{ g/m}^2$ , então cozido (em forno) por dez minutos a cerca de  $204^\circ\text{C}$  para efetuar a cura.

No exemplo 20, o sub-revestimento de Exemplo 13 foi aplicado no substrato metálico usando um bastão aplicador enrolado com arame #12 em um peso de revestimento curado selecionado de  $6,4 \text{ g/m}^2$ , então cozido (em forno) por dez minutos a cerca de  $204^\circ\text{C}$  para efetuar a cura. O sobre-revestimento de Exemplo 17 foi então aplicado no substrato de metal revestido com sub-revestimento curado usando um bastão aplicador enrolado com arame #14 em um peso de revestimento curado selecionado de  $11,6 \text{ g/m}^2$ , então cozido (em forno) por dez minutos a cerca de  $204^\circ\text{C}$  para efetuar a cura.

As placas revestidas curadas de Exemplos 19 e 20 foram então avaliadas para flexibilidade por estampagem de extremidades de lata de alimento fácil-de-abrir 206 e por estiramento de latas de alimento 202x200.

No exemplo 21, a composição de revestimento de sobre-revestimento de dois (co)polímeros de poliéster misturados exemplar de Exemplo 14 foi aplicada como uma primeira demão ou revestimento base em placas enroladas de estanho eletro galvanizadas (ETP) em uma quantidade suficiente para proporcionar cerca de  $7 \text{ g/m}^2$  em uma base de peso seco, então deixada em forno (curada) por cerca de dez minutos (tempo de residência no forno) em uma temperatura de forno de cerca de  $200^\circ\text{C}$  (temperatura de pico do forno) por cerca de 12 minutos (tempo de residência no forno) para proporcionar uma composição de sobre-revestimento curada, reticulada, aderente sobre a composição de sobre-revestimento cobrindo o substrato metálico. A composição de revestimento de sobre-revestimento exemplar de Exemplo 18 foi então aplicada como uma laca ou revestimento de topo sobre

a camada de primeira demão de sub-revestimento em aproximadamente 14 g/m<sup>2</sup> (peso de filme seco) e cozida em uma temperatura de forno de cerca de 190°C (temperatura de pico de forno) por cerca de dez minutos (tempo de residência no forno). As placas enroladas de multi-revestimentos curados e

5 revestidas de Exemplo 21 foram processadas em fechos de extremidade “fáceis-de-abrir” de diâmetro de 65 mm.

No exemplo 22, a composição de revestimento de sub-revestimento de única resina de poliéster exemplar de Exemplo 15 foi aplicada como primeira demão ou revestimento base em placas enroladas de

10 aço livre de estanho (TFS) em uma quantidade suficiente para proporcionar 8 g/m<sup>2</sup> (peso de filme seco) de composição de revestimento curada sobre a superfície enrolada, então foi deixada em forno por cerca de 12 minutos (tempo de residência no forno) a cerca de 200°C (temperatura de pico do forno) para proporcionar uma composição de revestimento curada, reticulada,

15 aderente sobre o substrato metálico. A composição de revestimento de sobre-revestimento exemplar de Exemplo 18 foi então aplicada como uma laca ou revestimento de topo sobre a camada de primeira demão de sub-revestimento curada em aproximadamente 12 g/m<sup>2</sup> (peso de filme seco) e cozida em uma temperatura de forno de cerca de 190°C (temperatura de pico do forno) por

20 cerca de dez minutos (tempo de residência no forno). As placas enroladas de multi-revestimentos curados foram processadas em fechos de extremidade “fáceis de abrir” de diâmetro de 83 mm.

#### **Exemplos 23-25 (comparativos): Substratos revestidos com composições de controle**

25 Exemplo 23 é uma composição de “laca dourada” baseada em epóxido de revestimento duplo comercial que inclui uma primeira demão de sub-revestimento contendo uma combinação de um (co)polímero epoxídico e um (co)polímero fenólico e uma laca de revestimento de topo contendo uma combinação de um organossol de poli(cloreto de vinila), um (co)polímero

fenólico e um estabilizador de PVC de óleo de linhaça epoxidado (ELO) / NOGE (disponível na Valspar Corp., Pittsburgh, PA). A composição de laca dourada de controle de Exemplo 23 foi aplicada em placas enroladas de placa de estanho eletrolgalvanizada (ETP) em aproximadamente 6,2 g/m<sup>2</sup> para o sub-revestimento e 11,6 g/m<sup>2</sup> para o sobre-revestimento.

Exemplos 24-25 são duas diferentes composições de controle de “laca dourada” epoxídicas de revestimento triplo comercialmente disponíveis preparadas usando uma primeira demão de sub-revestimento contendo uma combinação de uma resina epoxídica e uma resina fenólica e duas camadas de uma laca de revestimento de topo contendo uma combinação de um organossol de poli(cloreto de vinila), uma resina fenólica e um estabilizador de óleo de feijão-soja epoxidado (ESBO) / NOGE. A primeira demão de sub-revestimento de cada um dos Exemplos 24-25 foi aplicada em aproximadamente 4-5 g/m<sup>2</sup>, e a laca de sobre-revestimento foi aplicada em duas passagens em aproximadamente 12 g/m<sup>2</sup> por passagem (Exemplo 24) ou 8 g/m<sup>2</sup> por passagem (Exemplo 25). As composições de controle de Exemplos 24-25 foram aplicadas em placas enroladas de placa de estanho eletrolgalvanizada e deixadas em forno para proporcionar um revestimento protetor curado usado para fabricar recipientes de armazenagem de alimento e fechos de extremidade “fáceis-de-abrir” de diâmetro d 65 mm.

#### **Avaliação de substratos metálicos revestidos com composições de revestimento**

Os substratos metálicos revestidos com sistema de multi-revestimentos da invenção foram testados, comparativamente com as composições de controle de Exemplos 23-25, para uso em fabricação de recipientes de armazenagem de gêneros alimentícios e particularmente fechos metálicos para recipientes de bebida ou de alimento. Em adição à extensão de cura dos revestimentos e sua aparência estética visual quando revestidos sobre os substratos metálicos, outras características importantes das composições de

revestimento curadas da presente invenção preferivelmente incluem: (1) provisão de um revestimento capaz de aderir no substrato metálico, (2) provisão de um revestimento que exhibe excelente flexibilidade, e (3) intensificação da inibição contra corrosão do substrato metálico, particularmente sob condições de esterilização ou de pasteurização.

Conseqüentemente, os revestimentos curados de Exemplos 19-25 foram testados para adesão no substrato metálico, para flexibilidade, para capacidade de inibir corrosão do substrato metálico e para resistência química aos gêneros alimentícios modelo e nas condições de esterilização. Os seguintes métodos de teste são oferecidos para auxiliar no entendimento da presente invenção e não são para serem entendidos como limitantes do escopo da mesma. Os substratos metálicos compósitos revestidos e componentes de recipiente de alimento de multi-partes descritos acima foram avaliados pelos seguintes testes:

#### 15 **Desempenho de filme curado**

##### Porosidade / uniformidade do revestimento

Este método de teste determina a quantidade de superfície de substrato metálico que não tem sido efetivamente revestida pelo revestimento protetor. A extensão de exposição de metal para os substratos metálicos (por exemplo latas ou fechos) foi determinada usando um WACO Enamel Rater (Wilkens-Anderson Co., Chicago, IL) em modo de 4 segundos usando uma solução eletrolítica consistindo de 989,7 gramas de água deionizada, 10 g de cloreto de sódio (NaCl) e 0,3 g de Aerosol OT-B (disponível na CYTEC Industries, West Paterson, N.J.).

25 Se algum metal não revestido estiver presente sobre a superfície do substrato metálico, então uma corrente será passada entre estas duas sondas e registra como um valor no mostrador LED. O LED exhibe as correntes transportadas em miliampère, ou mais comumente referidas como 'mA'. A corrente que é passada é diretamente proporcional à quantidade de

metal que não tem sido efetivamente revestida com revestimento. O objetivo é alcançar cobertura de revestimento de 100% sobre o substrato metálico, que resultaria em uma leitura LED de 0,0 mA.

#### Adesão em hachura cruzada

5                    Para avaliar a adesão, latas e fechos de extremidade de lata foram submetidos a uma variedade de latas para determinar a adesão do revestimento em substrato metálico, incluindo, por exemplo, o teste de adesão em hachura cruzada.

10                    Para Exemplos 19-20 e Exemplo Comparativo 23 apenas, os testes de adesão em hachura cruzada foram realizados de acordo com o ASTM Test Method D 3359 - Test Method B. No teste de adesão em hachura cruzada, a região de espaço confinante da lata ou a extremidade da lata é ‘cruzadamente hachurada’ em um padrão ‘semelhante ao jogo da velha’. Uma vez tendo sido feito este padrão de hachura cruzada esta região é investigada com fita Scotch® #610 (3M Company, St. Paul, MN) para avaliar a capacidade do revestimento para manter adesão nesta área. A escala de avaliação da adesão é 0-10, com ‘10’ significando que 100% do revestimento nesta área tem mantido adesão, um ‘9’ significando que 90% do revestimento permanece na área testada, e assim por diante. Um ‘0’ é designado quando 15  
20 100% do revestimento nesta região é removido pela fita. A avaliação de adesão relatada é uma classificação média para as três latas ou três extremidades de lata.

25                    Para Exemplo 21 e Exemplo Comparativo 24 apenas, testes de adesão em hachura cruzada foram realizados geralmente de acordo com o ASTM Test Method D 3359 - Test Method B. Contudo, a escala de avaliação de adesão para estes dois exemplos é “A-E”, com ‘A’ significando que 100% do revestimento nesta área tem mantido adesão, e “E” significando que 100% do revestimento tem sido removido da área testada, e assim por diante. Um indicador “+” ou “-” indica uma avaliação intermediária entre as avaliações.

Assim, uma avaliação “A-” e “B+” são equivalentes, e indicam uma avaliação entre “A” e “B” e assim por diante.

#### Resistência à corrosão do filme curado

Para avaliar a resistência à corrosão dos filmes curados, latas e extremidades de lata foram esterilizadas contra vários simuladores de alimento por cerca de 60 minutos a 121°C e em uma pressão de 103,4 quilopascal (cerca de 1 atmosfera) a não ser se enunciado de outro modo. Estes simuladores de alimento incluem:

- Água de torneira;
- 10 Água deionizada;
- 1 e 2% p/p de ácido láctico em água deionizada;
- 1 e 3% p/p de NaCl em água de torneira;
- 2% p/p de ácido cítrico em água de torneira;
- 1% p/p de ácido cítrico / 1% p/p de NaCl em água de torneira;
- 15 1,5% p/p de ácido láctico / 2% p/p de NaCl em água de torneira;
- 1, 2 e 3% p/p de NaCl / ácido cítrico / ácido láctico em água de torneira;
- ácido acético 3% p/p
- 20 ácido acético 3% p/p / NaCl 2% p/p
- Ervilhas (250 gramas (g) de ervilhas congeladas, 0,5 g de cloridrato de cisteína mono-hidratado, 0,25 g de carbonato de sódio, e 500 g de água)

Ervilhas foram pré-aquecidas para 71°C antes do enchimento e fechamento da lata. Após esterilização, o recipiente e seu conteúdo foram então congelados.

#### **Resultados do teste de revestimento**

##### Latas metálicas revestidas para alimento

Como mostrado em Tabela IX, as composições de

revestimento de revestimento duplo da invenção livres de BPA, BPF, BADGE e BFDGE de Exemplos 19-20, quando aplicadas como um revestimento protetor fino, foram de desempenho comparável ao dos revestimentos de controle de “laca dourada” de revestimento duplo comerciais de Exemplo 23 com respeito à flexibilidade e com respeito à adesão e à flexibilidade após a esterilização. A “laca dourada” comercial usa um sub-revestimento baseado em epóxido e um sobre-revestimento baseado em PVC. Todos os revestimentos em Tabela IX foram preparados nos mesmos pesos de revestimento de filme seco.

10                    Como demonstrado em Tabela IX, uma composição de revestimento da presente invenção, após cura, exibiu resistência química e à corrosão comparável quando comparada com “laca dourada” epoxídica de revestimento duplo comercial. A composição de revestimento da invenção exemplar também proporciona uma composição de revestimento curada que  
15                    exhibe flexibilidade excelente. Flexibilidade é uma propriedade importante de uma composição de revestimento curada porque o substrato metálico é tipicamente revestido com o revestimento protetor antes da estampagem ou moldagem diferente do substrato metálico em um artigo metálico desejado, tal como um recipiente metálico ou um fecho de extremidade metálico para um  
20                    recipiente metálico de multi-partes de armazenagem de gêneros alimentícios.

                    O substrato metálico revestido sofre deformações severas durante o processo de moldagem, e se uma composição de revestimento curada for faltante de flexibilidade suficiente, o revestimento pode formar fendas, ou fraturas. Tais fendas resultam em corrosão do substrato metálico  
25                    porque o conteúdo aquoso do recipiente tem acesso maior ao substrato metálico. Em adição, uma composição de revestimento curada proporcionada por uma composição da presente invenção é substancialmente aderida no substrato durante processamento em um artigo metálico, intensificando deste modo ainda mais a processabilidade e a inibição contra corrosão.

**Tabela IX: Avaliação de latas metálicas revestidas para alimento (202x202)**

TESTE	Ex. 19 (Não-pigmentado)	Ex. 20 (Pigmentado)	Ex. 23(Comparat.)
Composição de sub-revestimento	Exemplo 13	Exemplo 13	epóxi-fenólico
Peso de revestimento seco (g/m <sup>2</sup> )	6,2	6,4	6,2
Composição de sobre-revestimento	Exemplo 16	Exemplo 17	PVC-fenólico NOGE/ELO
Peso de revestimento seco (g/m <sup>2</sup> )	11,6	11,6	11,6
<b>Inicial</b>			
Adesão seca	10	10	10
Exposição de metal (mA)	0	1	1
<b>Após esterilização em água deionizada</b>			
Adesão	100	101	101
Exposição de metal (mA)	Nenhum	Nenhum	Nenhum
Rubor	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma
Corrosão/Ampolas			
<b>Após esterilização em ácido láctico</b>			
Adesão	10	10	10
Exposição de metal (mA)	1	1	1
Rubor	Nenhum	Suave	Suave
Corrosão/Ampolas	Nenhuma	Nenhuma	Suave
<b>Após esterilização em ácido acético / sal</b>			
Adesão	10	10	10
Exposição de metal (mA)	2	2	2
Rubor	Nenhum	Suave	Suave
Corrosão/ Ampolas	Nenhuma	Nenhuma	Moderada

#### Rolos metálicos revestidos

A presente invenção também proporciona um método de revestir composição de revestimento de multi-revestimentos livre de BPA, BPF, BADGE e BFDGE em um substrato metálico tal como um rolo metálico usado em um processo de revestimento de bobina. A composição de revestimento duplo da invenção exemplar de Exemplo 21 foi aplicada em uma operação de revestimento por rolo de duas passagens em uma placa de estanho eletrolvanizada em uma quantidade de 15-23 gramas de composição de revestimento curada por metro quadrado de superfície de substrato revestida (i.e. aplicação de 6-8 g/m<sup>2</sup> de composição de sub-revestimento revestida sobre o substrato metálico como uma primeira demão, seguido por aquecimento em forno da composição de sub-revestimento, seguido pela aplicação de 9-15 g/m<sup>2</sup> de composição de sobre-revestimento

revestida sobre a composição de sub-revestimento curada sobre o substrato metálico, seguido por aquecimento em forno do sistema de multi-revestimentos). Aquecimento em forno foi efetuado em um tempo e uma temperatura suficientes para proporcionar um revestimento protetor de multi-revestimentos reticulado, aderente, geralmente de 7-15 minutos a 180-210°C.

Como mostrado em Tabela X, as composições de revestimento de revestimento duplo da invenção livres de BPA, BPF, BADGE e BFDGE de Exemplo 21 são equivalentes em desempenho aos revestimentos de controle de “laca dourada” baseados em epóxido de revestimento triplo de Exemplo 24 com respeito à porosidade, adesão em hachura cruzada e aparência após esterilização. O sistema de revestimento da invenção também pode ser suficientemente bem aderido no substrato metálico para facilitar o processamento do rolo metálico revestido em um recipiente metálico para gêneros alimentícios sem deslaminação ou falha do revestimento, intensificando deste modo a processabilidade e a resistência à corrosão.

A composição de revestimento de revestimento duplo da invenção livre de BPA, BPF, BADGE e BFDGE de Exemplo 21 é superior em desempenho com respeito à armazenagem de gêneros alimentícios ácidos quando comparada com o controle de laca dourada epoxídica de revestimento triplo comparativo. As presentes composições de revestimento passam nos testes de adesão em hachura cruzada em uma variedade de ambientes químicos simulando exposição aos gêneros alimentícios, e desempenha particularmente bem comparadas com as lacas douradas comerciais comparativas, particularmente sob condições ácidas. Assim, as composições de revestimento de camada dupla da invenção exemplares podem proporcionar resistência superior ao ácido cítrico, ao ácido láctico e ao ácido acético sobre o controle de laca dourada de camada tripla correspondente.

**Tabela X: Avaliação de fechos de extremidade fáceis e abrir de ETP de 65 mm revestidos**

TESTE	Exemplo 21 (Revestimento duplo)	Exemplo 24(Revestimento triplo)
Composição de sub-revestimento	Exemplo 14	epóxi-fenólico
Peso de revestimento seco (g/m <sup>2</sup> )	8	4-5
Composição de sobre-revestimento	Exemplo 18	PVC-fenólico-NOGE/ESBO
Peso de revestimento seco (g/m <sup>2</sup> )	12	12
Composição de revestimento triplo	N/A	igual à do sobre-revestimento
Peso de revestimento seco (g/m <sup>2</sup> )	N/A	12
<b>Uniformidade do revestimento</b>		
Porosidade inicial		
Antes da esterilização	1,3 mA	2,5 mA
Após a esterilização em sal 3%	2,6 mA	2,9 mA
Porosidade após cura adicionada (10 minutos @ 200°C)		
Antes da esterilização	1,8 mA	0,5 mA
Após a esterilização em sal 3%	1,6 mA	1,6 mA
<b>*Resistência à corrosão no espaço confinante</b>		
Rubor/Adesão em hachura cruzada	Rubor Forte/A-	Rubor/A
Água de torneira	OK/B	Rubor Suave/A
3% de NaCl em água	OK/A	OK/D-
NaCl/ácido cítrico/ácido láctico	OK/A	Áspero/C+
NaCl/ácido acético	Rubor, Mancha Suave /A-	Rubor Forte, Mancha/A
Ervilhas congeladas		

\*Fechos de extremidade fáceis-de-abrir foram vedados em uma lata na vertical cheia com a substância de teste indicada.

5 A composição de revestimento da invenção exemplar preferivelmente também proporciona uma composição de revestimento curada que exibe flexibilidade excelente. Flexibilidade é uma propriedade importante de uma composição de revestimento curada porque o substrato metálico é tipicamente revestido com o revestimento protetor antes da estampagem ou de moldagem diferente do substrato metálico em um artigo metálico desejado.

10

O substrato metálico revestido sofre deformações severas durante o processo de moldagem, se uma composição de revestimento curada for faltante de flexibilidade suficiente, o revestimento pode formar fendas, ou fraturas. Tais fendas resultam em corrosão do substrato metálico porque o conteúdo aquoso do recipiente ou da garrafa tem acesso maior ao substrato metálico.

15

As vantagens descritas acima tornam uma composição de revestimento da presente invenção útil para aplicação sobre a superfície interna de uma variedade de artigos metálicos tal como para o interior de recipientes metálicos embalados a vácuo. Contudo, a presente composição de revestimento também pode ser útil, após a cura, como um revestimento inibidor de corrosão sobre fechos de extremidade “fáceis-de-abrir” para recipientes de multi-partes para gêneros alimentícios, particularmente recipientes para gêneros alimentícios.

#### Fechos de extremidade “fáceis-de-abrir”

As composições exemplares da invenção de Exemplos 19, 20 e 22 foram avaliadas sobre placa de estanho para uso em fechos fáceis-de-abrir. Fechos fáceis de abrir requerem revestimentos curados exibindo flexibilidade e resistência à esterilização elevadas, bem como desempenho de processamento que passa nos testes normais tal como fabricação de lata por estiramento. A adequabilidade da composição de revestimento exemplar da invenção como um sistema de revestimento protetor para fechos de extremidade “fáceis-de-abrir” para recipientes metálicos de multi-partes para gêneros alimentícios também foi avaliada.

Fechos de extremidade “fáceis-de-abrir” de recipiente metálico para gêneros alimentícios foram fabricados por revestimento quer de sistema de revestimento de multi-revestimentos exemplar da invenção de Exemplo 22 quer de “laca dourada” de revestimento triplo de controle de Exemplo 25 (Comparativo) sobre estoque de extremidade de alumínio comercialmente disponível usando uma barra de arame enrolado para obter uma espessura de revestimento seco de  $7,5 \text{ g/m}^2$ . As placas revestidas foram então cozidas em um forno de linha de bobina simulado por 11 segundos para uma temperatura de pico de metal de cerca de  $232^\circ\text{C}$  por aproximadamente um segundo.

O sistema de revestimento de multi-revestimentos exemplar da invenção de Exemplo 22 e a “laca dourada” de revestimento triplo de controle de

Exemplo 25 (Comparativo) foram revestidos sobre as painéis de TFS em fechos metálicos. Os fechos foram submetidos ao teste de corrosão acelerada como previamente descrito; os resultados de teste estão resumidos em Tabela XI.

Em adição, a composição endurecível de revestimento duplo da invenção de Exemplos 19 e 20, junta com as composições de controle de “laca dourada” de revestimento duplo comparativas de Exemplo 23 (Comparativo), foram revestidas sobre painéis de chama de estanho e que foram transformados por fabricação em fechos metálicos “fáceis-de-abrir” para alimento como previamente descrito. Os fechos foram submetidos ao teste de corrosão acelerada como previamente descrito; os resultados de teste estão resumidos em Tabela XII.

Tabelas XI e XII mostram que a composição de revestimento duplo exemplar da invenção passou na fabricação de fechos, nos requerimentos de integridade em temperaturas elevadas, e nos testes de adesão de composto. Em todos os testes, a composição da invenção desempenharam melhor do que ou igual à composição de laca dourada epoxídica de revestimento triplo de controle.

**Tabela XI: Avaliação de fechos de extremidade fáceis-de-abrir de TFS de 83 mm revestidos**

TESTE	Exemplo 22 Revestimento duplo	Exemplo 25(Comparativo) Revestimento triplo
Composição de sub-revestimento	Exemplo 14	Epóxi-fenólico
Peso de revestimento seco (g/m <sup>2</sup> )	8	4-5
Composição de sobre-revestimento	Exemplo 18	PVC-fenólico-NOGE/ESBO
Peso de revestimento seco (g/m <sup>2</sup> )	12	8
Composição de revestimento triplo	N/A	igual à do sobre-revestimento
Peso de revestimento seco(g/m <sup>2</sup> )	N/A	8
<b>Resistência à esterilização</b>		
<u>Porosidade</u>		
Antes da esterilização	1,1 mA	0,2 mA
Após esterilização (1 Hora @ 131°C):		
Água deionizada	0,5 mA	0,8 mA
NaCl 1%	2,3 mA	1,0 mA
Ácido cítrico 1% / NaCl 1 %	2,1 mA	1,4 mA
Ácido cítrico 2%	1,3 mA	3,4 mA
Ácido láctico 1.5% / NaCl 2%	1,7 mA	3,2 mA
Ácido láctico 2%	2,7 mA	1,6 mA
Ácido acético 3% / NaCl 2%	1,1 mA	2,5 mA
Ácido acético 3%	1,4 mA	1,2 mA

**Tabela XII: Avaliação de fechos metálicos fáceis-de-abrir revestidos (206)**

TESTE	Exemplo 19 (Não-pigmentado)	Exemplo 20 (Pigmentado)	Exemplo 23 (Comparativo)
<b>Composição de sub-revestimento</b>	Exemplo 13	Exemplo 13	Epóxi-fenólico
<b>Peso de revestimento seco(g/m<sup>2</sup>)</b>	6,2	6,4	6,2
<b>Composição de sobre-revestimento</b>	Exemplo 16	Exemplo 17	PVC-fenólico-NOGE/ELO
<b>Peso de revestimento seco (g/m<sup>2</sup>)</b>	11,6	11,6	11,6
<b>Inicial</b>			
Adesão seca	10	10	10
Exposição de metal (mA)	0	0	0
<b>Após esterilização em água</b>			
Adesão	10	10	10
Exposição de metal (mA)	0	1	1
Rubor	Nenhum	Nenhum	Nenhum
Corrosão/Ampolas	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma
<b>Após esterilização em ácido láctico</b>			
Adesão	10	10	10
Exposição de metal (mA)	1	2	6
Rubor	Nenhum	Suave	Suave
Corrosão/Ampolas	Nenhuma	Nenhuma	Suave
<b>Após esterilização em sal / ácido acético</b>			
Adesão	10	10	10
Exposição de metal (mA)	2	2	3
Rubor	Nenhum	Suave	Suave
Corrosão/Ampolas	Nenhuma	Nenhuma	Moderada

O relatório descritivo, os exemplos e os dados acima proporcionam descrição escrita de composições de revestimento endurecíveis da presente invenção, livres de BPA, BPF, bem como de métodos de 5 preparação e de métodos de uso de sistema de revestimento de substrato metálico para produzir recipientes metálicos para armazenagem de gêneros alimentícios de acordo com a presente invenção. Várias modalidades preferidas da invenção também foram descritas. Estas e outras modalidades da invenção residem dentro do escopo das reivindicações seguintes.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de revestimento para acondicionamento endurecível, caracterizada pelo fato de que compreende:

uma composição de sub-revestimento, compreendendo:

5 um (co)polímero de poliéster, e

um reticulador de sub-revestimento; e

uma composição de sobre-revestimento, contendo:

um (co)polímero de poli(cloreto de vinila) dispersado em um líquido veículo de sobre-revestimento substancialmente não-aquoso,

10 um reticulador de sobre-revestimento, e

um (co)polímero (met)acrílico funcional;

em que a composição de revestimento para acondicionamento está substancialmente livre de BPA, BPF, BADGE e BFDGE móveis.

2. Composição de revestimento para acondicionamento endurecível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição de sub-revestimento adicionalmente contém um líquido veículo de sub-revestimento substancialmente não-aquoso.

3. Composição de revestimento para acondicionamento endurecível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição de sobre-revestimento está completamente livre de BPA, BPF, BADGE e BFDGE.

4. Composição de revestimento para acondicionamento endurecível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o (co)polímero de poliéster exibe um índice de hidroxila de cerca de um a cerca de 40 miligramas de KOH por grama.

5. Composição de revestimento para acondicionamento endurecível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o (co)polímero de poliéster exibe uma temperatura de transição vítrea de pelo menos cerca de 50°C.

6. Composição de revestimento para acondicionamento endurecível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o (co)polímero de poliéster está presente em uma quantidade de cerca de 20 a cerca de 90 por cento em peso da composição de revestimento de sub-revestimento em uma base de sólidos não-voláteis.

7. Composição de revestimento para acondicionamento endurecível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o reticulador de sub-revestimento contém dois ou mais grupos funcionais selecionados de grupos hidroxila, amino, vinila e isocianato.

8. Composição de revestimento para acondicionamento endurecível de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o reticulador de sub-revestimento é selecionado do grupo consistindo de reticuladores fenoplásticos, aminoplásticos, e de isocianato bloqueado.

9. Composição de revestimento para acondicionamento endurecível de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o reticulador de isocianato bloqueado possui um grupo bloqueador selecionado de 2-butanona-oxima,  $\epsilon$ -caprolactama e malonato de dietila; e o isocianato é selecionado de HDI, IPDI, TMXDI,  $H_{12}$ MDI e TMI.

10. Composição de revestimento para acondicionamento endurecível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o reticulador de sub-revestimento está presente em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 30 por cento em peso da composição de sub-revestimento em uma base de sólidos não-voláteis.

11. Composição de revestimento para acondicionamento endurecível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o (co)polímero de poli(cloreto de vinila) está dispersado em líquido veículo substancialmente não-aquoso em uma quantidade de cerca de 60 a cerca de 85 por cento em peso da composição de revestimento de sobre-revestimento em uma base de sólidos não-voláteis.

12. Composição de revestimento para acondicionamento endurecível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o reticulador de sobre-revestimento contém dois ou mais grupos funcionais selecionados de hidroxila, amino, e isocianato.

5 13. Composição de revestimento para acondicionamento endurecível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o reticulador de sobre-revestimento está presente em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 30 por cento em peso da composição de sub-revestimento em uma base de sólidos não-voláteis.

10 14. Composição de revestimento para acondicionamento endurecível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o (co)polímero (met)acrílico funcional contém pelo menos um grupo funcional selecionado do grupo consistindo de hidroxila, carboxila, e oxirano.

15 15. Composição de revestimento para acondicionamento endurecível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que pelo menos uma das composições de sub-revestimento e de sobre-revestimento adicionalmente contém de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 5 por cento em peso de um catalisador em uma base de sólidos não-voláteis.

20 16. Composição de revestimento para acondicionamento endurecível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que uma ou ambas as composições de sub-revestimento e de sobre-revestimento adicionalmente contém pelo menos um de um removedor de cloreto de hidrogênio ou um pigmento.

25 17. Composição de revestimento para acondicionamento endurecível de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de que o removedor de cloreto de hidrogênio é selecionado de mercapteto de monoctil-estanho, mercapteto de dioctil-estanho, dilaurato de dibutil-estanho e maleato de dibutil-estanho; óleo de linhaça epoxidado, óleo de feijão-soja epoxidado, DGE de ácido dimérico e polibutadieno epoxidado; e o pigmento é selecionado de floco de alumínio, dióxido de titânio, e óxido de zinco.

18. Método para revestir um substrato metálico com um sistema para acondicionamento endurecível, caracterizado pelo fato de que compreende:

5 aplicar uma composição de sub-revestimento em um substrato metálico, a citada composição de sub-revestimento contendo:

um (co)polímero de poliéster, e

um reticulador de sub-revestimento;

10 aplicar uma composição de sobre-revestimento no substrato metálico revestido com o sub-revestimento, a citada composição de sobre-revestimento contendo:

um (co)polímero de poli(cloreto de vinila) dispersado em um líquido veículo de sobre-revestimento substancialmente não-aquoso,

um reticulador de sobre-revestimento, e

um (co)polímero (met)acrílico funcional; e

15 curar as composições de sub-revestimento e de sobre-revestimento para proporcionar um filme endurecido de composições de sub-revestimento e de sobre-revestimento sobre o substrato metálico;

em que a composição para acondicionamento endurecível e o filme endurecido estão substancialmente livres de BPA, BPF, BADGE e BFDGE móveis.

20 19. Recipiente metálico para gêneros alimentícios, caracterizado pelo fato de possuir pelo menos uma superfície interna revestida com uma composição para acondicionamento endurecida produzida de acordo com o método como definido na reivindicação 18.

25 20. Recipiente metálico para gêneros alimentícios de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de ser uma lata de multi-partes possuindo pelo menos um fecho de extremidade fácil-de-abrir com pelo menos uma superfície interna do fecho de extremidade fácil-de-abrir com um revestimento para acondicionamento endurecido de acordo com o método como definido na reivindicação 18.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO PARA ACONDICIONAMENTO  
ENDURECÍVEL, MÉTODO PARA REVESTIR UM SUBSTRATO  
METÁLICO COM UM SISTEMA PARA ACONDICIONAMENTO  
5 ENDURECÍVEL, E, RECIPIENTE METÁLICO PARA GÊNEROS  
ALIMENTÍCIOS”

São descritas composições de revestimento livres de Bisfenol  
A (BPA), Bisfenol F, Bisfenol A-diglicidil-éter (BADGE), e Bisfenol F-  
diglicidil-éter (BFDGE) para substratos metálicos incluindo uma composição  
10 de sub-revestimento contendo um (co)polímero de poliéster, e um reticulador  
de sub-revestimento; e uma composição de sobre-revestimento contendo um  
(co)polímero de poli(cloreto de vinila) dispersado em um líquido veículo  
substancialmente não-aquoso, e um reticulador de sobre-revestimento, e um  
(co)polímero (met)acrílico funcional. Também é proporcionado um método  
15 de revestir um substrato metálico usando o sistema de revestimento livre de  
BPA, BPF, BADGE e BFDGE para produzir um revestimento protetor  
endurecido útil na fabricação de recipientes metálicos de armazenagem. O  
substrato revestido é particularmente útil na fabricação de recipientes de  
armazenagem de gêneros alimentícios de multi-partes com fechos de  
20 extremidade “fáceis-de-abrir”.