

⁻¹⁻
305695 ; 5 N°



30 5695

MEMORIA DESCRIPTIVA
que se acompaña a la solicitud de una

..... PATENTE DE INTRODUCCION

por DIEZ años en España, por "PROCEDIMIENTO.....
DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE REVESTIMIENTO!"
.....
.....

a favor de

..... E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

domiciliado en Wilmington 98, Delaware, EE. UU.
.....

3² - 5695

5 NOV



5

10

15

20

25

30

Esta invención se relaciona con nuevas composiciones polímeras butadiénicas líquidas oleosas, que incluyen un copolímero líquido oleoso de butadieno-1,3 con estireno alfa-metílico en ciertas proporciones adecuadas. Más particularmente, se relaciona la invención con una composición de revestimiento líquida que tiene como esencial material orgánico formador de películas una composición polímera hidrocarburada butadiénica que incluye un copolímero líquido oleoso de butadieno-1,3 con una proporción menor efectiva de estireno alfa-metílico en solución en un disolvente orgánico líquido volátil del mismo y que contiene preferiblemente una pequeña proporción efectiva de un secador metálico inocuo. La invención se relaciona además con un recipiente metálico de paredes delgadas que tiene, como revestimiento protector en su superficie interna, una delgada capa curada de la composición revestidora anteriormente identificada.

Aunque el arte anterior sugiere copolímeros de butadieno-1,3 y estireno alfa-metílico en forma de materiales resinosos y elastómeros, no se describen en tal arte anterior copolímeros líquidos oleosos de bajo peso molecular que posean una proporción principal del componente de butadieno-1,3 y una proporción menor del componente de estireno alfa-metílico y que posean las características de un aceite secante adecuado para la formulación de revestimientos. Por ejemplo, la patente estadounidense número 2.762.851, de Gleason, relacionada con aceites secantes butadiénicos, indica en la columna 2, líneas 2 a 10, que aunque los homólogos para y meta alquilados son sustitutos permisibles del estireno, otros compuestos estrechamente relacionados, tales como el estireno alfa-metílico, son virtualmente inútiles debido a su efecto contaminador sobre la reacción de polimerización.

Miller indica en la patente estadounidense número 2.708.639 homopolímeros líquidos de butadieno-1,3 que poseen propiedades oleosas secantes, siendo polimerizado el butadieno-1,3 en presencia de un com-

- 3 -
305695



plejo de BF_3 -eterato-agua como catalizador de polimerización.

El uso de homopolímeros de butadieno-1,3 y copolímeros hidrocarburados del mismo, caracterizados como polímeros líquidos oleosos que tienen un peso molecular del orden de 700 a 20.000, como revestimiento interno para recipientes sanitarios se indica en la patente estadounidense número 2.875.919, de Henderson. Esta patente se refiere a varias patentes del arte anterior relacionadas con la preparación de los útiles polímeros butadiénicos líquidos oleosos. Aunque el revestimiento curado que tiene un polímero hidrocarburado butadiénico como material orgánico esencial formador de películas es generalmente aceptable como forro interno de recipientes sanitarios, a los que generalmente se hace referencia por "recipiente de estaño", determinados productos líquidos potables susceptibles de degradación gustativa envasados en contacto con revestimientos curados y formulados con estos polímeros de butadieno-1,3 producen como es sabido un sabor desagradable. Las bebidas maltosas alcohólicas acuosas, tales como por ejemplo la cerveza y bebidas suaves carbonatadas acuosas, son como es sabido particularmente susceptibles al desarrollo de un sabor desagradable cuando se envasan en recipientes metálicos que tienen un revestimiento interno formado por estos polímeros hidrocarburados butadiénicos del arte anterior.

Al estudiar los factores que contribuyen a esta formación de un sabor desagradable, se observa como causa principal un curado inadecuado del revestimiento aplicado. Los recipientes que se revisten interiormente con polímero deficientemente curado de butadieno-1,3 y se almacenan antes de su empleo en envasados, se observa que causan un sabor desagradable progresivamente peor en proporción con el periodo de almacenamiento antes del llenado de los recipientes. Aunque el factor temperatura-tiempo puede alterarse para mejorar el curado del revestimiento butadiénico a un nivel al que la producción de sabor desagradable es menos apreciable, la fabricación comercial a elevadas velocidades



30 5095

des de recipientes sanitarios impone limitaciones prácticas sobre -
este factor temperatura-tiempo, tanto en lo que respecta a la tempe-
ratura de curado como al tiempo de exposición a dicha temperatura.

5 Ordinariamente, los recipientes sanitarios empleados pa-
ra envasar cerveza, bebidas suaves y otras bebidas acuosas potables
se etiquetan mediante aplicación de unas indicaciones/litográficas con
barniz a la superficie externa del cuerpo del recipiente. Un revesti-
miento de la composición butadiénica que pasa a formar posteriormente
10 parte del revestimiento interno del recipiente se aplica a una super-
ficie del metal laminar y se cura sobre ella como revestimiento básic-
co. El barniz litográfico se aplica a la superficie opuesta sin reve-
tir del metal laminar y se seca o cura bajo condiciones pelulieres de
este barniz indicador. En la práctica ordinaria, el cuerpo del reci-
15 piente se fabrica configurando este material metálico laminar previa-
mente revestido en forma de cuerpo tubular cosido, aplicando luego -
una composición de revestimiento superior sobre el forro interno de -
revestimiento básico curado del cuerpo del recipiente resultante, y -
curando el revestimiento superior. Seguidamente, se cose a un extremo
del cuerpo tubular un cierre terminal estampado a partir de material
20 metálico laminar y previamente revestido de modo adecuado con una ca-
pa butadiénica y curado, para formar un recipiente abierto.

25 Desgraciadamente, los barnices litográficos no presentan
requisitos de secado o curado equivalentes a los de la composición de
revestimiento superior y no son adecuadamente resistentes al calor a
temperaturas de cocción que ordinariamente se prefieren para la compo-
sición de revestimiento superior. Generalmente, los barnices indicado-
res no toleran una apreciable exposición a temperaturas superiores a
350°F (176,67°C). Como resultado, las condiciones prácticas de curado
para la composición de revestimiento superior aplicada a la superfi-
30 cie interna del cuerpo de un recipiente sanitario que lleva indicacio-



5

10

15

20

25

30

nes litografiadas sobre la superficie externa están en gran parte re-
gidas por la tolerancia del barniz litográfico respecto a las tempe-
raturas de cocción. Así, la capa o revestimiento superior superpues-
to al revestimiento básico curado se cura necesariamente bajo condi-
ciones que efectúen un adecuado curado a una temperatura de hasta 350°
F (176,67°C) y preferiblemente no superior a 325°F (162,78°C). Aunque
puede efectuarse un curado adecuado del polímero butadiénico a una -
temperatura tan baja como de 250°F (121,11°C) el periodo de curado a
esta temperatura es demasiado prolongado ordinariamente para la fabri-
cación comercial a grandes velocidades de recipientes sanitarios. El
mínimo curado efectivo corresponde a un calentamiento bajo condicio-
nes equivalentes a 5 minutos por lo menos a 275°F (135°C). El preferi-
do curado máximo corresponde a un calentamiento bajo condiciones equi-
valentes a 8 minutos a 420°F (215,56°C). Así, en presencia del barniz
litográfico, el curado, del revestimiento interno se limita práctica-
mente al orden de temperaturas bastante estrecho de 275 a 350°F (135°
C a 176,67°C).

Los cierres terminales de recipientes para el cuerpo tubu-
lar no llevan ordinariamente barniz indicador. Por consiguiente, el -
revestimiento interno protector sobre el material metálico laminar a
partir del cual se estampan los cierres terminales puede aplicarse en
una sola capa y curarse adecuadamente a superiores temperaturas, es -
decir del orden de 350 a 420°F (176,67 a 215,56°C) o más. En contras-
te, el revestimiento interno del cuerpo del recipiente consta ordina-
riamente de una capa básica curada a un elevado orden de temperaturas
antes del litografiado, superponiéndose una o más capas superiores so-
bre la capa básica curada después del litografiado y curándose al or-
den inferior efectivo de temperatura durante un periodo que oscile pre-
feriblemente entre 5 y 15 minutos.

Unos adecuados pesos de revestimiento seco de los políme-



5

ros butadiénicos oscilan generalmente entre 2 y 15 mg por pulgada -
cuadrada (0,3 a 2,4 mg/cm²) de superficie revestida. Los pesos de re-
vestimiento seco para la capa básica oscilan preferiblemente entre 2
y 6 mg aproximadamente, y los pesos de revestimiento seco de la capa
superior superpuesta oscilan preferiblemente entre 3 y 7 mg, aunque
pueden aplicarse capas simples y curarse satisfactoriamente con un -
peso de revestimiento en seco de hasta 15 mg por pulgada cuadrada (2,4
mg/cm²).

10

El objeto principal de esta invención es la provisión de
una composición de revestimiento polímera butadiénica que inhiba la -
producción de un sabor desagradable en líquidos potables envasados en
contacto con el revestimiento curado bajo unas condiciones adecuadas
para la composición polímera butadiénica a una temperatura a la que -
el barniz litográfico es resistente al calor. Otro importante objeto
es la provisión de un recipiente sanitario revestido interiormente -
con una composición polímera hidrocarburada butadiénica curada, que -
inhiba la producción de sabor desagradable en líquidos acuosos pota-
bles envasados en el recipiente forrado. Otro objeto es la provisión
de un envase perfeccionado consistente esencialmente en un recipiente
metálico de pared delgada revestido interiormente de una composición -
polímera hidrocarburada butadiénica curada caracterizada como inhibido
ra de la producción de sabor desagradable en líquidos acuosos potables
envasados en contacto con ella y un contenido de dicho líquido acuoso
potable que es susceptible a la degradación gustativa.

25

Una solución de estos objetos es el tema de la solicitud -
de patente estadounidense copendiente número 37.590, depositada el 21
de Junio de 1.960 a nombre de McDowell y Tyson. En la invención reivin-
dicada en tal solicitud, la composición de revestimiento perfeccionada
consta esencialmente de un polímero hidrocarburado butadiénico y una -
adecuada proporción de pigmento de negro de carbón de tipo canal, y -

30



31 5095

conteniendo preferiblemente un secador metálico inocuo que incluye un secador de hierro.

5

Aunque la invención de la solicitud copendiente proporciona una aceptable solución a estos objetos, generalmente los revestimientos negros, incluso en la superficie interna de recipientes sanitarios, no ofrecen el atractivo estético de los revestimiento transparentes.

10

15

20

25

30

En la presente invención, estos objetos, incluyendo la provisión de preferidos revestimientos transparentes, se consiguen mediante el empleo, como material esencial orgánico formador de película, una composición polimera butadiénica líquida oleosa que incluye un copolímero líquido oleoso de butadieno-1,3 con hasta 20 partes de estireno alfa-metílico copolimerizado por 100 partes en peso del copolímero. El contenido efectivo mínimo de estireno alfa-metílico copolimerizado en el copolímero o mezclas de él con otros polímeros y líquidos oleosos compatibles de butadieno-1,3, es de 2 partes por 100 partes en peso de la composición polimera butadiénica. El preferido contenido de estireno alfa-metílico copolimerizado es de 5 a 15 partes sobre la base indicada. Las composiciones polímeras butadiénicas resultantes del mezclado de un copolímero líquido oleoso de butadieno-1,3 que contenga hasta 20 partes de estireno alfa-metílico copolimerizado por 100 partes de copolímero con un homopolímero líquido oleoso de butadieno-1,3 en proporciones que ofrezcan un promedio de solamente 2 partes de estireno alfa-metílico copolimerizado por 100 partes de la composición butadiénica, son notablemente inhibidoras del desarrollo de un sabor desagradable, en comparación con el homopolímero de butadieno-1,3 en una composición por lo demás idéntica, curada bajo idénticas condiciones de curado en un orden de temperaturas de 275 a 350°F (135° C a 176,67°C).

Los polímeros líquidos oleosos de butadieno-1,3 que pueden



3 5695

5 emplearse en combinación con los copolímeros líquidos oleosos de butadieno-1,3 con estireno alfa-metílico para proporcionar una composición polímera butadiénica mezclada en la práctica de esta invención, incluyen a los homopolímeros, copolímeros hidrocarburoados de butadieno-1,3 que tengan un contenido del 75% en peso por lo menos de butadieno-1,3 polimerizado, y tales homopolímeros y copolímeros modificados con hasta el 2% en peso de un anhídrido de un ácido alfa, beta-dicarboxílico etilénicamente insaturado, tal como por ejemplo el anhídrido maleico. Estos útiles polímeros líquidos oleosos de butadieno-1,3 se definen más completamente al comienzo de la línea 52, columna 8, de la patente estadounidense número 2.875.919, de Henderson, y en la patente del arte anterior a que se ha hecho referencia aquí. El aceite copolímero de butadieno/estireno, y polibutadieno-1,3 anteriormente conocido por aceite "C", son ejemplos típicos de polímeros líquidos oleosos comercialmente obtenibles, que pueden mezclarse adecuadamente con el copolímero líquido oleoso de butadieno-1,3 con estireno alfa-metílico.

10 Aunque el contenido mínimo de 2 partes de estireno alfa-metílico copolimerizado es efectivo, se desea un mayor margen de seguridad siendo preferible un contenido de 5 partes por lo menos de estireno alfa-metílico copolimerizado por 100 partes de la composición polímera butadiénica. Con contenidos del orden de 2 a 5 partes de estireno alfa-metílico copolimerizado por 100 partes, puede establecerse un margen adicional de seguridad incluyendo las adecuadas proporciones del pigmento de negro de carbón de tipo canal como se indica en la citada solicitud copendiente. El negro de carbón de tipo canal puede incluirse con los copolímeros que poseen mayores contenidos de estireno alfa-metílico copolimerizado por motivos de conveniencias, pero la presencia de este pigmento no es esencial en la presente invención para inhibir la producción de un sabor desagradable, por cuanto estas compo

- 9 -
30 5695



siciones polímeras butadiénicas, que contienen de 5 a 20 partes de es
tireno alfa-metílico copolimerizado en 100 partes de las mismas, pro-
porcionan un adecuado margen inhibitor bajo ordinarias condiciones de
elaboración en la fabricación comercial de recipientes.

5

El uso de copolímeros de butadieno-1,3 con más de 20 par-
tes de estireno alfa-metílico copolimerizado, por 100 partes de copo-
límero o mezclas de polímeros hidrocarburoados butadiénicos que contie-
nen más de 20 partes de estireno alfa-metílico copolimerizado, por -
100 partes, es indeseable debido a la elevada contribución en hidro-
carburos aromáticos.

10

Aunque el arte anterior enseña que el estireno alfa-metí-
lico es inaceptable para formar copolímeros butadiénicos, sorprenden-
temente los copolímeros útiles anteriormente definidos de butadieno-
1,3 con estireno alfa-metílico se preparan de modo satisfactorio me-
diante copolimerización en presencia de un catalizador de polimeriza-
ción catiónico, preferiblemente el complejo BF_3 -eterato-agua. La téc-
nica general de polimerización que emplea este catalizador de BF_3 -ete-
rato-hidrato aplicado a la preparación de homopolímeros líquidos oleo-
sos de butadieno-1,3, se describe y reivindica en la patente estado-
unidense número 2.708.639, de Miller. Esta técnica general es aplica-
ble a la preparación de los útiles copolímeros líquidos oleosos de bu-
tadieno-1,3 y estireno alfa-metílico.

15

20

25

30

En una descripción más específica de la copolimerización,
el preferido catalizador consta de un hidrato de complejo de trifluo-
ruro de boro-éter dietílico, que tiene al BF_3 y al éter dietílico en
proporciones molares iguales. Este complejo, compuesto conocido, se -
describe en "Boron Trifluoride and Its Derivatives" de Booth y Martin,
John Wiley and Sons, Inc. Nueva York (1949). El contenido en agua del
hidrato es adecuado y aunque la proporción puede oscilar entre 0,1 y
1,4 moles de agua por mol de BF_3 -eterato, la proporción preferida es

37 5095



del orden de 0,25 a 0,6 mol de agua por mol de BF_3 -eterato o aproximadamente de 3 a 7,5 partes de agua por 100 partes en peso de BF_3 -eterato. La proporción de catalizador es preferiblemente de 3 a 6 partes por 100 partes en peso de la carga de monómeros polimerizables y se añade a la carga de polimerización ordinariamente a un ritmo uniforme y preferiblemente durante el cuarto a la mitad iniciales del periodo total de polimerización.

La temperatura de polimerización es del orden de -5 a 68°F aproximadamente ($-20,55^\circ\text{C}$ a 20°C), en general pero es preferible operar en el orden de 15 a 50°F ($-9,44^\circ\text{C}$ a 10°C). Es particularmente conveniente operar a unos 32°F (0°C).

El procedimiento de polimerización se efectúa ordinariamente bajo presión autógena. La polimerización se sigue mediante observación de los cambios de presión, indicando un cese en la caída de presión el completamiento de la reacción. El periodo de polimerización vacía con la temperatura y la concentración de catalizador, terminándose la reacción en el momento en que el copolímero es un líquido oleoso caracterizado por un peso molecular de 700 por lo menos y ordinariamente no superior a 10.000, y preferiblemente del orden de 1000 a 5.000. Ordinariamente, un periodo de 3 a 8 horas bajo las condiciones preferidas proporciona estos útiles copolímeros líquidos oleosos.

La composición monómera puede cargarse inicialmente en su totalidad o en parte, añadiéndose el resto durante la polimerización. Cuando la carga de polimerización inicial no incluye al estireno alfa-metílico, este monómero o una mezcla de estireno alfa-metílico con una porción del butadieno-1,3 se añade durante la polimerización, preferiblemente a un ritmo uniforme. Preferiblemente, la carga inicial incluye un disolvente hidrocarburo que sirve de medio de polimerización y que puede funcionar también como agente transferidor de cadenas polímeras, por ejemplo hidrocarburos alifáticos, exano, eptano, espíritus mi



7893

nerales, etc.

Ordinariamente, la reacción se termina mediante la adición de hidrato cálcico como suspensión en un disolvente para el copolímero líquido oleoso. Seguidamente, se separa el butadieno-1,3 sin reaccionar mediante volatilización a una temperatura inferior a la inicial de ebullición del disolvente volátil, preferiblemente no superior a unos 150°F (65,56°C). La resultante solución de copolímero se filtra para separar material insoluble, usando un auxiliar filtrante, tal como tierra de diatomeas, si se desea, para facilitar la filtración.

Las composiciones de revestimiento se preparan a partir de los descritos copolímeros útiles o mezclas de ellos con otros polímeros líquidos oleosos de butadieno-1,3 mediante formación de una solución de los mismos en un disolvente orgánico líquido volátil, incluyendo suficiente disolvente para proporcionar una adecuada viscosidad de aplicación en un contenido no volátil de la composición polímera - butadiénica que oscile entre el 10 y el 70% en peso y preferiblemente entre el 25 y el 60%. Para algunos fines, resulta práctico un contenido no volátil del 5% a una viscosidad de revestimiento.

Puede emplearse como disolvente cualquiera de los disolventes líquidos orgánicos volátiles que generalmente se emplean en barnices, lacas, esmaltes y análogas composiciones de revestimiento y que tenga suficiente poder disolvente respecto a los polímeros butadiénicos para proporcionar composiciones líquidas en sólidos revestidores prácticos. Los disolventes útiles tienen un nivel de ebullición ordinariamente del orden de 80 a 220°C y están exentos de residuos que pueden contribuir a la formación de sabor u olor. Preferiblemente, el disolvente volátil es un disolvente hidrocarburado, tal como por ejemplo hidrocarburos alifáticos, naftas de petróleo, espíritus minerales, toluol, xilol o mezclas de estos hidrocarburos. Los espíritus minerales,



5

10

15

20

25

30

V.M. y P. nafta y naftas de petróleo de elevado poder disolvente son particularmente preferidos con disolventes. La porción volátil de la composición que comprende un disolvente hidrocarburado puede incluir alcoholes, ésteres, cetonas, éteres, éteres glicólicos, éteres glicólicos y otros líquidos volátiles cuando se desee modificar la composición del disolvente hidrocarburado ventajosamente con una porción o más de estos líquidos no hidrocarburos. Generalmente, la porción volátil está prácticamente exenta de agua, pero pueden tolerarse las proporciones de agua ordinariamente existentes en los disolventes secos comerciales.

Aunque puede efectuarse un adecuado curado del revestimiento aplicado de polímero butadiénico a temperaturas prácticas y períodos de cocción prácticos en presencia de un secador o agente de curado, es ventajoso y preferible incluir una pequeña proporción efectiva de un secador metálico en la composición para acelerar el curado. El uso de un secador metálico es particularmente deseable cuando el curado ha de efectuarse a una temperatura situada en la porción inferior del efectivo orden de temperaturas de curado. Generalmente, la concentración mínima de secador metálico que proporciona una notable mejora en el curado del copolímero corresponde por lo menos a 25 partes de metal secador por millón de partes en peso de la composición polímera butadiénica. Unas concentraciones útiles pueden llegar hasta 5.000 ppm (partes por millón). Considerando la utilidad del revestimiento para recipientes sanitarios, el secador metálico es necesariamente inocuo. El uso de secadores de plomo se evita evidentemente cuando el revestimiento ha de formar contacto con productos para consumo humano. Los metales secadores útiles incluyen al hierro, cobalto, manganeso, cinc y otros metales inocuos que posean propiedades secantes, o mezclas de secantes metálicos. El hierro es particularmente preferido y las concentraciones del mismo oscilan preferiblemente entre 50 y 3.500 ppm -



(partes por millón). Preferiblemente se incluyen secantes de hierro -
en secantes mezclados y en tales mezclas el hierro es preferiblemente
el metal secante que predomina. En ausencia de los secantes de hierro
la concentración de otros metales secantes llegan ordinariamente has-
ta 2.500 ppm (partes por millón), pero preferiblemente no deberán pa-
sar de 1000 ppm (partes por millón). Estos secantes metálicos pueden
ser jabones solubles de ácidos grasos superiores, naftenatos y otros
derivados solubles del metal secante usado ordinariamente en composi-
ciones de revestimiento. Son preferibles los jabones octoatos de los
metales secantes.

Como se indica anteriormente, las partes del recipiente -
están estampadas a partir de un material metálico laminar previamente
revestido. Es importante que el revestimiento curado de este material
metálico laminar sea resistente a la fractura durante las operaciones
mecánicas de estampado de las partes a partir de lámina previamente -
revestida y durante la fabricación del recipiente sanitario con las -
partes estampadas. Es necesario también que el revestimiento sea resis-
tente a la fractura mientras se encuentra en contacto con el contenido
del recipiente. Como estos contenidos son térmicamente elaborados o -
pasterizados en el recipiente y al sellarse éste puede someterse a tem-
peratura inferior a la de congelación, es importante la resistencia a
la fractura bajo las condiciones físicas asociadas al orden de tempera-
turas de subcongelación a 270°F (132,22°C). Generalmente se incluyen -
en la composición de revestimiento unas pequeñas proporciones efecti-
vas de compuestos órgano-titánicos solubles, por ejemplo ortotitanato
tetraoctílico y otros ésteres titanatos de alcanoles y acilatos titáni-
cos volátiles, como se describe en la patente estadounidense nº 2875919
de Henderson, para establecer una adecuada resistencia a la fractura.-
Estos titanatos pueden omitirse de la composición cuando las condicio-
nes susceptibles de producir fractura no son intensas, pero la presen-



30 50 25

5
cia del compuesto órgano-titánico inhibidor de fracturas es preferible para establecer un margen de seguridad contra tales fracturas. El pigmento de negro de carbón tipo canal, que muestra un efecto reforzador sobre el revestimiento curado, acentúa la resistencia a la fractura y puede emplearse para complementar al compuesto órgano-titánico o, en algunos casos, puede emplearse en lugar del mismo. Aunque la proporción del compuesto órgano-titánico puede llegar útilmente hasta 5 partes, basado en 100 partes en peso de la composición polímera butadiénica, es preferible una proporción de 1 a 3 partes.

10
Otro modificador funcional deseablemente presente en la composición de revestimiento líquida es un polímero metilsiloxano líquido o polímero siloxano metilfenílico líquido. Aunque no esencial para la práctica de la presente invención, la presencia de un pequeño porcentaje fraccional, preferiblemente de 25 a 500 partes por millón de partes en peso del polímero butadiénico, de estos polímeros metilsiloxanos, proporciona una mejora en el humedecimiento del metal con el revestimiento e inhibe la formación de ojos.

15
Como se indica anteriormente, el revestimiento es preferiblemente transparente, es decir sin pigmentar, pero puede hallarse presente ventajosamente negro de carbón de tipo canal. Otros pigmentos ino-
20
nocuos pueden incluirse si se desea en la composición de revestimiento. Generalmente, en revestimientos interiores pigmentados de recipientes, el material orgánico formador de película constituye la proporción principal en peso del revestimiento curado. Puede emplearse pigmento de dióxido de titanio para formar revestimientos blancos, pigmento de óxido de cinc como agente secuestrador de azufre cuando el recipiente sanitario se emplea para envasar productos alimenticios libera-
25
dores de azufre, tales como carne de cerdo, y maíz, y pigmento de óxido de hierro hidroso para proporcionar revestimientos pardos transparentes. Generalmente, los pigmentos extensores inorgánicos y pigmentos
30

30 5095



orgánicos inocuos y tintes que sean resistentes al calor bajo las -
necesarias condiciones de curado, pueden incluirse también.

5 Pueden incluirse con el polímero butadiénico y composi-
ción, como material orgánico formador de película, materiales resino
5 sos y plastificadores compatibles que no ofrezcan una notable contri-
bución al sabor u olor. A excepción de mezclas del copolímero con -
otros polímeros hidrocarburoados butadiénicos como se describen ante-
riormente, la proporción de resinas y plastificadores modificadores -
no será preferiblemente superior al 30% en peso aproximadamente del
10 material orgánico formador de película total. Las resinas polímeras
hidrocarburoadas son modificadores preferidos para la composición po-
límera butadiénica y típicas de entre ellas son el poliisobutileno,
resinas hidrocarburoadas duras "Piccopale" resultantes de la polimeri-
zación de insaturados diénicos y olefínicos derivados del craking pro-
15 fundo del petróleo, teniendo estas resinas un punto de fusión del or-
den de 70 a 100°C aproximadamente, y copolímeros hidrocarburoados "Pi-
ccotex" de estireno modificado que tienen un p.f. de 100 a 120°C apro-
ximadamente.

20 Los siguientes ejemplos son ilustrativos de versiones pre-
feridas de la invención, que se relacionan con nuevos copolímeros de
butadieno-1,3 y estireno alfa-metílico y útiles composiciones de re-
vestimiento formuladas con aquellos, que se caracterizan por ser inhi-
bidoras de la producción de sabor desagradable en líquidos acuosos po-
25 tables envasados en contacto con ellos. En los ejemplos, las partes -
indicadas son en peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1

Preparación de copolímero de butadieno-1,3-estireno alfa-metí-
lico.

	<u>Gramos</u>
Butadieno-1,3	2.000
Estireno alfa-metílico	200
Catalizador BF ₃ -éter dietílico-H ₂ O	96
30 Hidrato cálcico	72
Espíritus minerales (B.R. 145 a 215°C; A.P. 57°C)	<u>1.000</u>
Carga total	3.368



30 56 95

Solución copolímera recuperada
Butadieno-1,3 recuperado
Pérdida

2.828
532
8

3.368

5

10

15

20

25

El butadieno-1,3 se carga en un recipiente de polimerización y se enfría a -4°F (-20°C) aproximadamente, se añade luego el catalizador a un ritmo uniforme de unos 5 ml cada 5 minutos y se añade el estireno alfa-metílico a un ritmo uniforme de unos 5 gramos cada 5 minutos, añadiéndose el catalizador durante un periodo de 85 minutos y el estireno alfa-metílico durante un periodo de 200 minutos, empezando 15 minutos después de la adición inicial de catalizador. La polimerización se continúa durante 240 minutos, manteniendo la temperatura dentro del orden de -5 a $+17^{\circ}\text{F}$ ($-20,55^{\circ}\text{C}$ a $-8,33^{\circ}\text{C}$) aproximadamente. La reacción de polimerización se interrumpe mediante adición de una suspensión de 72 gramos de hidrato cálcico en los espíritus minerales. Luego se separa el butadieno-1,3 sin polimerizar de la resultante solución de copolímero mediante calentamiento bajo reducida presión a una temperatura de unos 140°F (60°C) durante un periodo aproximado de una hora, recuperándose 532 gramos de butadieno-1,3. La solución se filtra para separar el material insoluble. La composición del copolímero resultante es del 88% aproximadamente en peso de butadieno-1,3 polimerizado y 12% de estireno alfa-metílico copolimerizado. La solución se caracteriza por una viscosidad de "B" aproximadamente, en la escala Gardner-Holdt a 77°F (25°C) cuando se ajusta a un contenido no volátil del 55% en peso con espíritus minerales, determinándose el contenido no volátil mediante calentamiento de una muestra finamente esparcida durante 12 minutos a 385°F ($196,11^{\circ}\text{C}$).

El copolímero sin curar recuperado de su solución hidrocarburada es un residuo líquido oleoso.

30



EJEMPLO 2

Composición de revestimiento:		Partes en - peso
	Solución copolímera del ejemplo 1-56, 4% de contenido no volátil en espíritus minerales.	356
	Polímero metilsiloxano (DC-200)-1% en espíritus minerales	4
5	Titanato tetraoctílico solución al 10% en espíritus minerales	40
	Secante de octoato de hierro-1% de Fe en espíritus minerales	40
	Espíritus minerales (B.R. 145 a 215°C; A.P. 57°C)	70
		510

Los respectivos componentes se combinan y mezclan hasta que la composición es uniforme. El contenido no volátil de la composición es del 40% aproximadamente en peso.

Se prepara análogamente una composición de revestimiento comparativa A empleando una solución en espíritus minerales de un homopolímero líquido oleoso de butadieno-1,3 que tiene un peso molecular de 1500 aproximadamente, en lugar de la solución del copolímero del ejemplo 2. Se prepara el homopolímero siguiendo esencialmente la misma técnica empleada en la preparación del copolímero. Se prepara una segunda composición comparativa A-1 similar a la composición comparativa A, con la excepción de emplear eptano como disolvente volátil. Los espíritus minerales se separan de la solución del homopolímero de butadieno-1,3 y se sustituyen con eptano y los coadyuvantes tales como secante metálico, polímero metilsiloxano y ester titanato se añaden como soluciones en eptano.

Estas respectivas composiciones de revestimiento se aplican como capa superior a la superficie interna de recipiente sanitario del tipo de envase de cerveza, revestida previamente de una capa básica de homopolímero de butadieno-1,3 aplicada con un peso en seco de revestimiento de 3 mg aproximadamente por pulgada cuadrada (0,46 mg/cm²) de superficie revestida, y curada mediante cocción a 400°F (204,4°C) durante 8 minutos. Las respectivas capas superiores se aplican con un peso en seco de revestimiento de 5 a 6 mg aproximadamente por pulga



gada cuadrada (0,77 a 0,93 mg/cm²) de superficie revestida y se curan mediante cocción a 320°F (160°C) durante 8 minutos.

5 Los resultantes recipientes revestidos se envejecen en aire durante 7 días y luego se llenan con agua pura "Purock", se sellan los recipientes herméticamente con tapas terminales previamente revestidas y se pasterizan los respectivos contenidos mediante calentamiento de los recipientes llenos a 150°F (65,56°C) durante 30 minutos. Después de permanecer en contacto con los respectivos revestimientos de los recipientes durante varios días, se muestra el agua -
10 envasada y se compara con el agua original en cuanto a sabor desagradable mediante un panel de catadores.

Sobre la base de una escala graduada de 0 a 10, en la que 0 representa ningún cambio de sabor y 10 representa un sabor desagradable notablemente deficiente, la evaluación media en cuanto a sabor desagradable del revestimiento del ejemplo 2 es de 0 en comparación -
15 con una evaluación media de 3 para el revestimiento comparativo A y de 3,5 para el revestimiento comparativo A-1. Se llena otra serie de recipientes con agua pura después de que los revestimientos de los -
20 mismos habían sido envejecidos durante 13 y 38 días respectivamente, se sellan los recipientes y se pasterizan los contenidos de agua. El agua en contacto con el revestimiento del ejemplo 2 se evalúa en 0 a los 13 días y en 0,5 a los 38 días. El agua en contacto con los revestimientos comparativos se evalúa entre 4 y 5 en cuanto a sabor desagradable. Una tercera composición comparativa A-2 similar a la A excepto
25 que el homopolímero de butadieno-1,3 se sustituye por copolímero oleoso butadieno-1,3/estireno "C", que tiene un contenido del 20% aproximadamente de estireno polimerizado, tiene por resultado una evaluación de 4,5 para agua pura en contacto con este revestimiento A-2 después de 38 días de envejecimiento subsiguiente a un curado a 320°F (160°C)
30 durante 8 minutos.



30 5535

5

10

15

20

25

30

Se llena con cerveza otra serie de estos recipientes in-
 teriormente revestido como queda indicado, se sellan herméticamente
 los recipientes y se pasteriza la cerveza en contacto con los reves-
 timientos. Antes de llenarse, los respectivos recipientes revestidos
 se envejecen durante 7 semanas en aire. Al cabo de varios días, se -
 muestran los respectivos envases de cerveza y se evalúan en cuanto a
 sabor desagradable mediante un experto catador de cerveza. Incluidos
 en esta serie de ensayos, hay dos revestimientos comparativos adicio-
 nales, es decir el A-3, que representa a un copolímero comercial de -
 cloruro de vinilo/acetato de vinilo de revestimiento superior para re-
 cipientes de cerveza, aplicado sobre una capa básica de resina epoxí-
 lica, y el A-4, que es similar al A, con la excepción de que contiene
 además unas 10 partes de pigmento de negro de carbón de tipo canal -
 por 100 partes en peso del homopolímero de butadieno-1,3 siguiendo -
 las enseñanzas de la citada solicitud opendiente de patente estado-
 unidense, número 37.590, depositada el 21 de Junio de 1.960. Las mues-
 tras de cerveza envasadas en contacto con el respectivo revestimiento
 curado del ejemplo 2, revestimiento vinílico comparativo A-3 y compo-
 sición comparativa polímera butadiénica A-4 modificada con negro de -
 carbón tipo canal, ofrecen una evaluación correcta en cuanto a sabor
 desagradable. Las muestras de cerveza envasadas en contacto con los -
 respectivos revestimientos comparativos butadiénicos A, A-1 y A-2 -
 ofrecen una evaluación con notable sabor desagradable.

EJEMPLO 3

Preparación de copolímero de butadieno-1,3-estireno alfa-metílico

Carga total:	<u>Partes en peso</u>
Butadieno-1,3	1.800
Estireno alfa-metílico	400
Exano	40
BF ₃ -eterato-agua (catalizador)	96
Hidrato cálcico	72
Nafta V.M. y P.	<u>1.000</u>
	3.408



100 partes del catalizador contienen 4,5 partes de agua y 95,5 partes de complejo BF₃ éter dietílico.

	<u>Partes</u>
Producto recuperado	3.198
Butadieno-1,3 recuperado	148
Pérdida (butadieno-1,3)	52
	<u>3.408</u>

5 La composición copolímera aproximada es de 1.600 partes de butadieno-1,3 polimerizado y 400 partes de estireno alfa-metílico copolimerizado, con un total de 2.000 partes.

Los monómeros y exano se cargan en un recipiente de poli-
 merización y se enfrían a 32°F (0°C) aproximadamente, añadiéndose el
 10 catalizador a un ritmo uniforme durante un periodo de 85 minutos, man-
 teniéndose la temperatura de reacción a 32°F (0°C) aproximadamente. -
 Se continúa la polimerización durante un periodo total de unos 240 mi-
 nutos y luego se inhibe la reacción mediante adición de una suspensión
 del hidrato cálcico en el nafta. Se separa butadieno-1,3 sin reaccio-
 15 nar de la solución de copolímero y luego se mantiene la solución a -
 unos 140°F (60°C) durante 30 minutos. Se añade un auxiliar filtrante
 de tierra de diatomeas a la composición y se filtra la solución copo-
 límera liberándola de material insoluble.

20 La resultante solución clara de copolímero se caracteriza por un contenido no volátil del 63,1% y una viscosidad de "E" aproxima-
 madamente en la escala Gardner-Holdt a 77°F (25°C). El copolímero sin
 curar recuperado de la solución de nafta es un líquido oleoso.

EJEMPLO 4

Preparación de copolímero de butadieno-1,3-estireno alfa-metílico.

25	Carga total:	<u>Partes en peso</u>
	Butadieno-1,3	2.000
	Estireno alfa-metílico	100
	Exano	40
	Catalizador de BF ₃ -eterato-agua	96
	Hidrato cálcico	72
	Nafta V.M. y P.	1.000
		<u>3.308</u>

30 El catalizador es el mismo empleado en el ejemplo 3.



Producto recuperado
 Butadieno-1,3 recuperado
 Pérdida (butadieno-1,3)

30 56 95

Partes
 2.887
 352
 69
 3.308

5 La composición aproximada del copolímero en 100 partes es de unas 94 partes de butadieno-1,3 polimerizado y unas 6 partes de es- tireno alfa-metílico copolimerizado. La polimerización se lleva a ca- bo como se describe en el ejemplo 3. El producto de la solución fil- trado se caracteriza por un contenido no volátil del 62% en peso y - una viscosidad de "E" en la escala Gardner-Holdt a 77°F (25°C) con es- te contenido no volátil.

10 Cada una de estas soluciones de los respectivos copolíme- ros se formula como composición de revestimiento similar a la composi- ción del ejemplo 2, usando las soluciones de copolímero de los ejem- plos 3 y 4 en lugar de la solución de copolímero del ejemplo 1, con - un igual contenido no volátil y empleando nafta-V.M. y P. en lugar de los espíritus minerales. Las resultantes composiciones de revestimien- to se evalúan como revestimiento interno para recipientes sanitarios como se describe en el ejemplo 2, evaluando el sabor desagradable de agua "Purook" envasada en contacto con aquellas después de que los - revestimientos curados habían sido envejecidos durante 1, 2 y 6 sema- nas. Los resultados en cuanto a sabor desagradable son comparables a los obtenidos con la composición del ejemplo 2, es decir las evalua- ciones son del orden de 0 a 1 frente a 3 a 4,5 para los revestimien- tos comparativos ordinarios de polímero butadiénico y 0 para el reveg- timiento vinilo.

EJEMPLO 5

Composición de revestimiento:

Partes en peso

Solución copolímera del ejemplo 4	233
Homopolímero de butadieno-1,3-50% en nafta V.M. y P.	512
Polímero de metilsiloxano-1% en nafta V.M. y P.	8
Titanato tetraoctílico-10% en nafta V.M. y P.	80
Secante de octoato de hierro-1% Fe en nafta V.M. y P.	87
	<u>1.000</u>

30



Las 400 partes de la indicada mezcla polímera butadiénica incluye 144 partes del copolímero líquido oleoso del ejemplo 4 y 256 partes de un homopolímero oleoso líquido de butadieno-1,3 que tiene un peso molecular de 1500 aproximadamente. Así, cada 100 partes de la mezcla polímera hidrocarburada butadiénica incluye unas 2,2 partes de estireno alfa-metílico copolimerizado.

5

Quando se evalúa la composición de revestimiento en cuanto a inhibición de la producción de sabor desagradable en agua "Purock" como se describe en el ejemplo 2, tiene por resultado una evaluación de 0 con una semana de envejecimiento y de 1 con 2 semanas.

10

Esta composición de revestimiento, cuando se aplica como capa simple, es decir sin capa básica, con un peso de revestimiento en seco de 7,5 mg por pulgada cuadrada (1,16 mg/cm²) de superficie revestida y curada mediante cocción durante 13 minutos a 305°F (151,67°C) exhibe una excelente inhibición de la producción de sabor desagradable en cerveza envasada en contacto con el revestimiento curado y envejecido durante una a 8 semanas antes de llenarse los recipientes revestidos de cerveza. Bajo las mismas condiciones, cerveza envasada en contacto con el revestimiento comparativo curado que tiene el homopolímero de butadieno-1,3 como material orgánico esencial formador de película, exhibe un sabor notablemente desagradable.

15

20

EJEMPLO 6

Preparación del copolímero:	<u>Libras</u>	<u>Kgs.</u>
Butadieno-1,3	500	226,79 Kgs.
Estireno-alfa-metílico	50	22,67 "
Exano	10	4,53 "
Catalizador de BF ₃ -eterato-agua	24	10,88 "
Hidrato cálcico	18	8,16 "
Nafta V.M. y P.	132	59,87 "
Auxiliar filtrante de "Celite"	<u>4</u>	<u>1,81</u> "
	738	334,71 "

25

30

El butadieno-1,3, el estireno alfa-metílico y el exano se cargan en un recipiente de polimerización y se enfrían a unos 32°F, -



(0°C), siendo la presión de 1 libra por pulgada cuadrada (70,32 gm/cm²) aproximadamente. El catalizador que consiste en una mezcla de 22,92 libras (10,396 kgs.) de eterato BF₃ y 1,08 libras (489,87 g.) de agua, se añade a un ritmo uniforme durante un periodo de 85 minutos, manteniéndose la temperatura del recipiente de reacción dentro del orden de 30 a 330°F (-1,11°C a 165,56°C). Se añade una suspensión del hidrato cálcico y auxiliar filtrante en el nafta V.M. y P. para inhibir la reacción después de que la polimerización ha progresado durante 4 horas. Se separa butadieno-1,3 sin reaccionar de la resultante solución del copolímero mediante calentamiento de la solución, ascendiendo su temperatura a unos 140°F (60°C) en 120 minutos aproximadamente. La solución separada se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos aproximadamente. De la carga total de monómero, unas 83 libras (37,65 kgs.) de butadieno-1,3 son recuperadas. El butadieno-1,3 cargado incluía aproximadamente 138 ppm (partes por millón) de catecol butílico terciario como inhibidor, 108 ppm de dimel de butadieno-1,3 y 300 ppm (partes por millón) de agua. El producto de la copolimerización contiene aproximadamente 10,5 partes de estireno alfa-metílico copolimerizado y 89,5 partes de butadieno-1,3 polimerizado, por 100 partes en peso del copolímero butadiénico.

La solución copolímera se filtra para separar el material insoluble. La resultante solución clara se caracteriza por un contenido no volátil del 74,5% basado en una muestra delgadamente esparcida, calentada durante 12 minutos a 385°F (196,11°C) y del 75,0% cuando se calienta durante 10 minutos a 320°F (160°C). La viscosidad de la solución con este contenido no volátil es de V-1/4 a 77°F (25°C) en la escala Gardner-Holdt. Esta solución, cuando se diluye con nafta V.M. y P. a un 55% de contenido no volátil, exhibe una viscosidad de "B" aproximadamente, en la citada escala. El copolímero sin curar recuperado de la solución hidrocarburada es un residuo líquido oleoso.



EJEMPLO 7

	Composición de revestimiento:	<u>Partes en peso</u>
	Solución copolímera del ejemplo 6	3.220
	Solución al 1% de polímero metilfenilsiloxano líquido (DC-550) en nafta V.M. y P.	48
	Ortotitanato tetraoctílico	48
5	Octoato de hierro 6% de Fe en espíritus minerales	80
	Nafta V. M. y P.	<u>2.744</u>
		6,140

El contenido no volátil de esta composición es del 40,4% aproximadamente basado en una muestra delgadamente esparcida y calentada durante 8 minutos a 320°F (160°C).

10

EJEMPLO 8

Composición de revestimiento.

15

Esta composición es idéntica a la del ejemplo 7, con la excepción de que el contenido indicado de secante de octoato de hierro se sustituye por una mezola de octoato de hierro y octoato de cinc en la proporción de 50 partes de hierro y 5 partes de cinc por millón de partes del copolímero butadiénico.

20

Se reviste acero laminar chapado de estaño, del tipo empleado en la fabricación de recipientes de cerveza, con la composición del ejemplo 8 como capa básica en un peso de revestimiento seco de 3 mg aproximadamente por pulgada cuadrada (0,46 mg/cm²) de superficie revestida, y la capa básica de cura mediante calentamiento durante 8 minutos a 360°F (182,22°C). Se cortan las partes del cuerpo de este metal laminar revestido con una capa básica y se configura en forma de recipiente tubular cosido, teniendo las patas del cuerpo la capa básica en la superficie interna. La superficie interna de los resultantes cuerpos de recipientes, que tienen la composición del ejemplo 8 como capa básica curada sobre su superficie interna, se reviste con la composición del ejemplo 7 con un peso de revestimiento seco de unos 5 mg por pulgada cuadrada (0,77 mg/cm²) y se cura el revestimiento mediante calentamiento durante 8 minutos a 320°F (160°C). Se estampan cierres

25

30



5 terminales a partir del metal laminar revestido análogamente con la
composición del ejemplo 8 con un peso de revestimiento en seco de -
unos 8 mg por pulgada cuadrada ($1,24 \text{ mg/cm}^2$) y curado durante unos -
8 minutos a 360°F ($182,22^\circ\text{C}$). Los resultantes cierres terminales pre-
viamente revestidos son cosidos dóblemente a un extremo de cada una
de las partes respectivas del cuerpo tubular previamente revestido.--
Los resultantes recipientes se almacenan teniendo el revestimiento -
interno acceso al aire y, después de envejecer durante periodos que
oscilan entre una y 6 semanas, se llenan con agua "Purock" y cerveza
10 respectivamente. Los recipientes llenos son herméticamente sellados -
mediante sellado de un cierre terminal, previamente revestidos con la
composición del ejemplo 8 en la parte superior del cuerpo tubular. -
Los respectivos contenidos son pasterizados y al cabo de varios días
se muestran los resultantes envases y se evalúan en cuanto a sabor -
desagradable. Ni el agua ni la cerveza envasadas en contacto con el re-
15 vestimiento de polímero butadiénico envejecido muestran sabor desagra-
dable. Un recipiente comparativo con la composición A de homopolímero
de butadieno-1,3 aplicada análogamente como capa superior por encima
de la composición del ejemplo 8 como capa básica, produjo un notable
20 sabor desagradable en el agua y cerveza envasadas.

EJEMPLO 9

Composición de revestimiento:	<u>Partes en peso</u>
Solución copolímera del ejemplo 6	2.690
Solución polímera de metilfenilsiloxano líquida-1% en nafta V.M. y P.	40
Ortotitanato tetra-2-etilexilico	40
25 Octoato de hierro-6% Fe	89
"Piccopale" 100 ó "Piccopale" 70, (resina hidrocar- burada)	667
Nafta V. M. y P.	<u>1.800</u>
	5.326

Las resinas hidrocarbурadas "Piccopale" 100 y 70 comercial-
mente obtenibles de la Pennsylvania Industrial Chemical Corporation,
se caracterizan respectivamente por puntos de fusión Ball y Ring de
30



de 100 ± 3°C y 70 ± 3°C. El "Piccopale" 100 se caracteriza además; -
por:

5	Nº Acido	Inferior a 1	
	Nº de saponificación	" a 2	
	Nº de yodo corregido	Aproximadamente	30
	Peso molecular	"	1100
	Enlaces dobles por mol	"	1

En esta formulación, los materiales orgánicos formadores de películas están en la proporción de 75 partes aproximadamente de la composición polímera butadiénica y 25 partes de la resina hidrocarburada modificadora ("Piccopale") por un total de 100 partes en peso. La proporción de catalizador de hierro es de unas 2.000 partes de Fe por millón de partes de los sólidos orgánicos formadores de películas.

Se preparan recipientes que tienen el revestimiento curado del ejemplo 9 como forro interno de los mismos como se describe en el ejemplo 8, empleando la composición del ejemplo 9 en lugar de la capa básica del ejemplo 8 y la capa superior del ejemplo 7.

Los resultados sobre sabor respecto al agua destilada pura "Purock" y cerveza envasadas en el resultante recipiente revestido, en el que el revestimiento curado ha envejecido durante exposición al aire por un periodo de 1 a 6 semanas antes de llenarse los respectivos recipientes, no muestran ninguna contribución al sabor desagradable por el revestimiento interior curado del recipiente.

Aunque los revestimientos butadiénicos de esta invención se usan preferiblemente como capa superior en combinación con otras capas básicas butadiénicas o como único revestimiento interno del recipiente sanitario, son también eficaces cuando se usan como capa superior en combinación con capas básicas ordinarias en uso comercial para forro interno de recipientes, por ejemplo barnices oleo-resinosos, barnices de cocción de resinas fenólicas, barnices de resinas epoxílicas y barnices de ésteres epoxílicos modificados con aceite secante o semiseco. En tales combinaciones, en las que la capa básica or



5 dinaria se aplica con un peso de revestimiento en seco de 2 a 6 mg -
aproximadamente por pulgada cuadrada (0,3 a 0,93 mg/cm²), las composi-
ciones de la invención se aplican como capa superior con un peso de -
revestimiento en seco de 3 a 10 mg aproximadamente por pulgada cuadra-
da (0,46 mg a 1,55 mg/cm²) y preferiblemente de 4 a 7 mg.

10 Aunque el uso de los revestimientos de la invención está
dirigido principalmente al revestimiento del interior de recipientes
empleados en el envase de líquidos acuosos potables, tales como cerve-
za, bebidas suaves y similares, pueden emplearse en general para el -
revestimiento interno de recipientes sanitarios usados en la indus- -
tria de enlatado de productos alimenticios, en la que el producto se
envasa ordinariamente húmedo y se elabora térmicamente o pasteuriza en
el recipiente.

15 Aunque el acero laminar y el acero laminar protectoramen-
te chapado representan la mayor proporción de metal laminar empleado
en la fabricación de recipientes, se está empleando también el alumi-
nio en recipientes de paredes delgadas usados para envasar productos
húmedos. Los revestimientos de la invención son eficaces como forro -
interno para recipientes de aluminio de paredes delgadas.

20 Aunque los diversos ejemplos son ilustrativos de los pro-
ductos y procedimientos de la invención, es evidente la posibilidad -
de efectuar muchas versiones ampliamente diferentes de la invención -
sin apartarse del espíritu y ámbito de la misma y por consiguiente se
pretende no limitarse mas que en el sentido definido por las adjuntas
25 reivindicaciones.

En resumen, la Patente de Introducción que se solicita, -
recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

30 1. Procedimiento de preparación de una composición de re-
vestimiento líquida curable, cuyo procedimiento consiste en preparar

30 50 95



100 partes en peso de la misma, formando una solución a base de 5 a 70 partes de (A) una composición polímera butadiénica líquida oleosa que consta esencialmente de un copolímero oleoso de butadieno-1,3 y estireno alfa-metílico, como material orgánico esencial formador de película, en solución en (B) un disolvente orgánico líquido volátil - que comprende un disolvente hidrocarburo para (A), caracterizándose - dicho copolímero oleoso por un contenido del 75 al 98% en peso de butadieno-1,3 polimerizado y del 2 al 20% de estireno alfa-metílico polimerizado, un peso molecular del orden de 700 a 10.000 y por ser el producto copolímero de polimerización por solución de una mezcla de - monómeros consistente esencialmente en dichos comonómeros en solución en un medio líquido orgánico consistente esencialmente en un disolvente hidrocarburo para dicha mezcla de monómeros y un copolímero del - mismo en contacto con un catalizador de eterato BF_3 hidrato que tiene un contenido de 0,1 a 1,4 moles de agua por mol de eterato BF_3 , del - cual el BF_3 forma complejo con éter dietílico en proporciones molares aproximadamente iguales.

2. Procedimiento de preparación de una composición de revestimiento líquida según la reivindicación 1, en el que (A) dicha - composición polímera butadiénica consiste en una combinación de dicho copolímero de butadieno-1,3 y estireno alfa-metílico y otro polímero líquido oleoso de butadieno-1,3 que tiene un contenido del 75% en peso por lo menos de butadieno-1,3 polimerizado, siendo la proporción - de dicho copolímero suficiente para proporcionar un contenido del 2% por lo menos de estireno alfa-metílico polimerizado, basado en el peso de la citada composición butadiénica (A).

3. Procedimiento de preparación de una composición de revestimiento líquida según la reivindicación 2, en el que (A) la citada composición polímera butadiénica consistente en el citado copolímero de butadieno-1,3 y estireno alfa-metílico y un homopolímero líquido



30 5095

oleoso de butadieno-1,3.

5 4. Procedimiento de preparación de una composición de revestimiento líquida según la reivindicación 1, en el que dicha composición contiene además (C) un secante soluble inocuo de un metal secante del grupo consistente en hierro, cobalto, manganeso y cinc, estando presente dicha composición secante en una proporción, por un millón de partes en peso de (A) la citada composición polímera butadiénica, de 25 a 5.000 partes, calculado como metal secante, del cual - por lo menos 25 partes son de hierro secante.

10 5. Procedimiento de preparación de una composición de revestimiento líquida según la reivindicación 1, en el que dicha composición contiene además (D) un polímero de siloxano metílico líquido en las proporciones de 25 a 500 partes por millón de partes de (A) la citada composición polímera butadiénica.

15 6. Procedimiento de preparación de una composición de revestimiento líquida según la reivindicación 1, en el que dicha composición contiene además (E) un ester organo-titánico soluble de un alcohol volátil y un acilato titánico en una proporción efectiva de hasta unas 5 partes por 100 partes de (A) siendo la citada composición -
20 polímera butadiénica suficiente para acentuar la resistencia a la fractura del revestimiento en su estado curado.

25 7. Procedimiento de preparación de una composición de revestimiento líquida según la reivindicación 4, en el que (C) dicha composición metálica secante consiste esencialmente en secante de hierro presente en la proporción de 50 a 3.500 ppm (partes por millón) - sobre dicha base, y que contiene además (D) de 25 a 500 ppm (partes - por millón), basado en el peso de (A), de un polidiorganosiloxano líquido en el que dicho sustitutivo orgánico unido directamente al átomo de silicio es seleccionado del grupo consistente en metilo y fenilo
30 y (E) una proporción de ester ortotitanato tetraalquílico soluble, de

30 5695



una a 3 partes por 100 partes en peso de (A).

5

10

15

8. Procedimiento de preparación de una composición de revestimiento líquida curable por calor y según la reivindicación 1, - en el que además se incorpora a la composición como material formador de película, una resina hidrocarburada compatible con (A) la citada composición polímera butadiénica líquida oleosa, soluble en dicho disolvente (B), y caracterizado por un punto de fusión del orden de 70 a 120°C y por ser un producto resinoso sustancialmente saturado de polimerización de dieno e insaturados monoolefínicos resultantes - de un cracking intenso del petróleo, consistiendo el material total hidrocarburo formador de película esencialmente en un 30% en peso de dicha resina hidrocarburada y complementariamente en un 70% por lo menos de (A) la citada composición polímera butadiénica líquida, consistente esencialmente en el referido copolímero de butadieno-1,3 y estireno alfa-metílico, siendo suficiente la proporción del citado copolímero para proporcionar por lo menos un 2% de estireno alfa-metílico polimerizado, basado en el peso del referido material hidrocarburado formador de película.

20

9. Procedimiento de preparación de una composición de revestimiento líquida según la reivindicación 6, caracterizado porque se incorpora a dicha composición además (D) un polímero siloxano metílico líquido en las proporciones de 25 a 500 partes por millón de partes de (A) dicha composición butadiénica.

25

10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE REVESTIMIENTO".

30

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta páginas mecanografiadas.

Madrid, 5 Noviembre 1.964

ALFONSO UNGRIA

P.º P.º