

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(19) ES	(11) NUMERO	(10) A I
(21)	<b>456624</b>	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	8-3-77	

PATENTE DE INVENCION

P.- 65.245  
F5005-K3  
(Crown)/YE

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
28121/76	17-3-76	Japón
45436/76	23-4-76	Japón

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B65D	

(54) TITULO DE LA INVENCION
"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN CIERRE DE CORONA"

(71) SOLICITANTE (S)
JAPAN CROWN CORK CO., LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Shinko Bldg., 31-5, 4-chome, Shinbashi, Minato-ku, Tokyo, Japón

(72) INVENTOR (ES)
Isao Ichinose, Mitsuhiro Sakemoto y Noboru Suzuki

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1 Este invento se refiere a cierres de corona y, en particular, a un cierre de corona con premio que tiene un revestimiento interior de poliolefina. Más específicamente, el invento se refiere a un cierre de corona con premio  
5 en el que las indicaciones provistas en la superficie interior de la envolvente de corona pueden separarse fácilmente de la envolvente de corona en un estado en el que las indicaciones se transfieren al revestimiento interior de poliolefina.

10 Con fines de publicidad y promoción de ventas de productos embotellados o con fines de identificación de los productos embotellados tales como sunúmero de lote, fecha de fabricación, instalación de fabricación, etc., ha sido una práctica frecuente cerrar herméticamente las bocas de  
15 las botellas con cierres de corona cuya superficie superior interna está impresa con indicaciones tales como "hallazgo" o "ausencia" de premio u otras letras, caracteres, símbolos, dibujos, etc (este cierre de corona se denominará en la presente memoria "cierre de corona con premio"). El cierre de  
20 corona con premio convencional se fabrica generalmente de la forma siguiente. A la superficie superior interna de la envolvente de corona, después de imprimirse las marcas del premio, se le aplica uniformemente una laca semiadhesiva, cuya capacidad de adherir el compuesto de cloruro de vinilo  
25 empleado como revestimiento interior es débil. Un sol de compuesto de cloruro de vinilo se introduce a continuación en la superficie interna de la envolvente de corona, y el sol se extiende sobre la superficie interna bien haciendo girar la envolvente de corona sobre si mismo o conformándola  
30 la con un troquel de moldeo. Esto es seguido por la gelifi-

1 cación y formación de espuma del sol en un horno caliente.  
Sin embargo, en el caso de dicho cierre de corona con pre-  
mio, la envolvente de corona por si misma, después de haber  
sido separada del revestimiento interior, debe enviarse por  
5 correo al fabricante del producto embotellado. Puesto que  
la envolvente de corona está hecha de un material rígido,  
hay riesgos tales como que el sobre se deteriore en el ca-  
mino, o que la envolvente de corona rígida llegue a ser --  
causa de trastornos en máquinas durante las operaciones me-  
10 cánicas tales como distribución y matasellado en la ofici-  
na de correos.

Además, existe también el problema de contamina-  
ción ambiental por medio del plastificante de resina de --  
cloruro de vinilo en el caso del compuesto de cloruro de  
15 vinilo. Por consiguiente, es especialmente deseable evitar  
el empleo de este compuesto en aquellos casos en los que  
los cierres de corona han de emplearse como tapaderas de  
recipientes de bebidas y alimentos. Recientemente, se ha  
sugerido el empleo de poliolefinas como material de revest-  
20 timiento interior en lugar del compuesto de cloruro de vi-  
nilo. Sin embargo, en el caso de las poliolefinas existe  
el inconveniente de que su adhesividad a una imprimación  
anticorrosiva (el revestimiento inferior) que se ha emplea-  
do generalmente con los cierres de corona es hasta ahora  
25 defectuosa. Por lo tanto, se han sugerido diversas impri-  
maciones especiales.

De estas imprimaciones, las que contienen un óxi-  
do de poli(óxido de etileno) han atraído la atención de los  
inventores, y se han hecho amplias investigaciones en el  
30 método de fabricar un cierre de corona con premio empleando

1 dicha imprimación. Como consecuencia, se encontró que cuando la capa de imprimación que contiene un poli(óxido de etileno) se dividió y aplicó en forma de dos capas, la adhesividad entre las dos capas se hizo semiadhesiva. Por lo --  
5 tanto el presente invento llegó a conseguirlo.

Por lo tanto es un objeto del presente invento proporcionar un cierre de corona que tiene un revestimiento interior de poliolefina que puede separarse fácilmente.

Otro objeto del invento es proporcionar un procedimiento para fabricar el cierre de corona antes citado.  
10

Otros objetos y ventajas del invento llegarán a ser evidentes de la descripción siguiente.

De acuerdo con este invento, se proporciona un cierre de corona que tiene un revestimiento interior de poliolefina que puede separarse fácilmente, consistiendo en una envolvente de corona que tiene una capa de imprimación sobre su superficie interior y un revestimiento interior de poliolefina aplicado en el interior de la envolvente de corona, caracterizado porque la capa de imprimación está  
15 formada de dos capas, es decir, una capa de revestimiento inferior que contiene un poli(óxido de etileno) y otra capa de revestimiento superior que contiene un poli(óxido de etileno) y al menos otra resina, con la inclusión de una capa de impresión de indicaciones en la superficie de contacto entre dichas capas de revestimiento interior y de revestimiento superior o por encima de dicha capa de revestimiento superior.  
20  
25

Los cierres de corona que actualmente se emplean de forma amplia están hechos de la forma siguiente. Una cara de una lámina de material tal como una placa de esta-  
30

1 ño o de acero inoxidable revestida de cromo se enlaca y --  
luego se imprime con el nombre del fabricante, nombre de  
la mercancía, cantidad contenida, etc., mientras que a la  
otra cara se le aplica una imprimación (laca) que es adhe-  
5 siva para los revestimientos interiores. La lámina se re-  
corta luego con una prensa troqueladora para formar las en-  
volventes de corona, después que se aplican los revestimien-  
tos interiores a las envolventes de corona para fabricar  
los cierres de corona.

10 Como se ha indicado anteriormente, el presente  
cierre de corona del presente invento se caracteriza por  
el empleo de una poliolefina para su material de revesti-  
miento interior y por el hecho de que la capa de imprima-  
ción es una capa de dos revestimientos que consiste en una  
15 capa de revestimiento inferior que contiene un poli(óxido  
de etileno) y una capa de revestimiento superior que con-  
tiene un poli(óxido de etileno) y otras resinas compati-  
bles. Esta capa de imprimación puede, si es necesario, te-  
ner además de las dos capas anteriores, una o más capas la-  
20 cadas por debajo de dicha capa de revestimiento inferior.

Las poliolefinas que se emplean como material de  
revestimiento interior en el cierre de corona del invento  
incluyen no solamente polietileno, que es el más adecuado,  
sino también poliolefinas tales como polipropileno, el co-  
25 polímero de etileno/buteno-1, polibuteno-1, el copolímero  
de etileno/hexeno, el copolímero de etileno/propileno y el  
terpolímero de etileno/propileno/dieno no conjugado o los  
copolímeros olefínicos que consisten predominantemente en  
una olefina (al menos 50% en moles, preferiblemente 80% en  
30 moles o más) con una pequeña cantidad de un monómero etilé-

nicamente insaturado distinto de una olefina, o las poliolefinas modificadas. Como tales copolímeros olefínicos o poliolefinas modificadas, pueden mencionarse por ejemplo, el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EAV), el producto de saponificación parcial de un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EAVL), el copolímero de etileno-ácido acrílico, el copolímero de etileno-metacrilato de metilo, el polietileno modificado con ácido carboxílico no saturado (útiles como ácido carboxílico no saturado son los compuestos tales como por ejemplo, ácido maleico, ácido acrílico, y ácido metacrílico, y los ésteres de estos ácidos), el polipropileno modificado con ácido carboxílico no saturado (útiles como ácidos carboxílicos no saturados son compuestos tales como por ejemplo, ácido maleico y ácido acrílico, y los ésteres de estos ácidos), los ionómeros y los polietilenos clorosulfonados.

Estas resinas olefínicas pueden emplearse bien solas o como una mezcla de dos o más de ellas. También es posible emplear polietileno, polipropileno o EAV después de mezclar estas resinas con, por ejemplo, 1 a 60% en peso de uno o más de elastómeros tales como caucho de etileno-propileno (CEP), caucho de etileno-propileno-dieno (CEPD), poliisobutileno (PIB), caucho de butilo (CII), polibutadieno (PB), caucho natural (CN), poliisopreno esteroespecífico, caucho de nitrilo (CNB), el copolímero de estireno-butadieno, el copolímero de estireno-isopreno y policloropreno (CR).

Cuando se considera desde el punto de vista de su moldeabilidad para revestimientos interiores, es ventajoso para las resinas olefínicas anteriores tener un indi-

1 ce de fusión que varíe generalmente de 0,1 a 50, y prefe-  
riblemente de 1 a 20.

También es posible incorporar en estas poliolefi-  
nas aditivos tales como antioxidantes o estabilizadores --  
5 térmicos, por ejemplo del tipo azufre orgánico, nitrógeno  
orgánico y fósforo orgánico; lubricantes, por ejemplo ja-  
bón metálico y otros derivados de ácidos grasos, y relle-  
nos o pigmentos, por ejemplo carbonato de calcio, carbono  
blanco, blanco de titanio, carbonato de magnesio, silicato  
10 de magnesio, negro de humo y diversas arcillas, en las pro-  
porciones usuales de acuerdo con las recetas conocidas per  
se.

Las poliolefinas empleadas en el presente inven-  
to pueden también incorporar, si se requiere, un agente de  
15 reticulación o un agente de expansión, bien solo o en com-  
binación, para transformarlas en un revestimiento interior  
de poliolefina reticulado, en forma de espuma o reticulado  
y en forma de espuma.

Útiles como estos agentes de reticulación y agen-  
20 tes de expansión son los compuestos siguientes. Como agen-  
tes de reticulación, son útiles aquellos tipos que se des-  
componen en la proximidad de la temperatura de tratamiento  
(temperatura de reblandecimiento) de la resina empleada.  
Pueden mencionarse los peróxidos orgánicos tales como por  
25 ejemplo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo, hi-  
droperóxido de cumilo y 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil-peróxi-  
do)-hexeno-3. Por otro lado, útiles como agentes de expan-  
sión son aquellos tipos que se descomponen así mismo en la  
proximidad de la temperatura a la que se trata la resina  
30 empleada, incluyendo compuestos tales como por ejemplo --

1 2,2'-azobisisobutironitrilo, azodicarbonamidas o hidrazida  
de 4,4-oxibisbencenosulfonilo. Los agentes de reticulación  
anteriores se emplean en una cantidad de 0,1-5% en peso de  
5 la resina, mientras que los agentes de expansión se emplean  
en una cantidad de 0,2-10% en peso de la resina.

Los poli(óxidos de etileno) empleados en la capa  
de imprimación del cierre de corona de este invento se ob-  
tienen oxidando bien polietileno o bien un copolímero pre-  
dominantemente de etileno en estado fundido o en solución,  
10 y son conocidos per se. Aunque no se impone restricción  
particular en cuanto al peso molecular medio de los poli-  
(óxidos de etileno) que pueden emplearse, se prefieren ge-  
neralmente aquellos de un peso molecular medio de 1.000-  
50.000, y especialmente se prefieren los que tienen un pe-  
15 so molecular medio de 4.000 a 10.000.

El grado de oxidación del poli(óxido de etileno)  
antes citado puede variar de acuerdo con la fuerza adhesi-  
va que se requiere entre la envolvente de corona y el reves-  
timiento interior de poliolefina. En el caso de la capa  
20 de revestimiento inferior de imprimación el grado de oxi-  
dación no es especialmente restrictivo y puede variar en  
un amplio intervalo, siendo posible emplear uno cuyo conte-  
nido de oxígeno sea tan bajo como aproximadamente 0,1% en  
peso o menos hasta uno cuyo contenido de oxígeno sea tan  
25 alto como aproximadamente 10% en peso o incluso mayor. Sin  
embargo, se emplea ventajosamente uno cuyo contenido de --  
oxígeno es 0,1-10% en peso, y más preferiblemente 0,5-6,0%  
en peso. Asimismo, el grado de oxidación del poli(óxido de  
etileno) empleado como la capa de revestimiento superior de  
30 imprimación no es tampoco crítico. Pero para mantener su

1 elevada adhesividad al revestimiento interior de poliolefi-  
na, el contenido de oxígeno del poli(óxido de etileno) de  
la capa de revestimiento superior de imprimación está de-  
seablemente en el intervalo de 0,1-10% en peso, y preferi-  
5 blemente 0,5-6,0% en peso. La expresión "contenido de oxí-  
geno", como se emplea en la presente memoria y las reivin-  
dicaciones que se acompañan, denota el porcentaje en peso  
de oxígeno unido (O) que está presente en una cantidad da-  
da de poli(óxido de etileno).

10 El poli(óxido de etileno) empleado en la capa de  
revestimiento inferior de imprimación y en la capa de re-  
vestimiento superior de imprimación puede tener igual o di-  
ferente contenido de oxígeno. En este último caso, no se  
experimenta ningún trastorno independientemente de si el  
15 contenido de oxígeno de la capa de revestimiento inferior  
es más pequeño o mayor que el de la capa de revestimiento  
superior, siempre que el contenido de oxígeno esté en el  
intervalo antes mencionado.

20 El oxígeno unido que está presente en el poli(óxi-  
do de etileno) se cree que está presente en él parcialmen-  
te en forma del grupo carboxilo, mientras que una parte del  
resto está en formas tales como el grupo hidroxilo, en ---  
unión éter y grupo carbonilo. El grado de oxidación (grado  
de contenido de oxígeno) del poli(óxido de etileno) puede  
25 obtenerse midiendo el índice de acidez del poli(óxido de  
etileno). Los poli(óxidos de etileno) empleados en el pre-  
sente invento son preferiblemente aquellos que tienen un  
índice de acidez (IA) de 2-100, y especialmente 5-40, para  
alcanzar los objetivos de este invento.

30 Por otro lado, en cuanto a la densidad del poli

1 (óxido de etileno), que está muy relacionada con su grado  
de cristalinidad, se desea que sea relativamente grande,  
es decir, generalmente hablando de 0,90 a 1,0 gramos por  
centímetro, y especialmente 0,96 a 1,0 gramos por centíme-  
5 tro.

La capa que contiene poli(óxido de etileno) que  
constituye la capa de revestimientos inferior de la capa  
de imprimación puede estar compuesta solamente de poli(óxi-  
do de etileno) o puede ser una mezcla de poli(óxido de eti-  
10 leno) con otras resinas compatibles. En cuanto a estas --  
otras resinas compatibles, pueden citarse aquellas resinas  
termoendurecibles o termoplásticas que se emplean general-  
mente como un vehículo de la laca empleada para revestir  
la envolvente de corona tal, por ejemplo, como las resinas  
15 fenólicas, resinas epoxídicas, resinas de amino, tales co-  
mo melamina o urea, resinas del tipo oleorresinoso, resinas  
alquídicas, resinas acrílicas o las resinas vinílicas tales  
como el copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo,  
el copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo-ácido  
20 maleico, y el vinilbutiral. Estas resinas pueden emplear-  
se bien solas o en combinación de dos o más de ellas. De  
las resinas anteriores, generalmente se prefieren las que  
se denominan del tipo termoendurecible, prefiriéndose es-  
pecialmente las resinas fenol-epoxídicas y las resinas fe-  
25 nol-epoxi-vinílicas.

Quando se emplean estas otras resinas compatibles,  
la relación en peso en la que se emplea el poli(óxido de  
etileno) a estas otras resinas puede estar en el intervalo  
de 2:98-99:1, y preferiblemente 5:95-60:40.

30 Esta capa de revestimiento inferior de imprima-

1 ción puede disponerse sobre la superficie interior comple-  
ta de la envolvente de corona, o puede disponerse sólo so-  
bre la parte superior en la que ha de adherirse el reves-  
timiento interior.

5 Por otro lado, es indispensable en el caso de la  
capa de revestimiento superior de la capa de imprimación  
que contenga otras resinas compatibles además del poli(óxido  
de etileno) tal como se ha descrito antes. En cuanto  
a estas otras resinas compatibles que son utilizables en  
10 la capa de revestimiento superior, puede elegirse de las  
indicadas anteriormente con referencia a la capa de reves-  
timiento inferior. Estas otras resinas compatibles se em-  
plean ventajosamente con el poli(óxido de etileno) en una  
relación en peso de poli(óxido de etileno) a estas resinas  
15 compatibles que varía de 1:99 a 50:50, y especialmente 3:97  
a 30:70.

20 Cuando están presentes estas otras resinas compa-  
tibles tanto en las capas de revestimiento inferior como  
en las capas de revestimiento superior de la capa de impri-  
mación, las cantidades en las que está presente el poli(óxido  
de etileno) en las capas de revestimiento inferior y en  
las capas de revestimiento superior deben ser preferible-  
mente iguales o por el contrario mayores que en la capa de  
revestimiento inferior.

25 La capa de revestimiento superior de imprimación  
puede estar dispuesta sobre la superficie interior comple-  
ta de la envolvente de corona, o puede estar dispuesta só-  
lamente sobre la parte superior en el que ha de adherirse  
el revestimiento interior.

30 Al formar las capas de revestimiento inferior y

1 revestimiento superior de imprimación, el poli(óxido de etileno) anterior y las otras resinas compatibles se disuelven o dispersan en un disolvente en las proporciones antes indicadas y a una concentración adecuada para la aplicación. Los disolventes que pueden emplearse con estos fines incluyen, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos tales como xileno y tolueno, y cetonas tales como acetona, metiletilcetona y metilisobutilcetona.

5 Estas capas de revestimiento inferior y revestimiento superior de imprimación se aplican en cantidades tales que, después de secado, la parte no volátil, es decir, el peso total del poli(óxido de etileno) y las otras resinas compatibles por unidad de superficie, aumente a 5-500 mg/dm<sup>2</sup>, y preferiblemente 10-100 mg/dm<sup>2</sup>, en el caso de la capa de revestimiento inferior, y 5-500 mg/dm<sup>2</sup>, y preferiblemente 20-100 mg/dm<sup>2</sup> en el caso de la capa de revestimiento superior.

10 El cierre de corona de este invento puede fabricarse de la forma siguiente. Primero, se dispone una capa de revestimiento inferior de imprimación que contiene poli(óxido de etileno) sobre una cara de una lámina de material metálico. A continuación, (a) se imprimen las indicaciones sobre esta capa de revestimiento inferior, después de lo cual se dispone una capa de revestimiento superior de imprimación que contiene un poli(óxido de etileno) y otras resinas compatibles, encima de la mencionada capa de revestimiento inferior impresa; o (b) se dispone una capa de revestimiento superior de imprimación que contiene un poli(óxido de etileno) y otras resinas compatibles encima de la capa de revestimiento inferior antes citada después

1 de la impresión de las indicaciones sobre la capa de revestimiento superior. La lámina de material metálico se conforma luego en una envolvente de corona de tal manera que las capas revestidas queden en el interior de la envolvente de corona. A continuación se deposita una masa de poliolefina en la envolvente y se moldea en forma de un revestimiento interior.

5 La envolvente de corona puede estar provista de la capa de imprimación anterior trabajando de la misma forma que en el caso del método convencional de formación de envolvente de corona. Por ejemplo, una cara de la lámina de material metálico tal como una placa de estaño, acero inoxidable revestido de cromo o aluminio en lámina se enlaca y a continuación se imprime con las indicaciones deseadas, mientras que la otra cara de la lámina está provista de una capa de imprimación. En este caso, la capa de imprimación puede aplicarse directamente o en una práctica preferida se aplica primero una composición de laca que no contiene un poli(óxido de etileno) a la superficie de la lámina de material seguida por la aplicación sobre ella de una capa de imprimación.

15 En el revestimiento el poli(óxido de etileno) individualmente se emplea mejor en forma bien de solución, suspensión o emulsión. Por ejemplo, puede ponerse en forma de suspensión o emulsión, utilizando el hecho de que se disuelve en xileno en caliente. O puede formarse una solución disolviéndolo en decalina. Cuando el poli(óxido de etileno) ha de ser combinado con otras resinas y emplearse como una composición de imprimación, esto puede realizarse añadiendo la solución, etc, de estas otras resinas a la so-

1 lución de la resina base y asegurándose que el polietileno  
se dispersa uniforme y finamente en la composición de im-  
primación.

5 La aplicación de las capas de revestimiento infe-  
rior y revestimiento superior de imprimación puede llevar-  
se a cabo empleando los métodos de revestimiento que se co-  
nocen per se. Por ejemplo, los procedimientos empleables  
incluyen técnicas tales como revestimiento por inmersión,  
10 revestimiento por pulverización, el empleo de revestidores  
de rodillo y revestidores de barra, así como revestimiento  
electrostático, revestimiento de electrodeposición y téc-  
nicas de revestimiento con polvo.

Aunque la capa de revestimiento inferior aplica-  
da necesita únicamente secarse antes de ser sometida a las  
15 etapas siguientes de impresión de las indicaciones y reves-  
timiento de la capa de revestimiento superior, se consigue  
una mayor ventaja sometiendo primeramente la capa de reves-  
timiento inferior a un tratamiento de cocción a al menos  
130°C, más adecuadamente a 150-250°C, antes de ser trans-  
20 ferida a la etapa siguiente.

Después de completar la aplicación de la capa de  
revestimiento inferior de imprimación y la cocción, y como  
se ha indicado antes, con o sin impresión de las indicacio-  
nes, se aplica la capa de revestimiento superior. La capa  
25 de revestimiento superior de imprimación aplicada puede se-  
carse simplemente o, si es necesario, puede cocerse a las  
temperaturas antes indicadas.

En la formación del cierre de corona con premio  
de este invento, las indicaciones se imprimen bien en la  
30 superficie de separación de la capa de revestimiento infe-

rior de imprimación y la capa de revestimiento superior de imprimación o encima de la capa de revestimiento superior. La impresión de las indicaciones puede hacerse sobre la superficie de la capa de revestimiento inferior después de su tratamiento de cocción o en la etapa en la que ha sido aplicada la capa de revestimiento superior y secarse simplemente o después de haber sido completado su tratamiento de cocción.

En cuanto a la tinta para la impresión de las indicaciones, pueden emplearse las que se emplean para imprimir sobre metales o las que se emplean generalmente para imprimir cierres de corona. Por ejemplo, son útiles las obtenidas empleando como aglutinante una resina tal como resina alquídica, resina de urea, resina epoxídica, resina fenólica, resina acrílica o resina vinílica y disolviendo o dispersando dicho aglutinante junto con un pigmento y -- otros aditivos en un disolvente adecuado tal como, por ejemplo queroseno, metilisobutilcetona, metiletilcetona, metilcelosolve y glicol.

La impresión de las indicaciones puede llevarse a cabo por métodos tales como técnicas litográficas, de offset y de impresión en relieve. Además, puede ser monocromática o multicolorada, o puede imprimirse en una sola capa o en varias capas. De nuevo, la capa de impresión de -- las indicaciones puede estar dispuesta en una parte de la porción superior de la envolvente de corona o, si es necesario, puede estar dispuesta sobre la totalidad de la porción superior de la envolvente de la corona. Esta impresión puede cocerse si es necesario a las temperaturas antes indicadas.

La lámina de material provista de dos capas de --

1 capas de imprimación y la capa de impresión de las indica-  
ciones, después de cocerse si es necesario, a las tempera-  
turas antes indicadas, se prensa luego con troquel en for-  
ma de envoltentes de corona y se provee de revestimiento  
5 interiores de poliolefina. La adhesión de los revestimien-  
tos interiores de poliolefinas se realiza por el método de  
adhesión conocido per se por fusión o reblandecimiento tal  
como se ha descrito en las patentes de EE. UU. 3.135.019,  
3.212.131 y 3.360.827, la memoria de la patente británica  
10 N.º 1.112.023, la publicación de patente japonesa N.º 19386/  
73, la patente de EE. UU. 3.414.938, la solicitud de la pa-  
tente japonesa puesta a inspección pública N.º 105689/74, y  
la patente de EE. UU. 3.278.985, consistiendo el procedi-  
miento en colocar una cantidad prescrita de una poliolefi-  
15 na en la envoltente de corona, fundir o ablandar la poliole-  
fina a 120-250°C y luego prensarla a la forma deseada.

El cierre de corona del presente invento se des-  
cribirá ahora además con referencia a su realización prefe-  
rida tal como se muestra en los dibujos que se acompañan.

20 La Figura 1 es una vista en corte esquemática de  
un cierre de corona del presente invento. Este cierre de  
corona está constituido básicamente por un cierre de corona  
1 que tiene una parte superior circular 2 y una parte de  
falda 3 que depende de ella, y un revestimiento interior de  
25 poliolefina 4, depositada en la parte interior de la envol-  
vente de corona 1, con la inclusión de una capa de impre-  
sión 5 de las indicaciones en la capa de imprimación entre  
la parte superior 2 de la cubierta de corona y el revesti-  
miento interior 4.

30 Las Figuras 2 y 3 son vistas en corte a escala ---

1 ampliada de la parte superior del cierre de corona de este  
invento. Aunque la capa de imprimación del cierre de coro-  
na de este invento puede disponerse directamente sobre la  
parte superior de la envolvente de corona, se dispone pre-  
5 feriblemente encima de una capa de laca de revestimiento in-  
terior 6, como se muestra en los dibujos. Esta capa de im-  
primación puede constar de dos capas, una capa de revesti-  
miento inferior 7 y una capa de revestimiento superior 8.  
La capa de impresión 5 de las indicaciones está presente en  
10 la superficie de contacto de la capa de revestimiento infe-  
rior 7 y la capa de revestimiento superior 8 en la Figura  
2, mientras que está presente encima de la capa de revesti-  
miento superior 8 en la Figura 3. El número de referencia  
9 indica la capa enlacada exterior del cierre de corona.

15 El revestimiento interior de poliolefina 4 se ad-  
hiere a la capa de revestimiento superior 8 por fusión o --  
reblandecimiento por el método antes descrito.

Se encontró que en el caso del cierre de corona  
del invento de dicho conjunto la capa de revestimiento in-  
20 ferior de imprimación 7 se adhirió firmemente a la parte su-  
perior 2 del cierre de corona y la capa de revestimiento su-  
perior de imprimación 8 se unió firmemente al revestimiento  
interior de poliolefina 4 que se había fundido y adherido  
a ella, pero sorprendentemente la adhesión entre la capa de  
25 revestimiento interior de imprimación 7 y la capa de reves-  
timiento superior de imprimación 8 no llegó a ser tan firme  
(es decir, la adhesión entre estas dos capas estaba en un  
estado semiadherido). Así, cuando el revestimiento inte-  
rior de poliolefina 4 se separó de la parte superior 2 del  
30 cierre de corona, se encontró que la separación tendría lu-

1 gar entre la capa de revestimiento inferior de imprimación  
7 y la capa de revestimiento superior 8. En este caso, co-  
mo se muestra en la Figura 2, incluso cuando la capa de im-  
5 presión 5 de las indicaciones está presente en la superfi-  
cie de contacto de la capa de revestimiento inferior 7 y  
la capa de revestimiento superior 8, puesto que se adhiere  
generalmente más firmemente a la capa de revestimiento su-  
perior 8 que a la capa de revestimiento inferior 7, queda  
10 adherida a la capa de revestimiento superior 8 cuando se  
separa el revestimiento interior de poliolefina 4.

De esta forma se hace posible de acuerdo con el  
cierre de corona del presente invento separar el revesti-  
miento interior de poliolefina 4 de la envolvente de coro-  
na para separar también las indicaciones al mismo tiempo  
15 como una transferencia a dicho revestimiento interior, co-  
mo se muestra en la Figura 4 en el caso del cierre de coro-  
na del tipo mostrado en la Figura 2, y como se muestra en  
la Figura 5 en el caso del tipo mostrado en la Figura 3.

Los ejemplos siguientes servirán para ilustrar  
20 más completamente el presente invento.

#### Ejemplo 1

Un material de revestimiento compuesto de 70 par-  
tes en peso de un copolímero de cloruro de vinilo-acetato  
de vinilo, 25 partes en peso de una resina epoxídica del  
25 tipo bisphenol A de peso molecular 370 y 5 partes en peso  
de una resina de amino (resina de urea butilada) y un disol-  
vente (una mezcla en una relación en volumen 2:1 de metil-  
isobutilcetona y metilcelosolve) se aplicó en forma de re-  
cubrimiento como una laca de revestimiento inferior antioxi-  
30 dante a una cara de una placa de estaño electrodepositada

1. en una cantidad tal para proporcionar un revestimiento de  
50 mg/100 cm<sup>2</sup> al secar. En la parte superior de esta se  
aplicó como capa de revestimiento inferior de imprimación  
una imprimación obtenida dispersando en 85 partes en peso  
5 de un disolvente (xileno), 15 partes en peso de un poli(óxido  
de etileno) que tiene un peso molecular medio de 6.500,  
un índice de acidez de 28,0, una densidad de 1,00 g/cc y  
un contenido de oxígeno de 0,58% en peso, en una cantidad  
tal para proporcionar un revestimiento de 5 mg/100 cm<sup>2</sup> al  
10 secar, después de lo cual se coció en un horno de gas du-  
rante 10 minutos a 190°C.

A continuación se imprimió sobre esta capa de re-  
vestimiento interior de imprimación letras y caracteres co-  
mo indicaciones por litografía empleando una tinta usada  
15 para imprimir sobre metales que consiste en una resina mo-  
dificada con colofonia (vehículo), negro de humo (pigmento),  
cloruro de manganeso (secante) y queroseno (disolvente),  
seguido por cocción en un horno de gas durante 10 minutos  
a 150°C. Por encima de esta se aplicó luego como una capa  
20 de revestimiento superior de imprimación un material de re-  
vestimiento obtenido disolviendo y dispersando en 580 par-  
tes en peso de un disolvente (una mezcla con una relación  
en volumen 2:1 de metilisobutilcetona y metilcelosolve),  
55 partes en peso de un copolímero de cloruro de vinilo-ace-  
25 tato de vinilo, 15 partes en peso de una resina epoxídica  
del tipo bisphenol A, 45 partes en peso de una resina fenó-  
lica del tipo resol alcalina obtenida haciendo reaccionar  
partes iguales en peso de fenol y o-cresol, y 1,0 parte en  
peso del mismo poli(óxido de etileno) como el que se emplea  
30 como la capa de revestimiento inferior de imprimación ante-

rior, aplicándose esta capa de revestimiento superior de imprimación en una cantidad como para proporcionar un revestimiento de 80 mg/100 cm<sup>2</sup> al secar seguido por cocción en un horno de gas durante 10 minutos a 190°C. La placa de estaño así tratada se confirmó luego en envolvente de corona de modo que la cara revestida con la imprimación quedó en el interior de la envolvente. Se empleó luego un aparato de revestimiento de cierre de corona, y se depositó polietileno de baja densidad (índice de fusión = 7, densidad 0,923) en una cantidad de aproximadamente 0,5 gramos por envolvente de corona seguido por troquelado con un troquel de moldeo frío para fabricar los cierres de corona que tienen revestimientos interiores de polietileno.

Cuando los revestimientos interiores de los cierres de corona así obtenidos se separaron de las envolventes de corona, se obtuvieron revestimientos interiores a los que se transfirieron claramente las indicaciones antes mencionadas.

#### Ejemplo 2

Una placa de estaño se revistió con la misma capa de revestimiento inferior antioxidante que se ha descrito en el Ejemplo 1. Por encima de esta capa enlacada se aplicó luego como una capa de revestimiento inferior de imprimación un material de revestimiento obtenido disolviendo y dispersando en un disolvente (una mezcla de volúmenes iguales de metilisobutilcetona y metiletiletetona) tal que el contenido de sólidos sería 30% en peso, una composición resinosa que consiste en 60 partes en peso de una resina epoxídica de un peso molecular de aproximadamente 3000 obtenida por la condensación de bisphenol A con epíclorhidri-

1 na, 30 partes en peso de una resina fenólica del tipo re-  
sol alcalino obtenida por la condensación de pesos iguales  
en peso de fenol y o-cresol, y en una cantidad mostrada en  
la Tabla 1 un poli(óxido de etileno) que tiene un peso mo-  
5 lecular medio de 6.500, un índice acidez de 28,0, una den-  
sidad de 1,00 (g/cc) y un contenido de oxígeno de 0,58% en  
peso aplicándose esta capa de revestimiento inferior en --  
una cantidad tal que proporcione un revestimiento de 50 mg/  
100 cm<sup>2</sup> al secar, después de lo cual se coció en un horno  
10 de gas durante 10 minutos a 200°C.

A continuación, se imprimió encima de esta capa  
de revestimiento inferior de imprimación las indicaciones  
por litografía empleando la misma tinta de impresión sobre  
metales que se empleó en el Ejemplo 1 seguido por cocción  
15 durante 10 minutos a 150°C en un horno de gas. Encima de  
esta se aplicó a continuación como capa de revestimiento su-  
perior de imprimación un material de revestimiento de las  
mismas composiciones de resina y disolvente que las emplea-  
das para la capa de revestimiento inferior de imprimación  
20 anterior, excepto que la cantidad de poli(óxido de etileno)  
se cambió como se muestra en la Tabla 1, siguiente, reali-  
zándose la aplicación de esta capa de revestimiento supe-  
rior en una cantidad tal que proporcione un revestimiento  
de 50 mg/100 cm<sup>2</sup> al secar, después de lo cual se coció en  
25 un horno de gas durante 10 minutos a 200°C. La placa de  
estaño así tratada se conformó a continuación en envolven-  
tes de corona de tal manera que la superficie revestida de  
imprimación quedaría en el interior de las envolventes. A  
continuación, se realizó el experimento según el Ejemplo 1  
30 para fabricar los cierres de corona que tienen los revesti-

1 mientos interiores de polietileno. Cuando se separaron los  
revestimientos interiores de los cierres de corona obteni-  
dos de esta forma, se obtuvieron revestimientos interiores  
a los que se transfirieron claramente las indicaciones co-  
5 mo se muestra en la Tabla 1.

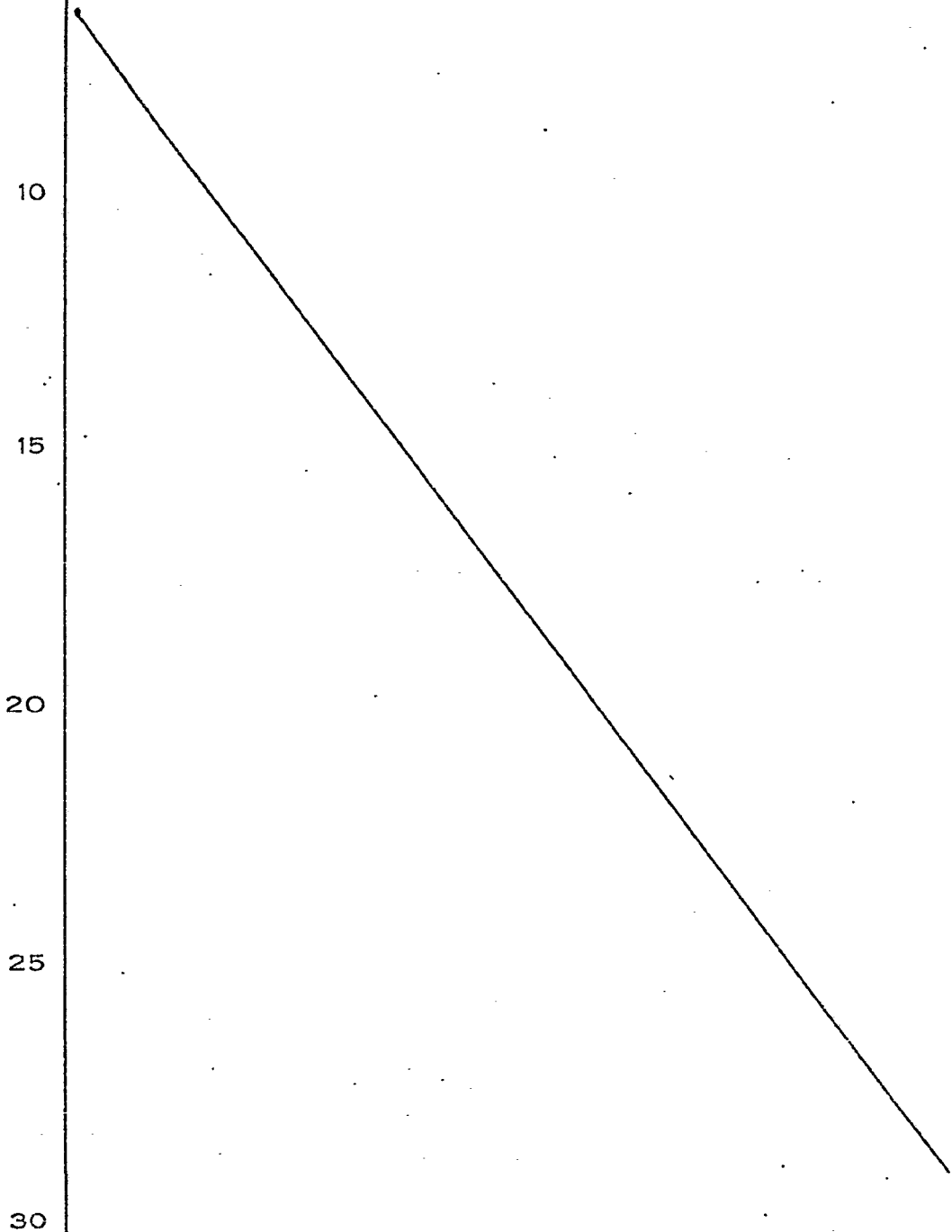


TABLA 1

Composición de la capa de revestimiento inferior de imprimación			Composición de la capa de revestimiento superior de imprimación			Condición de transferencia de las indicaciones al revestimiento interior separado
Resina epoxídica	Resina fenólica	Poli(óxido de etileno)	Resina epoxídica	Resina fenólica	Poli(óxido de etileno)	
60 partes en peso	30 partes en peso	7 partes en peso	60 partes en peso	30 partes en peso	10 partes en peso	Buena
idem	idem	15	idem	idem	idem	idem
idem	idem	30	idem	idem	20	idem

1. Ejemplo 3

Trabajando como en el Ejemplo 1 se obtuvo una --  
placa de estaño revestida con una laca de revestimiento in-  
terior antioxidante. A la capa enlacada así obtenida se  
5 aplicó como capa de revestimiento inferior de imprimación  
un material de revestimiento obtenido disolviendo y disper-  
sando en un disolvente (una mezcla de cantidades iguales de  
metilisobutilcetona y metiletilcetona) de tal modo que los  
10 contenidos de sólidos de ella serían del 30% en peso, una  
composición resinosa que contiene 60 partes en peso de una  
resina epoxídica del mismo tipo que se ha descrito antes,  
25 partes en peso de una resina fenólica del mismo tipo que  
se ha descrito antes, y 15 partes en peso de un poli(óxido  
de etileno) que tiene el peso molecular, índice de acidez  
15 y densidad mostrados en la Tabla 2 siguiente, aplicándose  
esta capa de revestimiento inferior en una cantidad tal que  
proporcione un revestimiento de 50 mg/100 cm<sup>2</sup> al secar, des-  
pués de lo cual se coció en un horno de gas durante 10 mi-  
nutos a 200°C.

20 A continuación, las indicaciones se imprimieron  
sobre esta capa de revestimiento inferior de imprimación  
con la misma tinta para imprimir sobre metales tal como la  
empleada en el Ejemplo 1 seguido de cocción en un horno de  
gas durante 10 minutos a 150°C. Encima de ésta se aplicó  
25 luego como capa de revestimiento superior de imprimación un  
material de revestimiento de las mismas composiciones de  
resina y disolvente que la capa de revestimiento inferior  
de imprimación anterior, excepto que la cantidad de poli(óxido  
de etileno) se cambió por 10 partes en peso, aplicándose  
30 esta capa de revestimiento superior de una cantidad tal que

proporcione un revestimiento de  $100 \text{ mg/cm}^2$  al secar, seguido por cocción en una estufa de gas durante 10 minutos a  $200^\circ\text{C}$ . La placa de estaño así tratada se conformó a continuación en envoltentes de corona de manera tal que la cara revestida de imprimación quedaría en el interior de la envoltente. Las operaciones subsiguientes se llevaron a cabo como en el Ejemplo 1 para fabricar cierres de corona que tengan revestimientos interiores de polietileno y cierres de corona que tienen revestimientos de una resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo (contenido de acetato de vinilo 30%).

Cuando los revestimientos interiores de los cierres de corona así obtenidos se separaron de las envoltentes de corona, se obtuvieron revestimientos interiores a los cuales se transfirieron claramente las indicaciones como se muestra en la Tabla 2.

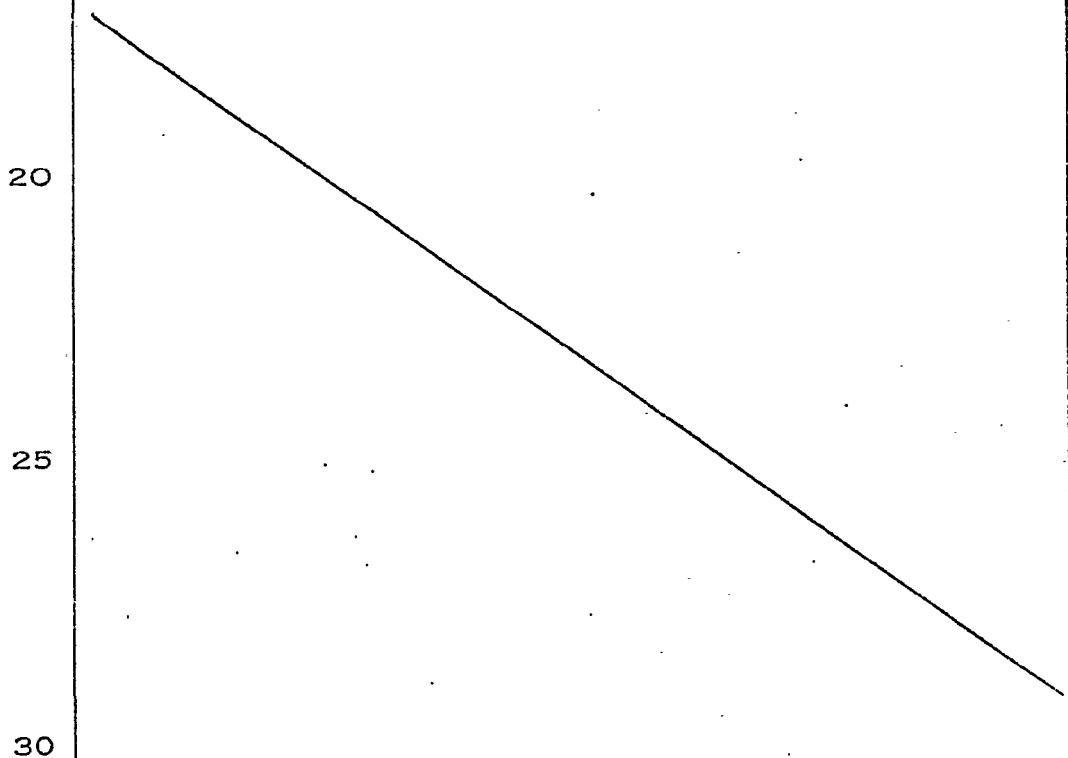


TABLA 2

Poli(óxido de etileno) empleado en la capa de revestimiento inferior de imprimación				Poli(óxido de etileno) empleado en la capa de revestimiento superior de imprimación				Condición de transferencia de las indicaciones al revestimiento interior separado.	
Peso molecular medio	Índice de acidez	Contenido de oxígeno (% en peso)	Densidad (g/cc)	Peso molecular medio	Índice de acidez	Contenido de oxígeno (% en peso)	Densidad (g/cc)	Revestimiento interior de polietileno de baja densidad	Revestimiento interior del copolímero de etileno-acetato de vinilo
3000	16,0	5,36	0,93	6500	28,0	4,36	1,00	Buena	Buena
5000	8,0	2,48	0,96	idem	idem	idem	idem	idem	idem
6500	13,0	0,56	0,98	idem	idem	idem	idem	idem	idem
idem	28,0	4,36	1,00	idem	idem	idem	idem	idem	idem
idem	idem	idem	idem	3000	16,0	5,36	0,93	idem	idem
idem	idem	idem	idem	5000	8,0	2,48	0,96	idem	idem
idem	idem	idem	idem	6500	13,0	0,56	0,98	idem	idem

Ejemplo 4

Repitiendo la misma operación que en el Ejemplo 2 se aplicó a una placa de estaño una capa de revestimiento inferior de imprimación. Encima de la capa de revestimiento inferior así aplicada se aplicó luego una capa de revestimiento superior de imprimación de la misma composición que la empleada en dicho Ejemplo 2 en una cantidad tal que proporcione un revestimiento de  $100 \text{ mg/dm}^2$  al secar, seguido por cocción en una estufa de gas durante 10 minutos a  $200^\circ\text{C}$ . A continuación se imprimieron indicaciones sobre la capa de revestimiento superior de imprimación por litografía empleando la misma tinta para imprimir sobre metales que la empleada en el Ejemplo 1, después de lo cual, se cocció durante 10 minutos a  $150^\circ\text{C}$  en una estufa de gas. A continuación, la placa de estaño así obtenida se conformó en envoltentes de corona de tal manera que la cara impresa quedara en el interior de la envolvente, después de lo cual se llevaron a cabo las mismas operaciones que en el Ejemplo 1 para fabricar envoltentes de corona que tienen revestimientos interiores de polietileno.

Cuando los revestimientos interiores de los cierres de corona así obtenidos se separaron de las envoltentes de corona, se obtuvieron revestimientos interiores a los que se transfirieron claramente las indicaciones.

25

30

5 REIVINDICACIONES

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Perfeccionamientos introducidos en un cierre de corona que tiene un revestimiento interior de poliolefina que puede separarse fácilmente, comprendiendo dicho cierre de corona una envolvente de corona que tiene una capa de imprimación en su superficie interior y un revestimiento interior de poliolefina aplicado al interior de dicha envolvente de corona, caracterizados porque dicha capa

20 de imprimación es una imprimación de dos componentes que consiste en una capa de revestimiento inferior que contiene un poli(óxido de etileno) y una capa de revestimiento superior que contiene un poli(óxido de etileno) y al menos otra resina compatible, con la disposición de una capa de

25 impresión de indicaciones en la superficie de contacto entre dichas capas de revestimiento inferior y de revestimiento superior o encima de dichas capas de revestimiento superior.

30 2ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1ª, según los cuales dicho revestimiento interior

- 1 de poliolefina es un revestimiento interior de polietileno.
- 3<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1<sup>a</sup>, según los cuales el contenido de oxígeno de dicho poli(óxido de etileno) es 0,1-10%.
- 5 4<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1<sup>a</sup>, según los cuales que dicho poli(óxido de etileno) tiene un peso molecular medio de 1000-50.000.
- 10 5<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1<sup>a</sup>, según los cuales dicha capa de revestimiento inferior contiene un poli(óxido de etileno) y al menos otra resina.
- 6<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 5<sup>a</sup>, según los cuales la otra resina es una resina termoendurecible.
- 15 7<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1<sup>a</sup>, según los cuales dicha capa de revestimiento superior contiene, basado en dicha capa de revestimiento superior, 1-50% en peso del poli(óxido de etileno) y 50-89% en peso de dichas otras resinas compatibles.
- 20 8<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1<sup>a</sup>, según los cuales dichas indicaciones están impresas empleando tinta usada para imprimir sobre metales.
- 9<sup>a</sup>.- PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN CIERRE DE CORONA.
- 25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid,

27. AGO. 1977

P.A.

**Alberto de Elzaburu**  
Por Poder,

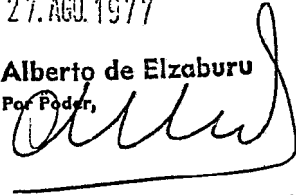


Fig. 1

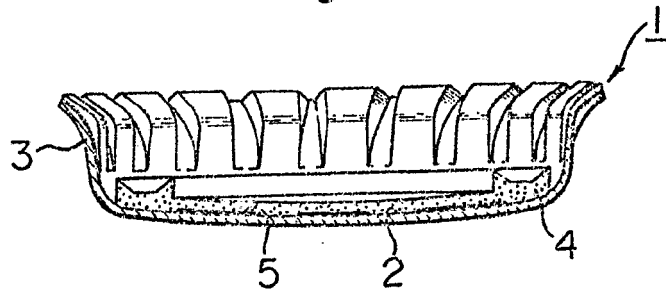


Fig. 2

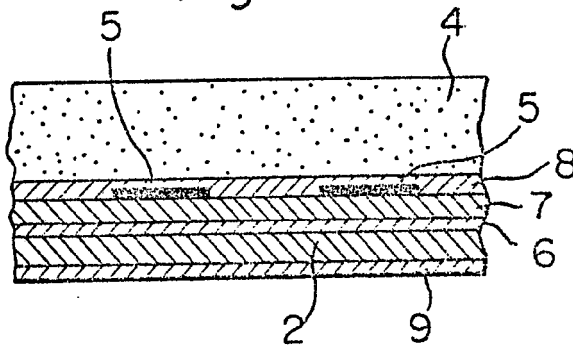
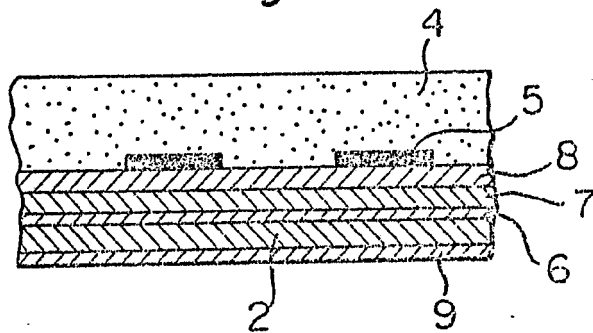


Fig. 3



Alberto de Elizaburu  
Por Redar

Fig. 4

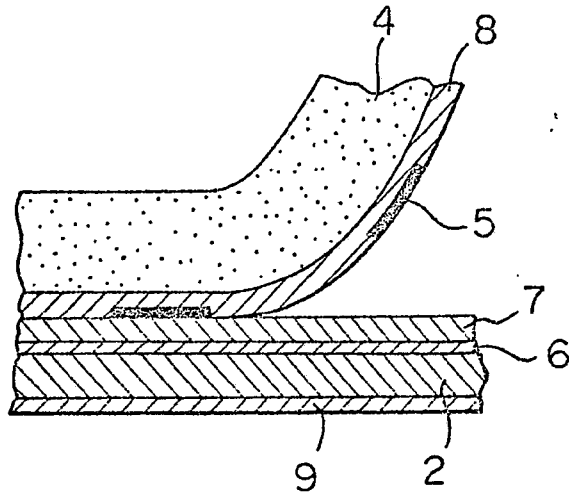
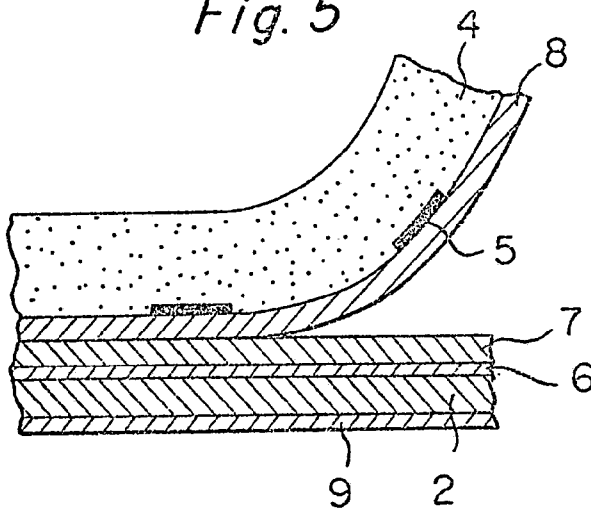


Fig. 5



Alberto de Elizaburu  
For Feder