

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 234 824**

51 Int. Cl.:

C08K 5/20 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

B65D 41/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2001 PCT/EP2001/02968**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.09.2001 WO0170872**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2001 E 01917092 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **05.10.2016 EP 1278797**

54 Título: **Cápsula de enroscar para botellas a base de polietileno**

30 Prioridad:

22.03.2000 EP 00201031

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
31.05.2017

73 Titular/es:

**INEOS MANUFACTURING BELGIUM NV (100.0%)
SCHELDELAAN 482
2040 ANTWERPEN, BE**

72 Inventor/es:

**VANDEN BERGHE, PASCAL y
PLUME, DENIS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques
o Bemerkungen) en el folleto original publicado
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 234 824 T5

DESCRIPCIÓN

Cápsula de enroscar para botellas a base de polietileno

La invención se refiere a cápsulas enroscables para botellas susceptibles de ser fabricadas por inyección a partir de una composición a base de polietileno.

- 5 En general se conoce la fabricación de cápsulas para botellas a partir de polietileno. Con el fin de optimizar las propiedades de deslizamiento y para facilitar el desenroscado de la cápsula, se conoce igualmente la incorporación, en el polietileno, de un agente lubricante. La patente US 5,948,846 describe la utilización de una composición que contiene 13-docosenamida como agente lubricante para la fabricación de cápsulas. Esta composición presenta, sin embargo, el inconveniente de proporcionar un mal olor y un mal gusto a los alimentos almacenados en contacto con las cápsulas a base de esta composición. Este problema ha sido resuelto mediante la adición a las composiciones de una cantidad de una zeolita particular como captador de gusto y de olor.

Se ha encontrado ahora una composición que no presenta los inconvenientes anteriormente indicados sin que necesite la utilización de un captador de olor y de gusto, tal como una zeolita, y que da buenas propiedades de deslizamiento.

- 15 A este efecto, la invención se refiere a una cápsula de enroscar para botellas susceptibles de ser fabricadas por una inyección de composición constituida por al menos un 94,5 % en peso de polietileno que tiene una masa por volumen mayor que 940 kg/m^3 , de 0,08 hasta 0,5 % en peso de al menos una amida de ácido graso saturado que contiene desde 8 hasta 30 átomos de carbono, desde 0 a 0,1 % en peso de agente lubricante auxiliar, elegido entre los ácidos grasos, los polioles, que contienen al menos 4 átomos de carbono, los monoéteres de mono- o polialcohol, glicerol, los polisiloxanos, los polímeros fluorados y sus mezclas, y desde 0 hasta 5 % en peso de uno o varios aditivos elegidos entre los antioxidantes, los anti-UV, los antiácidos, los colorantes y los agentes antiestáticos, siendo igual al 100 % la suma de los porcentajes relativos a los compuestos anteriormente citados.

- 25 Se designan por polietileno los homopolímeros del etileno y los copolímeros del etileno con uno o varios comonómeros, así como sus mezclas. Los comonómeros son habitualmente α -olefinas que comprenden desde 3 hasta 12 átomos de carbono. Los comonómeros preferidos son el buteno-1 y el hexeno-1; el buteno-1 es particularmente preferido. En general, la cantidad de comonómero en el copolímero es al menos igual al 0,01 % en moles, en particular al menos igual al 0,05 % en moles, siendo las más ventajosas las cantidades de al menos 0,15 % en moles. La cantidad de comonómero es habitualmente, como máximo, igual al 5 % en moles, de una manera más precisa, como máximo, es igual al 3 % en moles, estando recomendadas las cantidades del 1 % en moles como máximo. Se obtienen resultados particularmente ventajosos con las cantidades de comonómero desde 0,1 hasta 0,7 % en moles.

El polietileno, empleado en la presente invención, presenta una masa volumétrica estándar (MVS) mayor que 940 kg/m^3 . En el ámbito de la presente invención, la MVS se mide según la norma ISO 1183-3 (1999). Ésta es preferentemente de 948 kg/m^3 como mínimo. Generalmente, la MVS no sobrepasa de los 960 kg/m^3 .

- 35 En el caso más frecuente, el polietileno se caracteriza, además, por un índice de fluidez (Ml_2), medido a 190°C bajo una carga de 2,16 kg, según la norma ASTM D 1238 (1998), de al menos 0,05 g/10 min, en particular de al menos 0,1 g/10 min; los valores de al menos 0,2 g/10 min son los más corrientes. El índice de fluidez no sobrepasa, en general, de 10 g/10 min, preferentemente no sobrepasa de 8 g/10 min; los valores más recomendados son iguales a 5 g/10 min como máximo. Los índices de fluidez de 1 a 3 g/10 min, por ejemplo de aproximadamente 2 g/10 min, son preferidos.

- La composición empleada en la invención comprende, al menos, una amida de ácido graso saturado que contiene desde 8 hasta 30 átomos de carbono. Las amidas de ácidos grasos saturados son, preferentemente, las amidas de ácidos grasos lineales representados por la fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CONH}_2$ en la que $n = 6$ hasta 28. Las amidas de ácidos grasos saturados y lineales contienen, al menos, 12 átomos de carbono y son recomendables sus mezclas. La amida del ácido behénico es particularmente preferida.

El contenido en amida del ácido graso saturado en la composición es de al menos un 0,08 % en peso. Generalmente, este contenido no sobrepasa del 0,4 % en peso. Preferentemente, este contenido no sobrepasa del 0,35 % en peso.

- Además del polietileno y de la amida de ácido graso saturado, la composición empleada en la invención puede contener, igualmente, desde 0 hasta 0,1 % en peso de agente lubricante auxiliar elegido entre los ácidos grasos, los polioles, que contengan al menos 4 átomos de carbono, los monoéteres de mono- o polialcohol, los polisiloxanos, los polímeros fluorados y sus mezclas.

El contenido en agente lubricante auxiliar no sobrepasa el 0,1 % en peso. Según una variante, la composición empleada en la invención está exenta de lubricante auxiliar tal como se ha definido anteriormente.

La composición empleada en la invención puede contener aditivos usuales tales como los antioxidantes, los antiácidos, los anti-UV, los colorantes y los agentes antiestáticos. El contenido total en aditivos no sobrepasa del 5 % en peso; preferentemente este es menor que el 4 % en peso.

Los antioxidantes empleados en la invención se eligen generalmente entre los antioxidantes de tipo fenol enmascarado, fosfito, fosfonito y sus mezclas.

Los antioxidantes de tipo fenol enmascarado pueden elegirse entre los fenoles sustituidos en posición orto, los 2,6-dialquilfenoles, los bisfenoles, las amidas del ácido beta-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, los ésteres del ácido beta-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propiónico con alcoholes mono- o polivalentes. Ejemplos de antioxidantes de tipo fenol enmascarado son el 2,6-di-t-butilparacresol, el 3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benceno, el tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, el beta-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato de estearilo, el 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, el tetraquis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol, el suberato de bis(beta-3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)etilo, la N,N'-bis((3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)-propionil))hexametildiamina.

Los antioxidantes de tipo fosfito se eligen, en general, entre los fosfitos de alquilo y los fosfitos de arilo, y de una manera más particular entre los fosfitos de triarilo simétricos. Ejemplos de antioxidantes del tipo fosfito son el fosfito de tris-(2,4-di-t-butilfenilo), el fosfito de tris-(2-t-butil-4-metilfenilo), el fosfito de tris-p-nonil-fenilo, el fosfito de tris(2,4-dinonilfenilo), el difosfito de bis(2,4-di-t-butil)pentaeritritol, el difosfito de diestearil pentaeritritol, el difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol. La utilización del fosfito de tris(2,4-di-t-butil-fenilo) está recomendada de una manera muy particular.

Los antioxidantes de tipo fosfonito pueden elegirse entre los fosfonitos de diarilo, los difosfonitos y, de una manera más particular, entre los difosfonitos de arilo. Un ejemplo de antioxidantes de tipo fosfonito es el difosfonito de tetraquis[2,4-di-t-butilfenil]4,4'-bifenileno.

Se obtienen buenos resultados en el caso en que la composición comprenda, al menos, un 0,01 % en peso de antioxidantes. El contenido en antioxidantes no sobrepasa, en general, el 1,5 % en peso. Preferentemente, la composición comprende desde un 0,02 hasta un 0,5 % en peso de antioxidantes.

Los antiácidos, empleados en la composición según la invención, pueden elegirse entre las sales de ácidos grasos (tales como el estearato de sodio, de calcio o de cinc), las hidrotalcitas, los óxidos metálicos (tales como los óxidos de magnesio, de calcio o de cinc) y sus mezclas. El estearato de calcio es preferido. El contenido en antiácido es, preferentemente, menor que el 3 % en peso. Éste es, preferentemente, menor que el 1 % en peso.

Los anti-UV, empleados en la composición según la invención, pueden elegirse entre los 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles, las 2-hidroxibenzofenonas, las aminas enmascaradas y sus mezclas. Ejemplos de 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles son el 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)5-clorobenzotriazol, el 2-(2'-hidroxi-3'-t-butil,5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, el 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-amilfenil)benzotriazol. Un ejemplo de 2-hidroxibenzofenona es la 2-hidroxi-4-n-octoxi-benzofenona. Ejemplos de aminas enmascaradas son el sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), el policondensado de ácido succínico y la 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina. El contenido en anti-UV es, preferentemente, menor que un 1 % en peso. Preferentemente éste es menor que un 0,5 % en peso.

Los colorantes, empleados en la composición pueden elegirse entre los colorantes orgánicos (tales como las ftalocianinas, las antraquinonas, los mono- y diazos, las diazinas, las quinacridonas y los índigos) y los colorantes inorgánicos (tales como los óxidos y las sales metálicas).

Generalmente, el contenido en colorantes no sobrepasa el 4 % en peso. Preferentemente, su contenido no sobrepasa el 3,5 % en peso.

Los agentes antiestáticos, empleados en la composición según la invención, pueden elegirse entre los compuestos catiónicos (tales como las sales de amonio cuaternarias), los compuestos aniónicos (tales como los sulfonatos de alquilo, los sulfatos de alquilo, los fosfatos de alquilo, los ditiocarbamatos, los carboxilatos de metales alcalinos o alcalinotérreos), los compuestos no iónicos (tales como los ésteres y los éteres de polietilenglicol, los ésteres de ácidos grasos, las alquilaminas etoxiladas, los mono- y diglicéridos, los ácidos grasos etoxilados y sus mezclas) y sus mezclas. Los compuestos no iónicos son preferidos. El contenido en agente antiestático es, preferentemente, menor que el 3 % en peso. Preferentemente éste es menor que el 1 % en peso.

La composición según la invención está exenta de zeolitas. Ésta no contiene glicerina.

La composición puede obtenerse según cualquier medio conocido adecuado. De manera ejemplificativa se puede proceder en dos etapas sucesivas, consistiendo la primera en mezclar el polietileno, la amida de ácido graso saturado y, eventualmente, el agente lubricante auxiliar y uno o varios aditivos a temperatura ambiente, la segunda etapa consiste en proseguir la mezcla fundiéndola en una extrusora. La temperatura de la segunda etapa es generalmente desde 100 hasta 300°C, en particular desde 120 hasta 250°C, y de una manera todavía más particular desde 130 hasta 210°C. Un método alternativo consiste en introducir la amida de ácido graso saturado y, eventualmente, los otros compuestos en el polietileno ya fundido.

También puede prepararse, en una primera etapa una mezcla madre que comprenda una primera fracción de polietileno, la amida de ácido graso saturado y, eventualmente, el agente lubricante auxiliar y los otros aditivos, siendo esta mezcla madre rica en amida de ácido graso saturado y, opcionalmente, en otros compuestos. Esta mezcla madre se mezcla a continuación con la fracción restante del polietileno, por ejemplo durante la fabricación de gránulos de la composición.

La composición, presenta, a la vez, buenas propiedades de deslizamiento, que la hacen apta para ser utilizada en la fabricación de cápsulas enroscables para botellas, y buenas propiedades organolépticas, que la hacen utilizable en aplicaciones alimentarias.

La composición es conveniente para la aplicación del procedimiento de inyección. Ésta da resultados particularmente satisfactorios durante la fabricación de cápsulas enroscables para botellas.

Las cápsulas para botellas son susceptibles de ser fabricadas por inyección de esta composición. Según este procedimiento, la dicha composición, generalmente en forma de gránulos, se introduce en una extrusora, en la que se funde por medio de una unidad de plastificación. Se obtienen buenos resultados con extrusoras de mono-tornillo. Las temperaturas de la camisa y del tornillo están comprendidas, generalmente, entre 100°C y 300°C, particularmente entre 130°C y 270°C, de una manera más particular entre 200°C y 250°C. Durante la fase de plastificación, la composición según la invención en estado fundido se acumula delante de la punta del tornillo. A continuación es inyectada rápidamente en un molde refrigerado. Inmediatamente después de esta fase de llenado, la composición se mantiene bajo presión con el fin de compensar su contracción. Tras un corto enfriamiento, los objetos moldeados son expulsados en el momento de la apertura del molde. Las cápsulas fabricadas mediante este procedimiento son convenientes para ser utilizadas para el cierre de botellas, de una manera más particular para botellas que contengan alimentos.

Los ejemplos, cuya descripción se encuentra a continuación, sirven para ilustrar la invención.

Los ejemplos 2 y 3 están dados a título comparativo. El significado de los símbolos utilizados en estos ejemplos, las unidades que expresan las magnitudes mencionadas y los métodos de medida de estas magnitudes se han indicado a continuación.

MI₂ = índice de fluidez del polietileno, expresado en g/10 min, medido a 190°C bajo una carga de 2,16 kg según la norma ASTM D 1238 (1998).

MVS = masa volumétrica estándar del polietileno, expresada en kg/m³, medida según la norma ISO 1183-3 (1999).

OT = par de apertura, medido según el método siguiente:

Se enroscan diez cápsulas sobre botellas de vidrio de 33 cl por medio de una máquina de laboratorio mono cabeza Zalkin con el fin de cerrar las cápsulas con un ángulo de rotación constante de 540° que corresponde a 1,5 vueltas. Se mide el par de enroscado. El valor OT es la media de los valores obtenidos sobre las diez cápsulas. Este ensayo se ha efectuado 1 semana (OT₁) y 3 semanas (OT₃) después de la fabricación de las cápsulas.

OI = índice de organolepticidad, medido según el método siguiente:

Se suspenden 33 g de la composición a base de polietileno, en forma de gránulos, en 1 litro de agua durante 4 horas a 60°C.

A continuación, 6 operarios diferentes prueban el agua de la suspensión, que está refrigerada a temperatura ambiente, y aprecian su gusto. Éstos dan, respectivamente, una nota desde 1 hasta 4 en comparación con una muestra de agua que haya sufrido el mismo tratamiento en ausencia de gránulos o de placas, la nota 1 corresponde al gusto de la muestra de agua. Una nota elevada corresponde a un mal gusto. El índice de organolepticidad (OI) es la media de las notas de los 6 operarios.

OIS = índice de organolepticidad tras exposición al sol, medido según el método siguiente:

Se llenan botellas de 33 cl de vidrio con agua y dotadas con cápsulas inyectadas 1 semana antes. Estas botellas son expuestas durante 42 horas a 40°C a 550 vatios/m² al espectro solar en el aparato Sun test. A continuación se ensaya el gusto del agua según el mismo método que el que se ha descrito anteriormente para la determinación del OI.

Ejemplo 1(según la invención)

Se mezcla (a 190°C) y se granula en una extrusora una composición constituida por:

- 99,4 partes en peso de polietileno (que contiene aproximadamente un 0,4 % en moles de buteno-1) caracterizado por un MI₂ de 1,9 g/10min y una MVS de 952 kg/m³;
- 0,2 partes en peso de agente antiácido (estearato de calcio);
- 0,1 parte en peso de agente antioxidante [fosfito de tris(2,4-di-t-butil-fenilo)];
- 0,1 parte en peso de agente anti-UV [policondensado de ácido succínico y de la 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina];
- 0,2 partes en peso de amida del ácido behénico (docosonamida);

Los gránulos presentan un OI de 1,3.

Las cápsulas enroscables se fabrican por moldeo mediante inyección en una máquina Netstal equipada con un molde de 18 cavidades.

Las cápsulas, obtenidas a partir de la composición, presentaban un OT₁ de 1,98 Nm y un OT₃ de 1,47 Nm. El valor de OIS medido en las cápsulas era de 1,7.

Ejemplo 2 (según la invención)

Se han repetido las operaciones del ejemplo 1 reemplazándose las 0,2 partes en peso de amida del ácido behénico por una mezcla de 0,08 partes en peso de amida del ácido erúico (13-docosenamida) y 0,12 partes en peso de amida del ácido behénico.

Los granulados presentaban un OI de 2,0.

Las cápsulas enroscables, obtenidas a partir de la composición, presentaban un OT₁ de 2,1 Nm y un OT₃ de 1,70 Nm. El valor de OIS, medido en las cápsulas, era de 2,2.

Ejemplo 3 (a título comparativo)

Se han repetido las operaciones del ejemplo 1 reemplazándose las 0,2 partes en peso de la amida del ácido behénico por 0,2 partes en peso de amida del ácido erúico (13-docosenamida).

Los gránulos presentaban un OI de 2,7.

Las cápsulas enroscables, obtenidas a partir de la composición, presentaban un OT₁ de 1,64 Nm y un OT₃ de 0,96 Nm. El valor de OIS, medido en las cápsulas, era de 2,7.

Una comparación de los resultados de los ejemplos 2 y 3 con la del ejemplo 1 pone de manifiesto el progreso aportado por la invención en lo que se refiere a las propiedades organolépticas.

REIVINDICACIONES

- 1.- Cápsula de enroscado para botellas susceptibles de ser fabricadas por inyección de una composición constituida por al menos un 94,5 % en peso de un polietileno, que tiene una masa volumétrica estándar mayor que 940 kg/m³, desde 0,08 hasta un 0,5 % en peso de al menos una amida de ácido graso saturado, que contiene desde 8 hasta 30 átomos de carbono, de 0 hasta un 0,1 % en peso de agente lubricante auxiliar, elegido entre los ácidos grasos, los ésteres de ácidos grasos, los polioles, que contienen al menos 4 átomos de carbono, los monoéteres de mono- o polialcohol, las parafinas, los polisiloxanos, los polímeros fluorados y sus mezclas, y de 0 hasta un 5 % en peso de uno o varios aditivos elegidos entre los antioxidantes, los antiácidos, los anti-UV, los colorantes y los agentes antiestáticos, siendo igual al 100 % la suma de los porcentajes relativos a los compuestos anteriormente citados.
- 2.- Cápsula de enroscamiento según la reivindicación 1, en la que la amida de ácido graso saturado se elige entre las amidas de ácidos grasos saturados lineales, que contienen al menos 12 átomos de carbono, y sus mezclas.
- 3.- Cápsula de enroscamiento según la reivindicación 2, en la que la amida de ácido graso es la amida del ácido behénico.
- 4.- Cápsula de enroscamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el contenido en amida de ácido graso saturado no sobrepasa el 0,4 % en peso.
- 5.- Cápsula de enroscamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el polietileno tiene una masa volumétrica estándar desde 948 hasta 960 kg/m³.
- 6.- Cápsula de enroscamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la que el polietileno tiene un índice de fluidez M_{L2} de al menos 0,05 g/10 min y que no sobrepasa de 10 g/10min.
- 7.- Capsula de enroscamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en la que el contenido de antioxidante es al menos 0,01% en peso.
- 8.- Cápsula de enroscamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 exenta de un agente lubricante auxiliar.