



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 031**

51 Int. Cl.:  
**B65D 1/02** (2006.01)  
**A61L 9/12** (2006.01)  
**A01M 1/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06789769 .4**  
96 Fecha de presentación : **16.08.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1934099**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.06.2008**

54 Título: **Fascos hechos de polipropileno de metaloceno que contienen aceites perfumantes.**

30 Prioridad: **16.08.2005 US 204366**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.07.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.07.2011**

73 Titular/es: **S.C. JOHNSON & SON, Inc.**  
**1525 Howe Street**  
**Racine, Wisconsin 53403-2236, US**

72 Inventor/es: **Trent, John, S.;**  
**Randall, Francis, J.;**  
**Kovara, Terry, M. y**  
**Runkel, James, J.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 363 031 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Frascos hechos de polipropileno de metaloceno que contienen aceites perfumantes

**CAMPO DE LA INVENCIÓN**

5 La invención se refiere a frascos hechos de polipropileno de metaloceno (mPP) para uso como depósitos de almacenamiento y dispensación para aceites perfumantes. Los frascos de la invención son particularmente adecuados para uso en unidades de dispensación para la dispensación de perfumes de liberación lenta, en particular unidades calentadoras eléctricas o accionadas por pila.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

10 Son conocidos en la técnica envases flexibles moldeados por soplado, cuerpos huecos moldeados por inyección, películas, recubrimientos y láminas hechos de polipropileno de metaloceno. Son también conocidos envases de perfumes hechos de polipropileno.

15 Por ejemplo, es conocida en la técnica anterior la publicación de solicitud de patente de EE.UU. de Winckels nº 2003/0209566 A1, que da a conocer un producto de envasado para cosméticos en gel o crema. El producto de envasado tiene un envase o recipiente flexible y una envoltura rígida alrededor del recipiente. El envase flexible puede ser un polipropileno obtenido mediante catálisis con metaloceno. La estructura rígida puede ser de un material termoplástico, tal como polipropileno.

Es también conocida en la técnica anterior la publicación de solicitud de patente de EE.UU. de Winckels nº 2003/0183639 A1, que da a conocer un envase deformable de múltiples piezas para productos cosméticos en gel o crema, en el que la pieza deformable del envase puede estar hecha de polipropileno de metaloceno.

20 Es también conocida en la técnica anterior la patente de EE.UU. de Eckstein *et al.* nº 6.645.641 B2, que da a conocer materiales poliméricos útiles en la preparación de estructuras de envasado tales como películas, láminas, chapas de tapa, saquitos, tubos y bolsas. Las estructuras pueden ser estructuras mono- o multicapa. Las capas pueden prepararse a partir de propileno catalizado con un catalizador de un solo sitio como metaloceno. Los envases dispensadores dados a conocer son plegables.

25 Es también conocida en la técnica anterior la publicación de solicitud de patente de EE.UU. de Winckels nº 2005/0045668 A1, que da a conocer un recipiente para envasar productos cosméticos en gel o crema. El recipiente está diseñado con dos aperturas dispensadoras. Cuando el producto tiene una consistencia similar a pasta y no fluye por gravedad, preferiblemente el recipiente incluye al menos una pared deformable elásticamente. La pared deformable puede estar hecha de una poliolefina obtenida mediante catálisis por metaloceno, por ejemplo, polipropileno de metaloceno.

30

Es también conocida en la técnica anterior la patente de EE.UU. de Schram *et al.* nº 6.786.427 B2, que da a conocer depósitos de líquido reemplazables que contienen líquidos para dispersar en dispositivos atomizadores. El depósito puede ser un frasco moldeado de plástico duro tal como polipropileno.

35 Es también conocida en la técnica anterior la patente de EE.UU. de Grasmeder *et al.* nº 6.537.478 B1, que da a conocer polímeros de propileno obtenidos mediante catálisis por metaloceno útiles en el moldeo por inyección de diversos artículos.

40 Es también conocida en la técnica anterior la publicación de solicitud de patente de EE.UU. de Dunaway nº 2004/0152842 A1, que da a conocer composiciones combinadas de poliolefina y productos producidos a partir de las mismas, por ejemplo, frascos moldeados por soplado. La composición combinada polimérica incluye polipropileno y polietileno de baja densidad producido por metaloceno. El polipropileno puede producirse usando cualquier proceso de polimerización convencional con cualquier catalizador adecuado, por ejemplo, catalizador de Ziegler-Natta o metaloceno. Son ejemplos de envases moldeados por soplado preparados con la combinación polimérica los frascos de detergente, botellas de refrescos, tambores vibratorios y de almacenamiento. Otros artículos producidos incluyen películas, recubrimientos y envasado flexible.

45 Es también conocida en la técnica anterior la publicación de solicitud de patente de EE.UU. de Fritze nº 2004/0094468 A1, que da a conocer un filtro de agua resistente a la congelación. Las estructuras del cartucho de filtro estaban hechas de polímeros de poliolefina rígidos tales como polipropileno. Sin embargo, se describe que estos polímeros se vuelven quebradizos en el intervalo de congelación. La carcasa del filtro está hecha de un polímero de poliolefina de elasticidad aumentada, tal como polipropileno de metaloceno.

50 Es también conocida en la técnica anterior la publicación de solicitud de patente de EE.UU. de Gurumus *et al.* nº 2002/0077394 A1, que da a conocer una composición que contiene un polipropileno preparado mediante polimerización con un catalizador de metaloceno y un sistema fotoestabilizador de amina impedida específica.

Son también conocidas en la técnica anterior las patentes de EE.UU. nº 5.591.395, 5.647.053, 5.903.710, 5.909.845, 5.976.503 y 6.123.935, que dan a conocer dispositivos renovadores de aire y cada una de ellas, excepto la patente 395,

da a conocer que el envase o carcasa del dispositivo puede estar hecho de polipropileno.

Son también conocidas en la técnica anterior las patentes de EE.UU. nº 4.314.915, 4.411.829 y 4.434.306, que dan a conocer composiciones de aceite perfumante.

5 Son también conocidas en la técnica anterior la patente de EE.UU. nº 6.727.332 B2, la publicación de solicitud de patente de EE.UU. nº 2004/0044106 A1 y las solicitudes de patente europea nº 1.422.249 A1, 0.537.130 A1, 1.169.356 B1 y 1.189.985 B1, que dan a conocer una preparación de polipropileno de metaloceno. Son técnica anterior relacionada los documentos EP 1533102 A1 y EP 0902072 A1.

### SUMARIO DE LA INVENCION

10 La invención implica frascos hechos de polipropileno de metaloceno (mPP) útiles como depósitos de almacenamiento y dispensación para aceites perfumantes. Los frascos de mPP son especialmente adecuados para uso en unidades de dispensación para la dispensación de perfumes por liberación lenta, en particular unidades calentadoras eléctricas o accionadas por pila.

15 Más particularmente, las realizaciones preferidas de la invención se refieren a frascos hechos de mPP que contienen aceite perfumante que se insertan en unidades dispensadoras, que son preferiblemente unidades calentadoras conectadas a una fuente de energía, por ejemplo, una toma eléctrica de pared, enchufe de vehículo, pila o similar. Los frascos de mPP de la invención son particularmente útiles para contener aceites perfumantes, puesto que los aceites perfumantes permearán en muchas estructuras poliméricas y degradarán el polímero, dando como resultado escapes, lo que significa pérdida de producto y una posible daño a los materiales circundantes adyacentes. Los frascos de la invención tienen una estructura rígida. La invención se refiere a resinas de polipropileno producidas usando un catalizador de un solo sitio de metaloceno. Tradicionalmente, las resinas de polipropileno se producen a partir de un catalizador de múltiples sitios de Ziegler-Natta. Los frascos de mPP se producen mediante moldeo por soplado, moldeo por inyección o cualquier otro proceso de moldeo adecuado. Los frascos de mPP tienen al menos una capa de recubrimiento de barrera y opcionalmente una capa adhesiva. La una o más capas de recubrimiento de barrera pueden estar en el interior y/o en el exterior del cuerpo del frasco, entendiendo que el cuerpo incluye las paredes interiores y 25 paredes exteriores.

Los frascos rígidos de polipropileno de metaloceno han mostrado resultados inesperadamente buenos en ensayos de pérdida de peso, tienen una buena transparencia y poseen las propiedades físicas requeridas necesarias cuando los frascos se rellenan en una línea de producción.

30 Puede tenerse una mejor comprensión de estos y otros aspectos, rasgos y ventajas de la invención por referencia a los dibujos y a la descripción acompañante, en que se ilustran y describen realizaciones preferidas de la invención.

### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Respecto a los dibujos:

La Figura 1 muestra el efecto del plástico del frasco sobre la velocidad de pérdida de perfume (mandarina).

35 La Figura 2 muestra los resultados de pérdida de peso para un perfume (Hawaiian Breeze) en diversos frascos de polipropileno a diferentes temperaturas.

La Figura 3 muestra los efectos de frascos de diferentes plásticos sobre la pérdida de peso de perfume Hawaiian Breeze a 50°C.

La Figura 4 muestra el efecto de diversos frascos en diferentes condiciones sobre la pérdida de peso de perfume de mandarina a 50°C.

40 La Figura 5 muestra una vista lateral de una realización de un frasco de la invención, incluyendo la presencia de una mecha en el mismo.

La Figura 6 muestra una vista frontal de una realización de un frasco de la invención.

La Figura 7 muestra un frasco de la invención hecho de resina de mPP con un recubrimiento de barrera sobre el interior y el exterior del frasco.

45 La Figura 8 ilustra esquemáticamente una sección transversal de un frasco de la invención que tiene una capa adhesiva entre el material del frasco y el recubrimiento de barrera.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

50 La invención se refiere a frascos hechos de polipropileno de metaloceno (mPP) útiles como depósitos de almacenamiento y dispensación de aceites perfumantes. Los aceites perfumantes son para proporcionar aroma a la atmósfera circundante. La invención se refiere a frascos de mPP que contienen aceites perfumantes. Los aceites

perfumantes son particularmente problemáticos para almacenamiento y dispensación a largo plazo, puesto que los aceites perfumantes entrarán en el polímero de un frasco de almacenamiento y degradarán el polímero, dando como resultado escapes. El escape es necesariamente perjudicial debido a la pérdida de producto y al daño a las superficies o materiales circundantes. Los frascos de la invención tienen una estructura rígida y son particularmente útiles en unidades de dispensación para proporcionar una dispensación de liberación lenta del perfume. La invención se refiere a resinas de polipropileno producidas usando un catalizador de un solo sitio de metaloceno. Tradicionalmente, las resinas de polipropileno se producen a partir de un catalizador de múltiples sitios de Ziegler-Natta. Los frascos de mPP se forman mediante moldeo por soplado, moldeo por inyección o cualquier otro medio adecuado convencional como se describe además más adelante en la presente memoria. Los frascos de mPP tienen al menos una capa de recubrimiento de barrera y opcionalmente una capa adhesiva.

Como se describe a continuación, se ha encontrado inesperadamente que los frascos de resina de mPP de la invención proporcionan un almacenamiento y uso ventajoso para aceites perfumantes tras la inserción en unidades de dispensación calentadoras que proporcionan una dispensación de liberación lenta tras la conexión a una fuente de energía adecuada, tal como una toma de corriente de pared, pila o similar. Sin embargo, los frascos de resina de mPP pueden ser útiles para otros fines de envasado rígido que requieran un almacenamiento prolongado de perfume. Con fines de su consideración y a la vista de los ejemplos específicos expuestos a continuación, los frascos de mPP se describirán adicionalmente en la presente memoria con relación a almacenar y dispensar aceites perfumantes.

Los frascos de mPP de la invención proporcionan ventajas inesperadas con respecto a ser un depósito de almacenamiento y dispensación para aceites perfumantes como se muestra por los buenos resultados en los ensayos de pérdida de peso, su buena transparencia y la posesión de las propiedades físicas requeridas necesarias cuando los frascos se rellenan en una línea de producción. Estos productos y propiedades se detallan a continuación en la presente memoria.

Las resinas de mPP preparadas a partir de un catalizador de metaloceno de un solo sitio, en lugar de las resinas de polipropileno tradicionales preparadas a partir de un catalizador de múltiples sitios de Ziegler-Natta (ZNPP), pueden usarse eficazmente para preparar frascos rígidos que contienen aceites perfumantes en almacenamiento y dispensación. Los frascos hechos de resina de mPP pueden reemplazar a los frascos actuales de aceites perfumantes hechos de resinas más costosas, tales como Barex® 210 y 218, que son copolímeros de acrilonitrilo (AN)-acrilato de metilo (MA) injertados en caucho de nitrilo y comercializados por Innovene (una filial de BP Chemicals).

Las resinas de polipropileno de metaloceno se fabrican por una serie de suministradores que incluyen Dow Chemical, ExxonMobil, Basell y Total Petrochemicals USA, Inc. La mPP preparada por Total tiene un peso molecular y flujo de fusión deseados como se detallan a continuación, y por lo tanto es especialmente adecuada para producción automatizada. En una realización preferida, por ejemplo, se fabrican frascos de mPP mediante un proceso de moldeo por inyección y soplado (IBM) y/o moldeo por extrusión y soplado (EBM) usando la resina Total M3282MZ fabricada por Total Petrochemicals USA, Inc. Estos frascos de mPP actuaban inesperadamente bien en ensayos de pérdida de peso, tienen una buena transparencia y poseen las propiedades físicas requeridas (concretamente, resistencia a carga superior, resistencia del módulo de flexión y resistencia a impactos) necesarias cuando se rellenan los frascos con perfumes de aceite aromatizado en líneas de producción.

Las resinas de polipropileno de metaloceno tienen generalmente distribuciones de peso molecular estrechas con niveles extremadamente bajos de productos extraíbles. El peso molecular de las resinas de mPP se mide generalmente mediante el flujo de fusión de la resina. Más particularmente, a medida que aumenta o disminuye el peso molecular de la resina de mPP, cambia el flujo de fusión de la resina de mPP. Específicamente, a medida que aumenta el peso molecular de la resina de mPP, se reduce el flujo de fusión de la resina de mPP y viceversa. En una realización preferida de la invención, la resina de mPP tiene un flujo de fusión de aproximadamente 1 g/10 min a aproximadamente 10 g/10 min para el proceso de EBM y de aproximadamente 1 g/10 min a aproximadamente 40 g/10 min para el proceso de IBM. Sin embargo, el flujo de fusión de la resina de mPP de la invención puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,5 g/10 min a aproximadamente 50 g/10 min, más preferiblemente de aproximadamente 1 g/10 min a aproximadamente 30 g/10 min, y lo más preferiblemente de aproximadamente 1 g/10 min a aproximadamente 20 g/10 min para todos los tipos de procesos de moldeo por soplado.

El frasco de resina de mPP de la invención puede prepararse mediante moldeo por soplado, moldeo por inyección o cualquier otro proceso de moldeo adecuado (concretamente, procesos de moldeo por inyección, estirado y soplado (ISBM) de una o dos etapas). Para el moldeo de extrusión y soplado, se prefiere una resina de mPP que tenga un flujo de fusión de aproximadamente 0,5 g/10 min a aproximadamente 5 g/10 min. Para el moldeo de inyección y soplado, se prefiere una resina de mPP que tenga un flujo de fusión de aproximadamente 1 g/10 min a aproximadamente 20 g/10 min para proporcionar la resistencia y las propiedades de barrera potenciadas requeridas de la resina de mPP. En términos de rendimiento, los frascos de mPP de la invención tienen las mismas propiedades deseadas y proporcionan los mismos resultados de datos tras el ensayo independientemente del método de moldeo. Puede usarse cualquier proceso de moldeo convencional para preparar los frascos de resina de mPP de la invención para proporcionar los resultados deseados.

Se añade convencionalmente un agente clarificante o agente nucleante al polipropileno durante la fabricación debido a que el polipropileno es naturalmente turbio y la adición de un agente clarificante o agente nucleante aumenta la

5 transparencia y rigidez de la resina. Se añade preferiblemente un agente clarificante o nucleante al polímero en cantidades muy pequeñas que causan cambios en los aumentos de las velocidades de cristalización del polipropileno tales que las estructuras cristalinas formadas, denominadas esferulitas, sean menores y más numerosas que en el polipropileno no nucleado. La transparencia se potencia debido al tamaño reducido de esferulita, lo que reduce la dispersión de luz a medida que pasa por el material.

10 El mPP clarificado se usa en los ensayos descritos a continuación para mostrar las ventajas de la invención, porque los fabricantes añaden actualmente un agente clarificante y no proporcionan una resina de mPP comercialmente disponible preparada con un agente nucleante en el intervalo de flujo de fusión de interés. Sin embargo, las resinas de mPP pueden usarse si se desea sin un agente clarificante o de nucleación, lo que proporcionará los mismos resultados de resistencia física y propiedades de barrera, pero poseerá una mala transparencia.

15 Como se muestra por ejemplo en las Figuras 7 y 8, los frascos tienen un recubrimiento de barrera en forma de capa sobre la pared interior y/o exterior del frasco para potenciar las propiedades de barrera en situaciones que requieran una barrera extraordinaria debido a la naturaleza del aceite perfumante particular. Estas propiedades de barrera potenciadas incluyen tener una temperatura de uso/almacenamiento superior a 50°C, evitar la permeación de perfumes/composición del frasco, evitar la permeación de oxígeno al frasco y reducir la migración de agua al frasco desde la atmósfera.

20 En comparación con la resina de mPP de la invención, otras resinas proporcionan también buenas propiedades de barrera, tales como la resina Barex®, pero son caras. Ciertas resinas tienen también otras desventajas/problemas cuando se usan para contener aceites perfumantes debido a la permeación del perfume y/u oxígeno a través del material o por causar un rápido deterioro de las propiedades físicas (concretamente, cuestiones de fisuración por estrés ambiental).

En otra realización, los frascos de resina de mPP pueden tener una película fina sobre las paredes del frasco, tal como una capa adhesiva, para unir el recubrimiento de barrera del frasco de mPP. El frasco de mPP de la invención proporciona propiedades de barrera potenciadas con una capa de recubrimiento de barrera.

25 En consecuencia, los frascos de resina de mPP de la invención proporcionan propiedades de barrera potenciadas tales como evitar la permeación y por lo tanto evitar la pérdida de producto, la permeación de oxígeno al frasco que podría causar una oxidación indeseada de ciertos componentes perfumantes o evitar la ganancia de peso debida a la permeación de agua al frasco. Las propiedades de barrera potenciadas adicionales de los frascos de mPP incluyen buena transparencia y las propiedades físicas predeterminadas de los frascos para el suministro de aceites perfumantes. Estas propiedades físicas predeterminadas incluyen, pero sin limitación, resistencia a carga superior, resistencia del módulo de flexión y resistencia a impactos aumentadas.

Los frascos de mPP pueden fluorarse también como mediante exposición a flúor gaseoso. La fluoración mejora las propiedades de barrera frente a la permeación de perfume. Sin embargo, la fluoración no reduce significativamente la permeación de oxígeno. La fluoración se describe adicionalmente a continuación con relación a los ejemplos.

35 Se muestran en la Tabla 1 los componentes del frasco de resina de mPP detallados anteriormente y designados en los ejemplos expuestos a continuación. La Tabla 1 incluye los componentes (nombre químico y nombre común/comercial) y el porcentaje en peso, tipo y función de cada componente.

**Tabla 1**

Porcentaje en peso	Nombre común o nombre comercial	Compuesto químico	Tipo	Función
100-51%	Total M3282MZ	Polipropileno de metaloceno homopolimérico con clarificante	Polímero	Material de frasco
0-100%	Barex® 210 o 218	Copolímero de acrilonitrilo (AN)-acrilato de metilo (MA) injertado en caucho de nitrilo	Polímero	Recubrimiento de barrera del material de frasco
0-5%	Fluoración	Flúor	Modificador de superficie	Recubrimiento de barrera sobre frascos de mPP
0-10%	PAN	Poliacrilonitrilo	Modificador de superficie	Recubrimiento de barrera sobre frascos de mPP
0-1%	Promotor de la adhesión 550-1 de Eastman™		Modificador de superficie	Capa adhesiva para el recubrimientos de frasco de mPP

0-10%	Nailon 6 o 66	Poliamidas	Modificador de superficie	Recubrimiento de barrera sobre frascos de mPP
0-10%	PET, PTT, PCT, PEN, PETG, PCTG o PCTA	Poliésteres (homopolímeros y copolímeros)	Modificador de superficie	Recubrimiento de barrera sobre frascos de mPP
0-10%	PVDC o PVC	Poli(cloruro de vinilideno) o poli(cloruro de vinilo)	Modificador de superficie	Recubrimiento de barrera sobre frascos de mPP

Los ejemplos siguientes se pretende que ilustren la invención y no que limiten la invención.

A continuación, se ilustra la sorprendente diferencia de rendimiento entre los polímeros de mPP y ZNPP cuando se exponen a perfumes usados típicamente en forma de aceites.

5 **Ejemplo 1- Resistencia química de polipropileno de metaloceno homopolimérico frente a polipropileno copolimérico aleatorio de Zeigler-Natta ante a los componentes de aceite perfumante como se muestra por ensayos de hinchamiento**

10 Se dispusieron muestras pesadas de dos tipos de polipropileno (1) Total M3282MZ (resina de mPP clarificada) y (2) Total NO3112-2 (polipropileno copolimérico aleatorio de Ziegler-Natta nucleado con NA21, designado a continuación como ZN-RCPP) en viales que contenían muestras de 40 componentes de perfume usados típicamente para formular diversos perfumes. Ambas de estas resinas de polipropileno se suministraron por Total Petrochemicals USA, Inc. Se dispusieron todas las muestras en una cámara ambiental a 29,4°C durante dos semanas y se retiraron entonces, se secaron con toallas de papel y se pesaron. Se calcularon las ganancias de peso y se muestran los resultados en la Tabla 2.

15 **Tabla 2. Ganancias porcentuales en peso de muestras de polipropileno después de dos semanas de inmersión a 29,4°C: mPP frente a ZNPP**

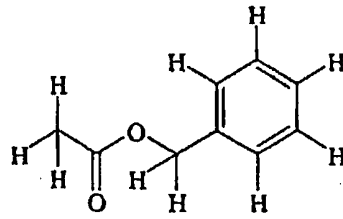
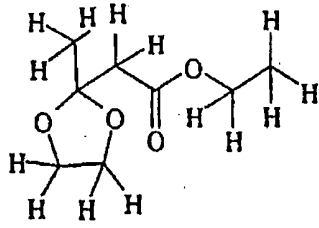
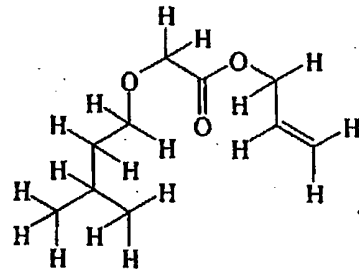
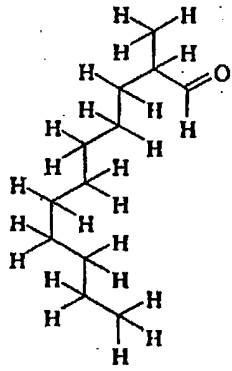
		M3282MZ		ZN-RCPP	
Muestra	Componente de perfume	% de hinchamiento	Nota	% de hinchamiento	Nota
1	Aldehído MNA	1,27%		5,74%	
2	Glicolato de alilamilo	1,37%		3,19%	
3	Pomal	0,62%		1,41%	
4	Acetato de bencilo extra	1,92%		2,57%	
5	Alcohol bencílico	0,60%		0,50%	
6	Propionato de bencilo	2,59%		3,53%	
7	Alcanfor blanco	5,04%	Deformado	14,52%	Deformado
8	Carbitol	0,62%		0,60%	
9	Cineol	1,37%		15,29%	Deformado
10	Citrolelol	0,56%		0,79%	
11	Aceite de hoja de trébol	1,31%		2,32%	
12	Aldehído de ciclamen	0,88%		2,07%	
13	Malonato de dietilo	1,22%		0,92%	
14	Dihidromircenol	5,27%		0,77%	
15	DPM de Dow	0,78%		0,78%	
16	Aceite de eucalipto	2,02%		14,02%	Deformado
17	Eugenol rectificado	0,86%		1,83%	

18	Florociclono	1,53%		4,47%	Deformado
19	Geraniol	0,69%		0,36%	
20	Acetato de geranilo	2,03%		4,64%	
21	Aceite de pomelo	12,07%		12,55%	Deformado
22	Acetato de hexilo	7,78%		6,75%	Deformado
23	Aldehído hexilcinámico	1,14%		1,43%	
24	Acetato de isobornilo	0,87%		2,31%	
25	Jasmaciclono	1,36%		3,84%	Deformado
26	Aceite de lavandina	0,99%		2,05%	
27	Aceite de lavanda	1,23%		3,57%	Deformado
28	Ligustral	2,27%		8,02%	
29	Lilial	0,61%		1,06%	
30	Linalol	0,69%		1,68%	
31	Acetato de linalilo	0,75%		2,36%	
32	Naranja de Florida	12,00%	Deformado	13,42%	Deformado
33	Terpenos de naranja	10,94%	Deformado	13,72%	Deformado
34	Ortolato	0,48%		1,94%	
35	Aceite de menta piperita	1,04%		6,02%	Deformado
36	Feniletanol	0,52%		0,13%	
37	PTBCHA	1,04%		3,32%	Deformado
38	Terpineol alfa	0,92%		1,16%	
39	Acetato de terpinilo	1,28%		3,04%	Deformado
40	Heptanoato de alilo	6,63%		7,05%	

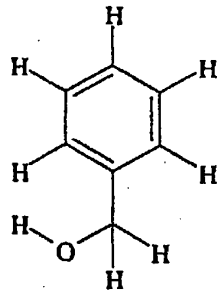
5 Como se muestra en la Tabla 2, las ganancias en peso de la resina de mPP M3282MZ fueron significativamente menores en conjunto que las de la resina de ZN-RCPP. La Tabla 2 indica también cuándo ocurría una distorsión física de la muestra de polipropileno. Se observó una ganancia de peso de más de un 10% en peso para aceite de pomelo, terpenos de naranja y naranja de Florida para ambas muestras de tipo polipropileno. El aceite de pomelo, terpenos de naranja y naranja de Florida contienen todos altos niveles de D-limoneno (el pomelo un 90%, los terpenos de naranja un 94%), que es soluble en polipropileno. Adicionalmente, se observó también más de un 10% de ganancia de peso para las muestras de ZN-RCPP expuestas a alcanfor blanco, cineol y aceite de eucalipto. El alcanfor es un sólido que funde a 175°C y el aceite de alcanfor blanco contiene cineol, alcanfor, borneol, canfeno, mentol, borneol, pineno y dipenteno. El dipenteno es químicamente igual que el limoneno, excepto porque contiene ambos isómeros D y L. Por lo tanto, el hinchamiento es debido probablemente al contenido de dipenteno y pineno. El aceite de eucalipto es aproximadamente un 70-80% de cineol, pero contiene también canfeno, citronelal, fencheno y felandreno. Puesto que tanto el cineol como el aceite de eucalipto hinchan el polipropileno, probablemente el cineol sea el agente causante del hinchamiento.

15 En consecuencia, la mayoría de los componentes perfumantes de la Tabla 2 no parecen causar un hinchamiento significativo de las muestras hechas de mPP. Las excepciones son los aceites perfumantes que contienen altos niveles de limoneno. El cineol, y quizás dipenteno y pineno, son también en problema. Por consiguiente, los perfumes no deben contener grandes cantidades de los tipos de componente perfumante que son solubles en polipropileno cuando sea deseable usar frascos de polipropileno o, como alternativa, se aplica un recubrimiento o recubrimientos de barrera al frasco para potenciar las propiedades de barrera del frasco. Se dan a continuación muchas de las estructuras químicas de los componentes perfumantes de la Tabla 2. El número de la estructura química a continuación se corresponde con el número de muestra del componente perfumante de la Tabla 2.

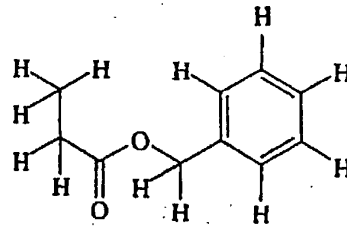




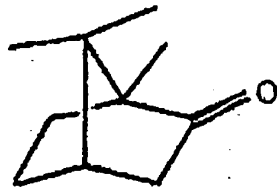




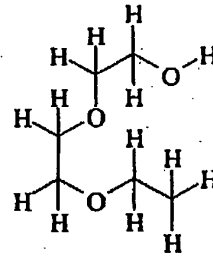
(5)



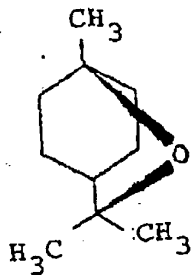
(6)



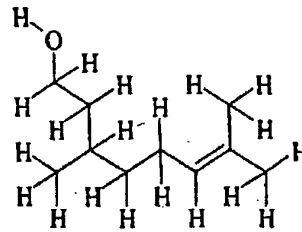
(7)



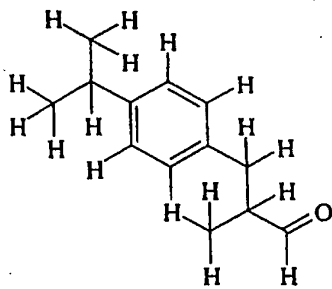
(8)



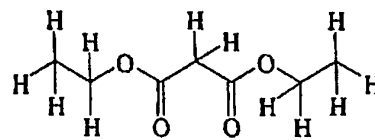
(9)



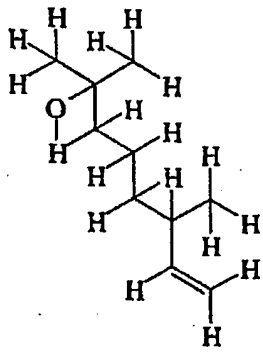
(10)



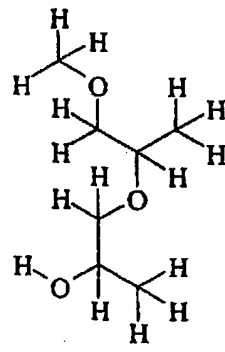
(12)



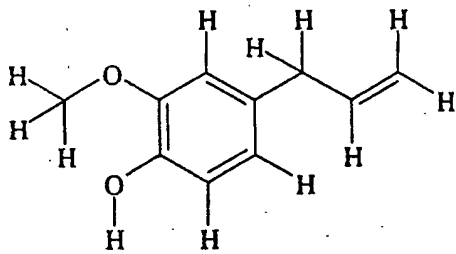
(13)



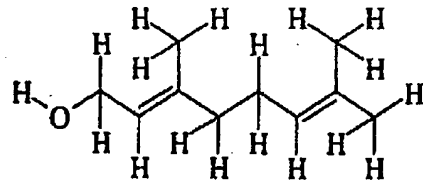
(14)



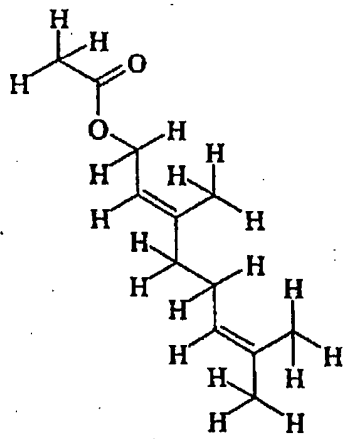
(15)



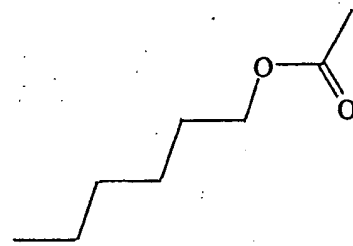
(17)



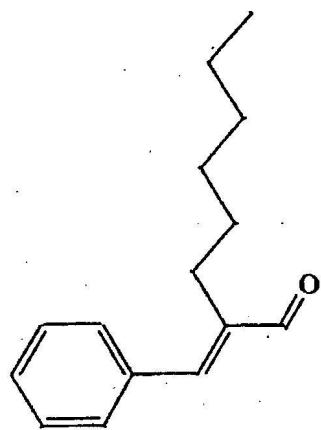
(19)



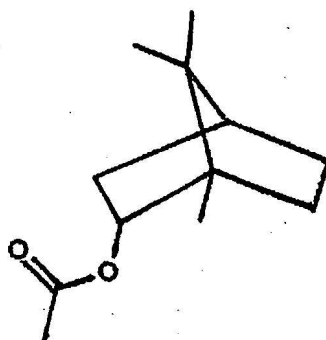
(20)



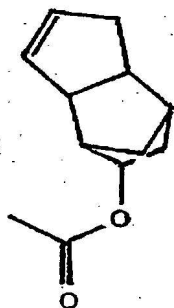
(22)



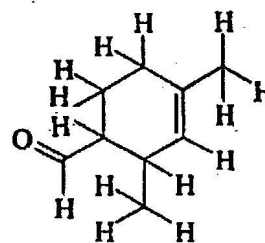
(23)



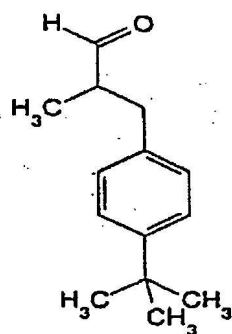
(24)



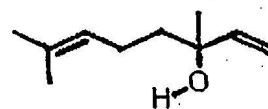
(25)



(28)



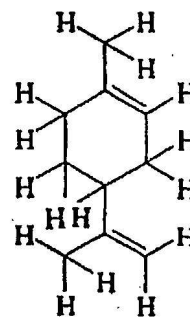
(29)



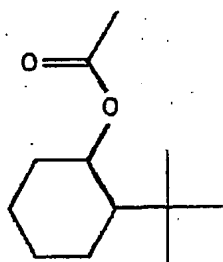
(30)



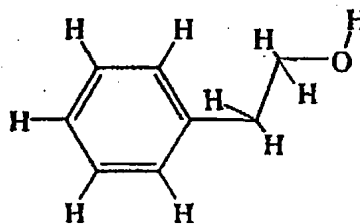
(31)



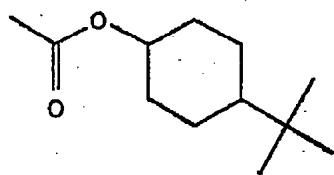
(33)



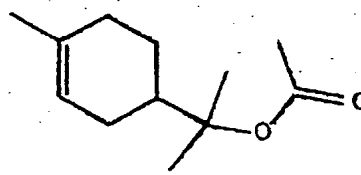
(34)



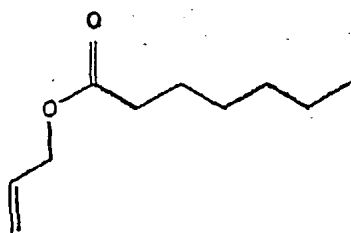
(36)



(37)



(39)



(40)

### EJEMPLO 2 – Resistencia química de polipropileno de metaloceno homopolimérico frente a copolímero aleatorio de Ziegler-Natta ante aceite perfumante de mandarina mostrada por ensayos de pérdida de peso

5 El perfume de mandarina, que ya no se comercializa por Changing Paradigms en frascos de ZN-RCPP debido a cuestiones de escapes y alta frecuencia de migración asociadas al frasco, contiene aproximadamente un 30% de limoneno. Por consiguiente, se eligió este perfume debido a su naturaleza agresiva por migrar a través de polipropileno y para demostrar cómo se comparan diferentes resinas de polipropileno de metaloceno con resinas de polipropileno copoliméricas aleatorias catalizadas por Ziegler-Natta que se usan comercialmente para preparar frascos de perfume.

10 La Tabla 3 muestra los resultados de pérdida de peso después de 113 días cuando se mantuvieron 25 g de perfume de mandarina en frascos de perfume hechos de resina de ZN-CRPP, mPP y Barex® 210 (copolímero de acrilonitrilo-acrilato de metilo injertado en caucho de nitrilo). Barex® 210 es el material usado actualmente para contener aceites perfumantes y dispensar dichos aceites usando diversas clases de unidades calentadoras eléctricas. El ZN-RCPP es un copolímero aleatorio que contiene aproximadamente un 5% de contenido de comonomero de etileno. El mPP es un polipropileno de metaloceno homopolimérico con el nombre comercial resina Total M3282MZ. Además, algunos de los

15 frascos de mPP fabricados se fluoraron a tres niveles diferentes, concretamente, nivel 3, nivel y nivel 5 superior) como se designa por Fluoro-Seal Internacional, de modo que pudiera hacerse un ensayo para determinar si las modificaciones de superficie tanto en las paredes interiores como exteriores de los frascos de mPP podrían reducir eficazmente la permeación de los componentes perfumantes más solubles tales como limoneno, alcanfor blanco, naranja de Florida, terpenos de naranja y heptanoato de alilo (véase la Tabla 2, en que estos componentes perfumantes causaron deformación en muestras de mPP). Estas muestras se fluoraron por Fluoro-Seal Internacional exponiendo los

20 frascos de mPP a flúor gaseoso. Aunque la fluoración mejoraba las propiedades de barrera frente a la permeación de aroma, la fluoración no reducía la permeación de oxígeno.

**Tabla 3- Comparación de pérdida de peso de perfume de mandarina en diversos frascos**

Fuente de perfume	ID del perfume	Material del frasco	50°C	Velocidad de pérdida de peso (mg/día)	
				40°C	29°C
Chg. Paradigms	Mandarina	ZN-RCPP	133,5	80,0	17,0
Chg. Paradigms	Mandarina	mPP	55,0	23,0	2,3
Chg. Paradigms	Mandarina	Barex® 210	7,0	2,8	0,7
Chg. Paradigms	Mandarina	mPP F <sub>2</sub> 5 superior	14,7		
Chg. Paradigms	Mandarina	mPP F <sub>2</sub> a nivel 3	21,1		
Chg. Paradigms	Mandarina	mPP F <sub>2</sub> a nivel 5	18,3		

Se monitorizó la pérdida de peso del perfume de mandarina sellado en frascos de perfume equipados con mechas y tapas a tres temperaturas diferentes durante casi cuatro meses. La pérdida de peso se volvió constante después de dos semanas y la reproducibilidad entre repeticiones se encontró que era buena. Las unidades de Barex® tienen menos velocidad de pérdida que ninguna de las unidades de polipropileno, como se esperaba a la vista de su elección preferida actual como frasco de aceite perfumante. Sin embargo, la resina Barex® 210 es cara y, por tanto, es altamente deseable como alternativa un material que tenga propiedades comparables. Los resultados de la Tabla 3 muestran claramente que los frascos de mPP proporcionan una velocidad de pérdida mucho menor que los frascos de ZN-RCPP. Además, la fluoración de los frascos de mPP reducía la velocidad de pérdida de perfume de mandarina a grados incluso menores. Este efecto en la velocidad de pérdida se muestra, por ejemplo, en la Figura 1, que muestra gráficamente el efecto del plástico del frasco sobre la velocidad de pérdida de perfume de mandarina. En consecuencia, es posible acercarse al rendimiento de los frascos de Barex® mediante la combinación de uso de resinas de mPP para fabricar frascos de perfume y la modificación de la superficie por fluoración.

### Ejemplo 3 – Resistencia química de polipropileno de metaloceno frente a polipropileno copolimérico aleatorio de Ziegler-Natta ante aceite perfumante Hawaiian Breeze mostrada por ensayos de pérdida de peso

Se prepararon frascos de polipropileno de 28,4 g de pared fina por Monarch Plastics Limited mediante el proceso de moldeo de extrusión-soplado (EBM) usando resinas Total M3282MZ (mPP clarificado) y Total M3132-2 (polipropileno polimérico aleatorio de Ziegler-Natta nucleado con NA21 designado como "hPP" de aquí en adelante y en la Figura 2) suministradas por Total Petrochemicals USA, Inc. Se añadieron a estos frascos 40 g de perfume Hawaiian Breeze, fabricado por Takasago International Corporation. Después, se sellaron por inducción todos los frascos llenados, se taparon fuertemente y se pesaron antes de exponer a temperaturas de 23°C, 53°C y 63°C. Se tomaron las medidas de pérdida de peso durante un periodo de 91 días y se muestran los resultados gráficamente en la Figura 2. Ambos tipos de frascos de polipropileno contienen completamente perfume Hawaiian Breeze cuando se exponen a temperatura ambiente (23°C). Al aumentar la temperatura a 53°C y 63°C, puede observarse más claramente una diferencia de rendimiento entre el polipropileno de metaloceno y el de Ziegler-Natta. Después de 91 días, la pérdida de peso de Hawaiian Breeze en los frascos de hPP es el doble que la encontrada en frascos de mPP a 53°C, y 1,7 veces que a 63°C.

### Ejemplo 4- Potenciación de la resistencia química de frascos de polipropileno de metaloceno ante aceites perfumantes Hawaiian Breeze y de mandarina mediante recubrimiento por inmersión

Preparación de las disoluciones de inmersión: Se disolvió resina Barex® 210 en dimetilformamida (DMF) a tres niveles porcentuales en peso diferentes de 3%, 7% y 10%, designadas como disoluciones A, B y C, respectivamente. Además, se preparó una disolución al 1,6% en peso de promotor de adhesión 550-1 Eastman™ en xileno (disolución D) para modificar las superficies del frasco de mPP (interiores y exteriores), de modo que los recubrimientos aplicados de las disoluciones A, B y C se adhirieran eficazmente a las superficies de mPP.

Proceso de recubrimiento por inmersión: La primera etapa en el proceso de recubrimiento por inmersión del frasco era sumergir frascos de mPP en disolución D calentada a 50°C, enjuagar completamente la disolución de los frascos y dejarlos secar en primer lugar al aire durante 1 hora, y entonces en estufa a vacío fijada a 55°C durante 1 hora para completar el proceso de secado. Se sumergieron entonces conjuntos de frascos de mPP recubiertos con disolución D secados separadamente en las disoluciones A, B y C, en que cada disolución se calentó a 95°C antes de la inmersión. Una vez se sumergieron los frascos en las disoluciones A, B o C, se enjuagaron completamente las disoluciones y se dejaron secar al aire durante 1 hora, y entonces en estufa a vacío fijada a 55°C durante 12-20 horas. Se rellenaron entonces los frascos con aceites perfumantes Hawaiian Breeze y de mandarina para efectuar experimentos de pérdida de peso acondicionados a 50°C. Frascos de Barex® y mPP no recubierto llenados sirvieron como controles, y se compararon con los frascos de mPP recubiertos con Barex® de las disoluciones A, B y C.

Resultados experimentales de la pérdida de peso: Las Figuras 3 y 4 muestran los resultados de pérdida de peso (dos frascos de ensayo por condición) después de 45 días de frascos de mPP recubiertos con Barex® en comparación con

frascos de Barex® y mPP no recubiertos llenados con aceites perfumantes Hawaiian Breeze y de mandarina, respectivamente. Ambas Figuras 3 y 4 muestran que la aplicación de una capa de barrera tal como resina Barex® 210 puede reducir eficazmente las velocidades de permeación de los aceites perfumantes a través de las paredes del frasco de mPP bastante significativamente. Aumentar el grosor del recubrimiento de barrera mediante moldeo por inmersión de disoluciones de 3 a 7 a 10% redujo progresivamente la pérdida de peso, que se aproximaba a los valores de pérdida de peso de frascos hechos de resina Barex® 210 al 100%.

#### **Ejemplo 5- Resistencia química de polipropileno de metaloceno ante diversos aceites perfumantes mostrada por ensayos de pérdida de peso**

Se rellenaron frascos de mPP y Barex® no recubiertos con seis aceites perfumantes preparados por Takasago International Corporation y Quest International para realizar estudios de pérdida de peso con el tiempo a temperatura ambiente. La Tabla 4 muestra que no hay virtualmente pérdida de peso de estos aceites perfumantes durante un periodo de 6 meses, sino en lugar de ello una ganancia de peso debido a la migración de vapor de agua al frasco. Con respecto a la captación de agua, los frascos de mPP mejoraban el rendimiento de los frascos de Barex®.

**Tabla 4. Ensayo de pérdida/ganancia de peso de 6 meses de frascos de mPP frente a Barex™ sellados acondicionados a temperatura ambiente**

Perfume	mPP	Barex™
	TA	TA
	6 meses	6 meses
Hawaiian Breeze	(+) 0,006 g/0,024%	(+) 0,029 g/0,104%
Refreshing Spa	(+) 0,026 g/0,093%	(+) 0,136 g/0,482%
Vanilla Breeze	(+) 0,016 g/0,057%	(+) 0,265 g/0,934%
Rainshower	(+) 0,029 g/0,102%	(+) 0,104 g/0,367%
Apple Cinnamon	(+) 0,015 g/0,054%	(+) 0,209 g/0,738%
Clean Linen	(+) 0,032 g/0,114%	(+) 0,287 g/1,01%

Los frascos de mPP de la invención pueden estar tintados con un pigmento en diversas cantidades para proporcionar diversos matices de frascos tintados o pueden no tener pigmentos ni por lo tanto estar tintados.

La resina de mPP usada preferiblemente para preparar los frascos de los ejemplos es Total Polypropylene M3282MZ, fabricada por Total Petrochemicals USA, Inc. como se detalla anteriormente. M3282MZ tiene las siguientes propiedades: un índice de flujo de fusión de 2,3 g/10 min.; una densidad de 0,905 g/cm<sup>3</sup>, un punto de fusión de 153°C, una resistencia a la tracción de 33,8 MPa, un alargamiento de un 72% y un módulo de flexión de 1.490 MPa.

Los polipropilenos de metaloceno homopoliméricos pueden usarse preferiblemente en un intervalo de flujo de fusión de 0,5 a 50 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 30 g/10 min y lo más preferiblemente de 1 a 20 g/10 min, como se detalla anteriormente. Cuando la resistencia del frasco no se considera un parámetro crítico, pueden usarse polipropilenos de metaloceno copoliméricos que tienen los mismos intervalos de flujo de fusión que los proporcionados por polipropilenos de metaloceno homopoliméricos

Las Figuras 5 y 6 muestran una realización preferida de un frasco que puede estar hecho de resinas de mPP. El frasco tiene preferiblemente un cuerpo con un cuello. El cuerpo puede ser cualquier forma adecuada y preferiblemente se ajusta a la porción receptora de una unidad calentadora eléctrica que se usará para dispensar el aceite perfumante del frasco. Se inserta una mecha que tiene un manguito en el cuello del frasco como se muestra en las líneas de puntos de la Figura 5. Se describen ejemplos de unidades calentadoras eléctricas en que es útil un frasco de mPP de la invención en la patente de EE.UU. n° 5.647.053 titulada "Vapor Dispensing Device" y en la patente de EE.UU. n° 5.909.845 titulada "Wick-Based Liquid Emanation System With Child-Resistant Overcap". Se comercializa uno de dichos dispositivos de unidad calentadora con el nombre Glade® PlugIns® por S. C. Johnson & Son, Inc., Racine, Wis.

La Figura 7 muestra un frasco hecho de resina de mPP con un recubrimiento de barrera tanto en el interior como en el exterior del frasco. El recubrimiento de barrera puede aplicarse también solo al interior o al exterior del frasco como se detalla anteriormente. Los materiales de recubrimiento de barrera adecuados incluyen Barex®, poli(acrilonitrilo) (PAN), nailon 6, nailon 6-6, poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polietilenoftaleno (PEN), poli(tereftalato de etileno) (PET) o copoliésteres vendidos por Eastman designados como poli(tereftalato de etileno) glucolizado (PETG), poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno) glucolizado (PCTG) o pentaclorotioanisol (PCTA) o cualquier material que pueda servir como capa de recubrimiento eficaz para aceites perfumantes, o para reducir la migración de oxígeno, dióxido de carbono o vapor de agua.

La Figura 8 muestra un diagrama esquemático de un frasco de la invención en sección transversal que muestra el uso de una capa adhesiva entre el material de frasco y el material de recubrimiento de barrera como se detalla anteriormente. Con fines ejemplares, el frasco de la Figura 8 es de mPP, la capa adhesiva es el promotor de la adhesión 550-1 de Eastman™ y el recubrimiento de barrera es Barex® 210 o poliacrilonitrilo (PAN).

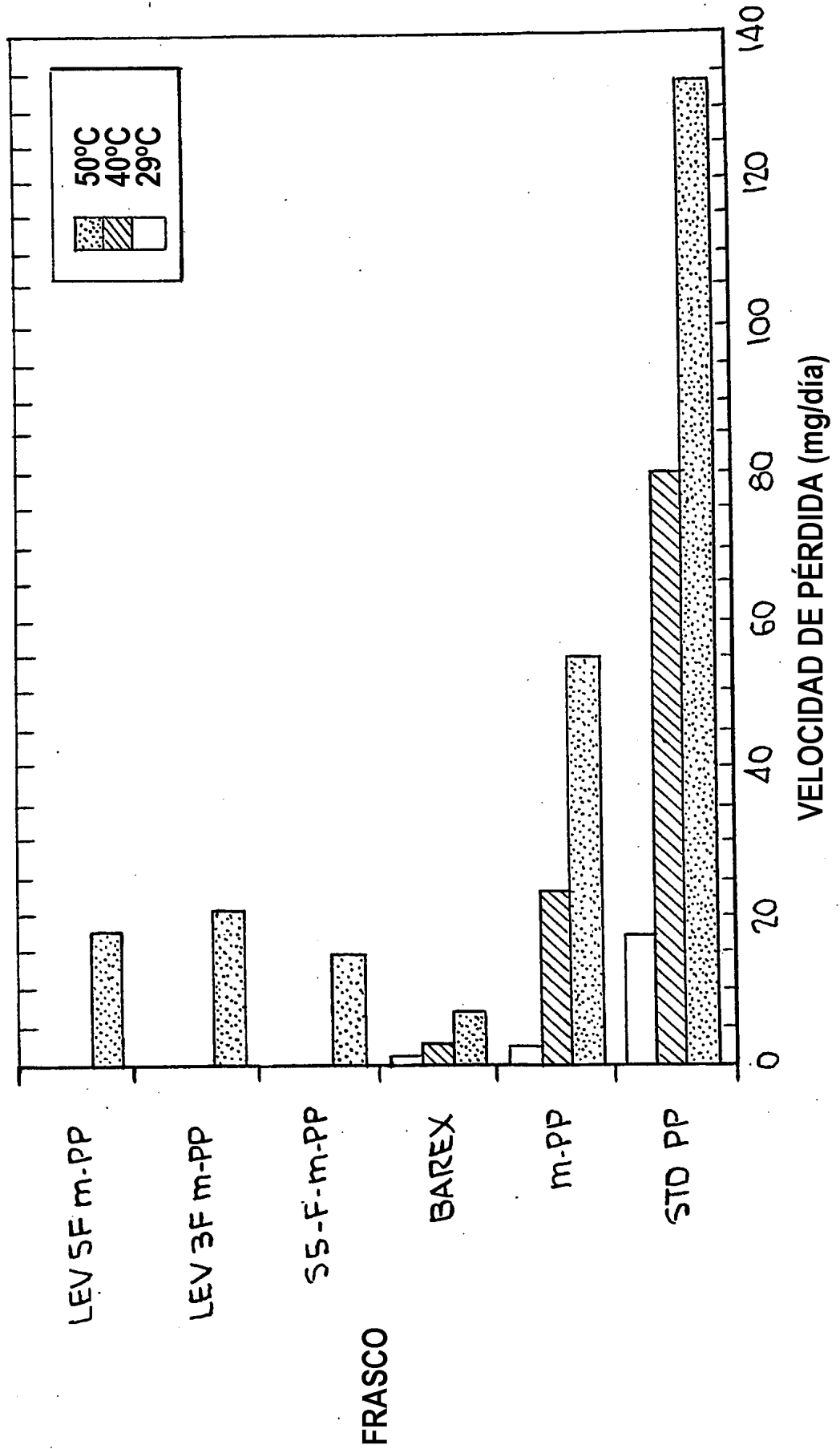
- 5 Aunque la presente invención se ha descrito con considerable detalle, un especialista en la materia apreciará que la presente invención puede practicarse en realizaciones distintas de las descritas, que se han presentado con fines de ilustración y no de limitación. Por lo tanto, el alcance de las reivindicaciones adjuntas no debería limitarse a la descripción de las realizaciones descritas en la presente memoria.



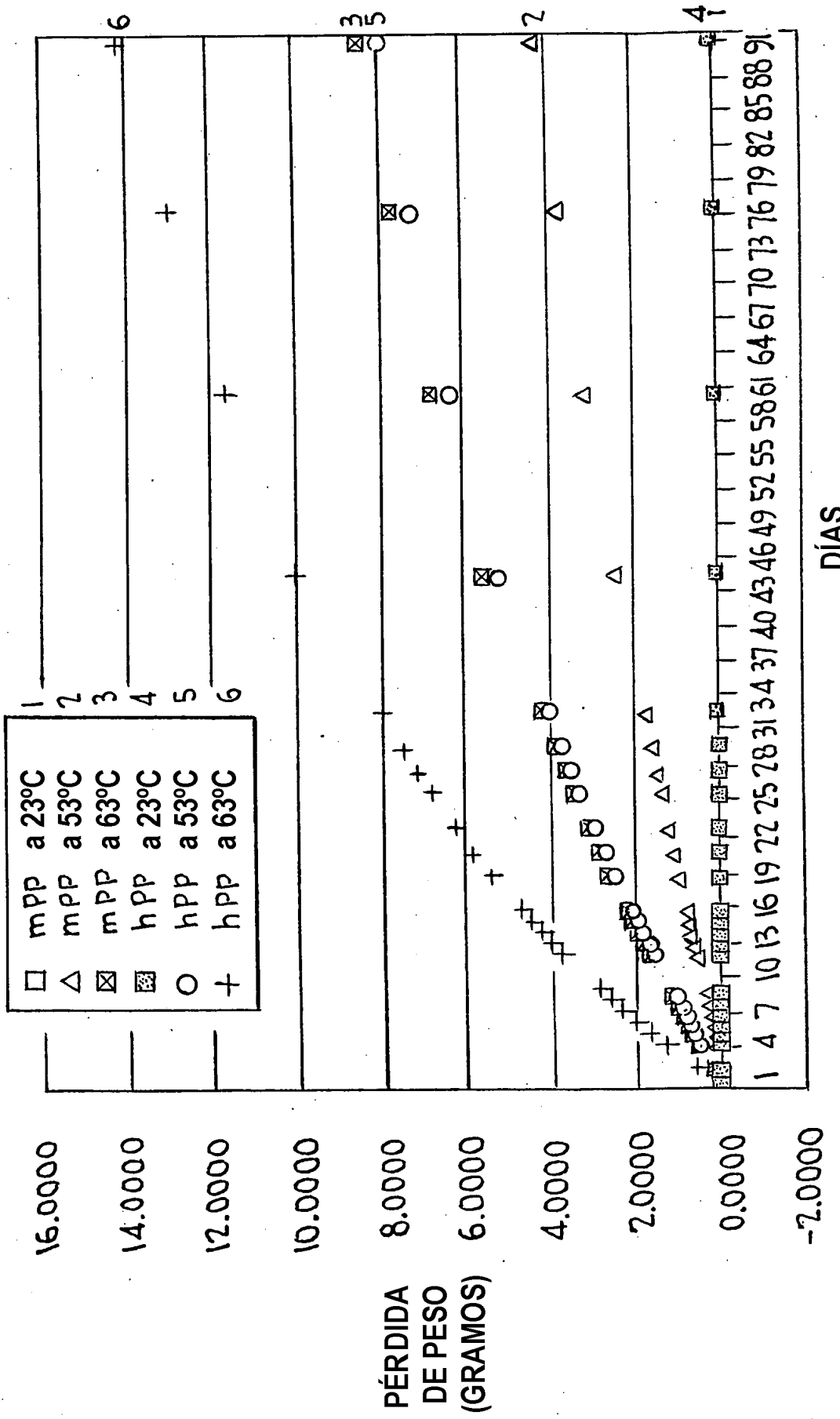
## REIVINDICACIONES

1. Un frasco para contener y dispensar una composición perfumante, en el que el frasco contiene aceites perfumantes y comprende un cuerpo compuesto por polipropileno de metaloceno, comprendiendo adicionalmente el frasco un recubrimiento de barrera sobre una superficie interior y/o una superficie exterior de dicho cuerpo, en el que dicho recubrimiento de barrera comprende al menos uno de copolímero de acrilonitrilo-acrilato de metilo injertado sobre caucho de nitrilo, poliacrilonitrilo, nailon 6, nailon 6-6, poli(cloruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo), polietilenaftaleno, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de etileno) glucolizado, poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno) glucolizado o pentaclorotioanisol.  
5
2. Un frasco según la reivindicación 1, que comprende además un cuello integrado con dicho cuerpo y un material de mecha colocado en dicho cuello, incluyendo dicho material de mecha una primera porción al menos parcialmente dispuesta dentro de dicho cuerpo y una segunda porción que se extiende fuera de dicho cuerpo.  
10
3. El frasco según la reivindicación 1, en el que dicho polipropileno de metaloceno tiene un flujo de fusión en el intervalo de 0,5 g/10 min a 50 g/10 min, preferiblemente de 0,5g/10 min a 40 g/10 min.
4. El frasco según la reivindicación 1, en el que dicho polipropileno de metaloceno tiene un flujo de fusión en el intervalo de 1 g/10 min a 20 g/10 min.  
15
5. El frasco según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente una capa adhesiva entre dicho recubrimiento de barrera y dicho cuerpo.
6. El frasco según la reivindicación 1, en el que dicho polipropileno de metaloceno está fluorado.
7. Uso de un frasco para contener y dispensar aceites perfumantes, en el que el frasco comprende un cuerpo compuesto por polipropileno de metaloceno, comprendiendo adicionalmente el frasco un recubrimiento de barrera sobre una superficie interior y/o una superficie exterior de dicho cuerpo, en el que dicho recubrimiento de barrera incluye al menos uno de copolímero de acrilonitrilo-acrilato de metilo injertado con caucho de nitrilo, poliacrilonitrilo, nailon 6, nailon 6-6, poli(cloruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo), polietilenaftaleno, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de etileno) glucolizado, poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno) glucolizado o pentaclorotioanisol.  
20

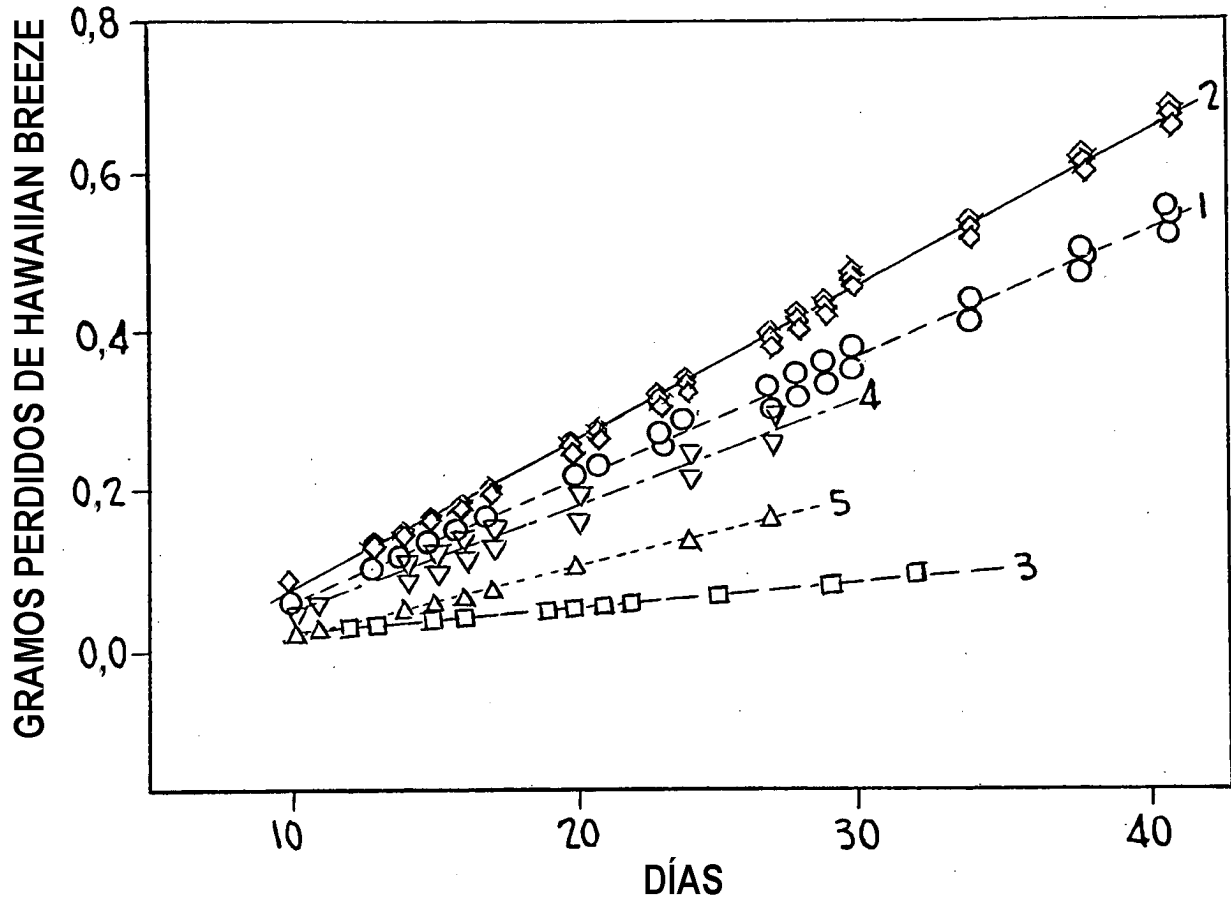
*FIG. 1*  
 EFECTO DEL PLÁSTICO DEL FRASCO SOBRE  
 LA VELOCIDAD DE PÉRDIDA DE MANDARINA



*FIG. 2*  
 PÉRDIDA DE PESO DE HAWAIIAN BREEZE EN  
 DIVERSOS FRASCOS DE PP



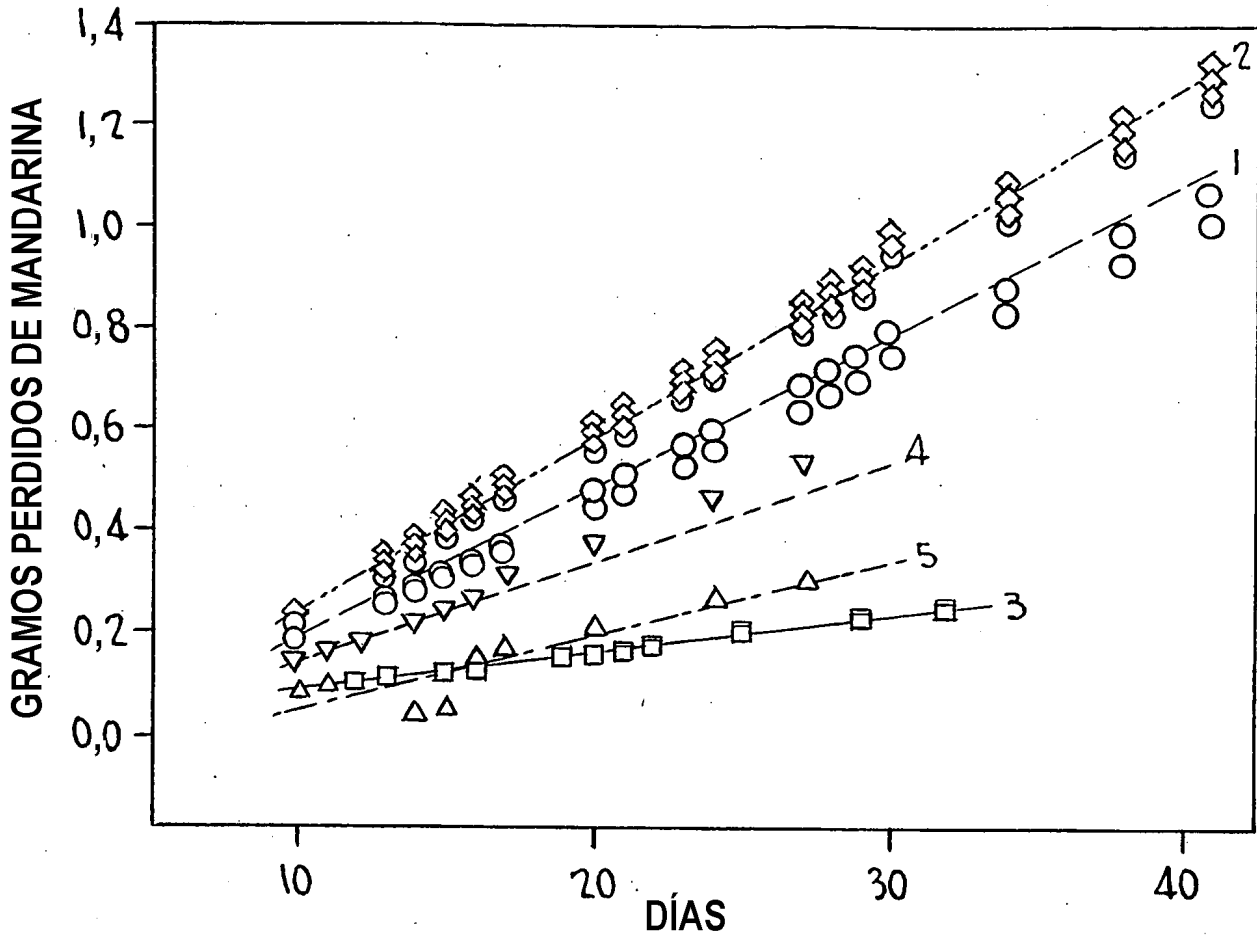
**FIG. 3:**  
**EFFECTO DEL ENVASE SOBRE LA PÉRDIDA DE PESO A 50°C**  
**DE PERFUME HAWAIIAN BREEZE**



1	○	RECUBRIMIENTO DE 3% DE BAREX
2	◇	PP NO RECUBIERTO
3	□	FRASCO DE BAREX
4	▽	RECUBRIMIENTO DE 7% DE BAREX
5	△	RECUBRIMIENTO DE BAREX
	----	REC. DE 3% DE BAREX 0,0157 g/día
	—	SIN RECUBRIMIENTO 0,0195 g/día
	----	BAREX 0,0029 g/día
	----	REC. DE BAREX AL 7% 0,0133 g/día
	----	REC. DE BAREX AL 0% 0,0086 g/día

FIG. 4

EFFECTO DEL ENVASE SOBRE LA PÉRDIDA DE PESO A 50°C DE MANDARINA



- 1 ○ DÍAS FRENTE A MAN BC
- 2 ◇ DÍAS FRENTE A MAN STD
- 3 □ DIAS FRENTE A MAN BAR
- 4 ▽ DIAS FRENTE A MAN 7% B
- 5 △ DIAS FRENTE A MAN 10%
- 10% DE BAREX 0,0151 g/día
- 7% DE BAREX 0,0194 g/día
- BAREX 0,0077 g/día
- 3% DE BAREX 0,0298 g/día
- SIN RECUBRIMIENTO 0,0346 g/día

FIG. 5

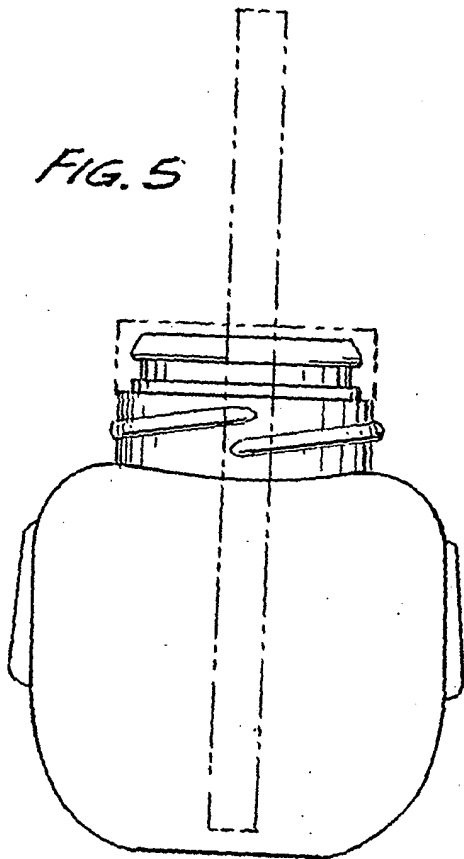


FIG. 6

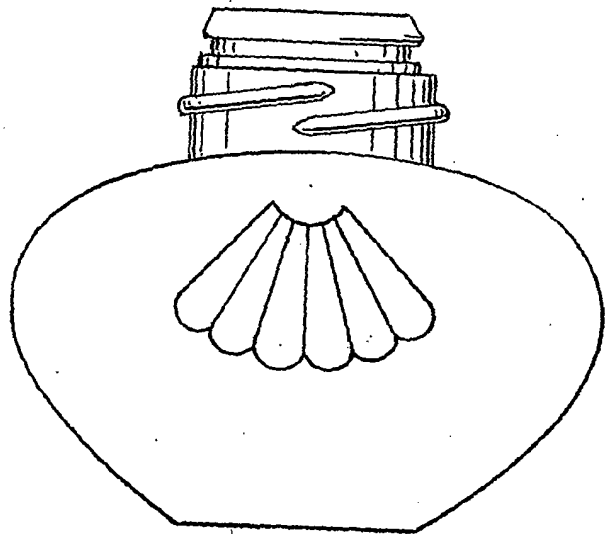


FIG. 7

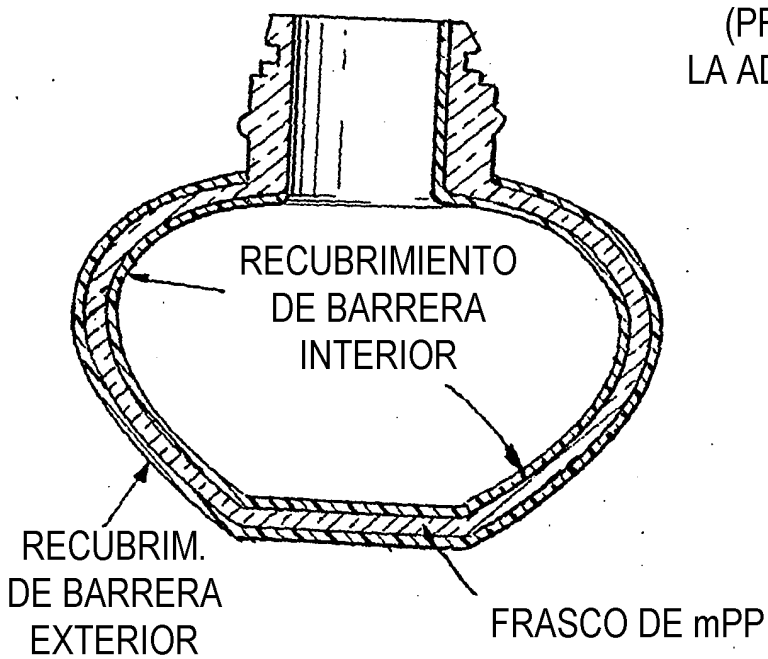


FIG. 8

CAPA DE ADHESIÓN (PROMOTOR DE LA ADHESIÓN 550--1)      RECUBRIM. DE BARRERA (BAREX 210 O PAN)

