

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 181**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/00** (2006.01)  
**B65D 41/00** (2006.01)  
**B65D 41/04** (2006.01)  
**B65D 51/00** (2006.01)  
**C08L 23/06** (2006.01)  
**C08L 23/08** (2006.01)  
**C08L 67/00** (2006.01)  
**C08L 67/04** (2006.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2014 PCT/EP2014/064103**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015 WO15000982**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2014 E 14735938 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2953996**

54 Título: **Composiciones de PE-PLA para capuchones y cierres**

30 Prioridad:

**02.07.2013 EP 13174744**

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

**03.03.2017**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(100.0%)  
Zone Industrielle C  
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**STANDAERT, ALAIN;  
LUIJKX, ROMAIN;  
RIBOUR, DAVID y  
PEREIRA, ANTONIO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 604 181 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**

Composiciones de PE-PLA para capuchones y cierres

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a capuchones y a cierres elaborados a partir de una mezcla de polietileno y ácido poliláctico, al procedimiento para la producción de dichos capuchones y cierres, así como a su uso. Los capuchones y los cierres de la invención pueden usarse, por ejemplo, como capuchones de rosca para precintar botellas que contienen bebidas carbonatadas o sin gas.

**El problema técnico y la técnica anterior**

10 El uso de materiales poliméricos para la elaboración de artículos moldeados tales como capuchones y cierres es conocido de forma general.

15 El polietileno se ha convertido en uno de los materiales de elección en el mercado de capuchones y cierres. Esto es debido a que el polietileno ofrece un buen equilibrio de propiedades mecánicas y puede ser procesado fácilmente, bien mediante un moldeo por inyección o bien mediante un moldeo por compresión. Los recientes esfuerzos para reducir el peso de los capuchones y los cierres de polietileno han dado lugar a que la industria utilice resinas de polietileno de alta densidad, que tienen una buena resistencia a la fracturación por estrés. Sin embargo, un inconveniente de dicha resina es su mal procesado, tal como una elevada presión de inyección, unas condiciones de inyección duras y una elevada temperatura de fusión necesaria para aumentar la fluidez de la resina para unos tiempos de los ciclos aceptables, dando lugar finalmente a un rendimiento reducido de la inyección y a unas malas propiedades organolépticas de los capuchones y los cierres producidos.

20 Por lo tanto, sigue habiendo una necesidad de producir capuchones y cierres que tengan un equilibrio mejorado de rigidez, resistencia a la ruptura por estrés medioambiental (ESCR), unas propiedades organolépticas y de procesado que puedan ser fácilmente producidos mediante un moldeo por inyección o un moldeo por compresión, o ambos.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un capuchón o un cierre que tenga una buena rigidez.

25 Es otro objeto de la presente invención proporcionar un capuchón o un cierre que tenga unas buenas propiedades de ESCR.

Es un objeto más de la presente invención proporcionar un capuchón o un cierre que se produzca fácilmente mediante un moldeo por inyección o un moldeo por compresión, o ambos.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un capuchón o un cierre que tenga unas propiedades organolépticas aceptables.

30 **Breve descripción de la invención**

Sorprendentemente, ahora se ha averiguado que los anteriores objetivos pueden conseguirse tanto individualmente como en cualquier combinación mediante un capuchón o un cierre que consiste en la composición de resina específica y bien definida según se define en la reivindicación 1

35 Por lo tanto, la presente invención proporciona un capuchón o un cierre elaborado a partir de una composición de resina que consiste en al menos un 50 % en peso de un polietileno, basado en el peso total de la composición de resina, que tiene una densidad de al menos 940 g/cm<sup>3</sup> y como mucho de 970 g/cm<sup>3</sup> cuando se mide según el procedimiento de la ASTM D-1505 a 23 °C, y entre un 2 y un 50 % en peso de ácido poliláctico basado en el peso total de la composición de resina.

40 Además, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción dedicho capuchón o cierre, consistiendo dicho procedimiento en las etapas de:

- (a) la mezcla de al menos un 50 % en peso de un polietileno, basado en el peso total de la mezcla, que tiene una densidad de al menos 0,940 g/cm<sup>3</sup> y como mucho de 0,970 g/cm<sup>3</sup>, y entre un 2 y un 50 % en peso de ácido poliláctico basado en el peso total de la mezcla,
- (b) la extrusión de la mezcla,
- 45 (c) el moldeo por inyección o el moldeo por compresión de la mezcla excluida en un capuchón o en un cierre.

**Descripción detallada de la invención**

Para los fines de la presente solicitud, las propiedades de los polímeros y de los capuchones y los cierres se determinan según se indica con detalle en los procedimientos de ensayo.

50 En los siguientes párrafos se definen con más detalle diferentes aspectos de la invención. Cada aspecto así definido puede combinarse con cualquier otro aspecto o aspectos salvo que claramente se indique lo contrario. En particular,

cualquier característica indicada como preferida o ventajosa puede combinarse con cualquier otra característica o características indicadas como preferidas o ventajosas.

5 A lo largo de esta memoria descriptiva, la referencia a "una realización" significa que una característica o una estructura en particular descrita en relación con la realización está incluida en al menos una realización de la presente invención. Por lo tanto, no todas las apariciones de la frase "en una realización" en diversos lugares a lo largo de esta memoria descriptiva se refieren necesariamente a la misma realización, pero podrían. Adicionalmente, las características o estructuras en particular pueden ser combinadas de cualquier forma adecuada, como será evidente para una persona experta en la materia, a partir de esta divulgación, en una o más realizaciones. Adicionalmente, aunque algunas de las realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunas, pero no otras, de las características incluidas en otras realizaciones, se entiende que las combinaciones de características de las diferentes realizaciones están en el ámbito de la invención, y forman diferentes realizaciones, como comprenderán los expertos en la materia.

### Polietileno

15 Para los fines de la presente solicitud, el término "polietileno" se usa para indicar un homopolímero de etileno, así como copolímeros de etileno. Si el polietileno es un copolímero, el comonomero puede ser cualquier  $\alpha$ -olefina, es decir, cualquier 1-alkileno que comprende desde 2 hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno y 1-hexeno. El copolímero puede ser un copolímero alternante, periódico, aleatorio y estadístico o en bloque. Preferiblemente, el polietileno usado en la invención es un homopolímero o un copolímero de etileno y buteno o hexeno.

20 El polietileno para su uso en la presente invención tiene una densidad de al menos  $0,940 \text{ g/cm}^3$ , preferentemente de al menos  $0,945 \text{ g/cm}^3$ , más preferentemente de al menos  $0,950 \text{ g/cm}^3$ , lo más preferentemente de al menos  $0,951 \text{ g/cm}^3$  y una densidad de como mucho  $0,970 \text{ g/cm}^3$ , preferentemente de como mucho  $0,965 \text{ g/cm}^3$ , más preferentemente de como mucho  $0,960 \text{ g/cm}^3$ , lo más preferentemente de como mucho  $0,954 \text{ g/cm}^3$ , cuando se mide siguiendo el procedimiento de la prueba estándar ASTM D-1505 a una temperatura de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ .

25 En una realización, el polietileno tiene una densidad de desde  $0,940$  hasta  $0,970 \text{ g/cm}^3$ , preferentemente de desde  $0,945$  hasta  $0,965 \text{ g/cm}^3$ , más preferentemente de desde  $0,950$  hasta  $0,960 \text{ g/cm}^3$ , lo más preferentemente de desde  $0,951$  hasta  $0,954 \text{ g/cm}^3$ .

30 Preferiblemente, el polietileno para su uso en la invención tiene un índice de fusión ( $Ml_2$ ), medido a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  bajo una carga de  $2,16 \text{ kg}$  según la ASTM D-1238 de desde  $0,5$  hasta  $50 \text{ g/10 min}$ , preferentemente de entre  $1$  y  $10 \text{ g/10 min}$ , más preferentemente de desde  $1,5$  hasta  $8 \text{ g/10 min}$ , lo más preferentemente de desde  $2$  hasta  $4 \text{ g/10 min}$ .

Preferiblemente, el polietileno para su uso en la invención tiene una distribución del peso molecular (DPM), que es la proporción entre el peso molecular medio en peso  $M_w$  y el peso molecular medio en número  $M_n$ , de al menos  $3,5$ , más preferentemente de al menos  $4$ , y una DPM como mucho de  $15$ , preferentemente como mucho de  $6$ , más preferentemente como mucho de  $5,5$ .

35 En una realización, el polietileno tiene una DPM de desde  $3,5$  hasta  $15$ , preferentemente de desde  $4$  hasta  $6$ .

El polietileno puede ser producido mediante el uso de cualquier catalizador conocido en la materia, tales como catalizadores de cromo, catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de metaloceno.

40 Preferiblemente, el polietileno se forma mediante el uso de un catalizador de metaloceno. Algunos catalizadores de metaloceno adecuados para la polimerización del etileno incluyen, a modo de ejemplo, dicloruro de etileno bis(tetrahidroindenil) zirconio, difluoruro de etileno bis(tetrahidroindenil) zirconio, dicloruro de etileno bis(indenil) zirconio, dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil) zirconio y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el metaloceno es dicloruro de etileno bis(tetrahidroindenil) zirconio o difluoruro de etileno bis(tetrahidroindenil) zirconio, más preferentemente el metaloceno es dicloruro de etileno bis(tetrahidroindenil) zirconio.

45 El polietileno puede ser monomodal o multimodal. Preferiblemente, el polietileno es multimodal, más preferentemente bimodal.

El polietileno puede producirse mediante un procedimiento en fase gaseosa, en suspensión o en solución, en uno o en varios reactores conectados entre sí en serie. Preferiblemente el polietileno se produce mediante un procedimiento de polimerización en suspensión en varios reactores de bucle doble, preferentemente en dos reactores de bucle doble.

50 La temperatura de polimerización varía desde  $20$  hasta  $125 \text{ }^\circ\text{C}$ , preferentemente desde  $55$  hasta  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ , más preferentemente desde  $60$  hasta  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  y lo más preferentemente desde  $65$  hasta  $98 \text{ }^\circ\text{C}$  y la presión varía desde  $0,1$  hasta  $10 \text{ MPa}$ , preferentemente desde  $1$  hasta  $6 \text{ MPa}$ , más preferentemente desde  $2$  hasta  $4,5 \text{ MPa}$ , durante un tiempo que varía desde  $10$  minutos hasta  $6$  horas, preferentemente desde  $1$  hasta  $3$  horas, lo más preferentemente desde  $1$  hasta  $2,5$  horas.

55

La resina de polietileno de la presente invención puede contener aditivos, en particular aditivos adecuados para el moldeo por inyección y por compresión, tales como, a modo de ejemplo, adyuvantes de procesado, agentes de liberación del molde, agentes deslizantes, antioxidantes primarios y secundarios, fotoestabilizantes, agentes anti-UV, capturadores de ácido, piroretardantes, agentes de relleno, nanocompuestos, lubricantes, aditivos antiestáticos, agentes de nucleación/clarificación, agentes antibacterianos, plastificantes, colorantes/pigmentos y mezclas de los mismos. Algunos ejemplos específicos de aditivos incluyen lubricantes y agentes de liberación del molde tales como estearato de calcio, estearato de cinc, antioxidantes tales como Irgafos 168™, Irganox 1010™ e Irganox 1076™, agentes deslizantes tales como erucamida o behenamida, fotoestabilizantes tales como tinuvin 622™ y tinuvin 326™, y agentes de nucleación tales como Milliken HPN20E™. Estos aditivos pueden ser incluidos en unas cantidades eficaces para impartir las propiedades deseadas.

Un resumen de los aditivos que pueden usarse en los artículos moldeados por inyección o por compresión de la presente invención puede encontrarse en *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5ª edición, 2001, Hanser Publishers.

### Ácido poliláctico

Según se usa en el presente documento, los términos "ácido poliláctico" o "polilactida" o "PLA" se usan de forma intercambiable y se refieren a polímeros de ácido poliláctico que contienen unidades repetitivas derivadas del ácido láctico. Algunos ejemplos de dichos grados de PLA son Synbra Technology BV PLLA 1010, NatureWorks® PLA el polímero 3251D, 6201D, 4042D o 4060D y Futerro® PLA.

El PLA adecuado para la mezcla puede ser preparado según cualquier procedimiento conocido en el estado de la técnica, tal como el procedimiento descrito en los documentos WO1998/002480, WO 2010/081887, FR2843390, US5053522, US 5053485 o US5117008.

El PLA puede ser preparado mediante una polimerización por apertura del anillo de materiales de partida que tienen las estructuras necesarias seleccionadas a partir de una lactida, que es un dímero cíclico de ácido láctico, de glicólido, que es un dímero cíclico de ácido glicólico, y de caprolactona, y similares. La lactida incluye L-lactida, que es un dímero cíclico de ácido L-láctico, la D-lactida, que es un dímero cíclico de ácido D-láctico, la meso-lactida, que es un dímero cíclico de ácido D-láctico y ácido L-láctico, y la DL-lactida, que es un racemato de D-lactida y L-lactida. Los polímeros de PLA usados en la invención pueden derivar del ácido D-láctico, del ácido L-láctico, o de una mezcla de los mismos. Puede usarse una mezcla de dos o más polímeros de PLA.

El PLA para su uso en la invención puede comprender el producto de la reacción de polimerización de una mezcla racémica de L-lactidas y D-lactidas, también conocido como poli-DL-lactida (PDLLA). El PLA para su uso en la presente mezcla puede comprender el producto de la reacción de polimerización principalmente de D-lactidas, también conocido como poli-D-lactida (PDLA). Preferiblemente, el PLA comprende el producto de la reacción de polimerización principalmente de L-lactidas (o L,L-lactidas), también conocido como poli-L-lactida (PLLA). Otros PLA adecuados pueden ser copolímeros de PLLA con algunas unidades de ácido D láctico. También pueden usarse estereocomplejos de PLLA-PDLA.

El ácido poliláctico para su uso puede ser PLA amorfo, PLA cristalino, o una mezcla de PLA cristalino y amorfo. Un PLA amorfo adecuado es, por ejemplo, Nature Works PLA4060D. Un PLA semicristalino adecuado es, por ejemplo, Nature Works PLA4042D.

En una realización, el ácido poliláctico puede mostrar una temperatura de fusión cristalina ( $T_c$ ) de desde al menos 140 °C, por ejemplo, de al menos 145 °C, por ejemplo, de al menos 150 °C, por ejemplo, de al menos 160 °C, como se determina según la ASTM D3418. En una realización, el ácido poliláctico puede mostrar una temperatura de fusión cristalina de como mucho 190 °C, por ejemplo, de como mucho 185 °C, por ejemplo, de como mucho 180 °C, por ejemplo, de como mucho 170 °C, como se determina según la ASTM D3418. En una realización, el ácido poliláctico puede mostrar una temperatura de fusión cristalina de desde 140 °C hasta 190 °C, por ejemplo, desde 145 °C hasta 185 °C, por ejemplo, desde 150 °C hasta 180 °C, por ejemplo, desde 160 °C hasta 170 °C, como se determina según la ASTM D3418.

En una realización, el ácido poliláctico puede mostrar una temperatura de transición vítrea de al menos 45 °C, por ejemplo, de al menos 50 °C, por ejemplo, de al menos 50 °C, por ejemplo, de al menos 55 °C, como se determina según la ASTM D3417. En una realización, el ácido poliláctico puede mostrar una temperatura de transición vítrea de como mucho 85 °C, por ejemplo, de como mucho 80 °C, por ejemplo, de como mucho 70 °C, por ejemplo, de como mucho 60 °C, como se determina según la ASTM D3417. En una realización, el ácido poliláctico puede mostrar una temperatura de transición vítrea de desde 45 °C hasta aproximadamente 85 °C, por ejemplo, desde 50 °C hasta 80 °C, por ejemplo, desde 50 °C hasta 70 °C, por ejemplo, desde 55 °C hasta 60 °C, como se determina según la ASTM D3417.

En algunas realizaciones, el ácido poliláctico puede tener un peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) que varía entre 30.000 y 500.000 g/mol, más preferentemente entre 50.000 y 400.000 g/mol, incluso más preferentemente entre 70.000 y 300.000 g/mol. El peso molecular medio en peso puede medirse mediante una cromatografía de penetración en gel en comparación con un patrón de poliestireno en cloroformo a 30 °C. En una realización, la

proporción entre el peso molecular medio en peso (Mw) y el peso molecular medio en número (Mn) es generalmente de desde 1,0 hasta 5,0,

#### **Mezcla del ácido poliláctico con polietileno**

5 La mezcla del ácido poliláctico con el polietileno puede llevarse a cabo según cualquier procedimiento de mezcla física y combinaciones de los mismos conocidos en la materia. Éste puede ser, por ejemplo, una mezcla en seco, una mezcla en húmedo o una mezcla en fundido. Las condiciones de mezcla dependen de la técnica de mezcla y del polietileno implicado. Dependiendo del procedimiento, el polietileno y el ácido poliláctico pueden estar en cualquier forma apropiada, por ejemplo, en esponja, en polvo, en granulado, en pella, en solución, en suspensión y/o en emulsión.

10 Si se emplea una mezcla en seco del polímero, las condiciones de la mezcla en seco pueden incluir unas temperaturas desde la temperatura ambiente hasta justo por debajo de la temperatura de fusión del polímero. Los componentes pueden mezclarse en seco antes de la etapa de mezcla en fundido, que puede tener lugar, por ejemplo, en un extrusor.

15 El procesado en fundido es rápido y simple y hace uso del equipo habitual de la industria de termoplásticos. Los componentes pueden ser mezclados en fundido en un procedimiento por lotes, tal como en una mezcladora Banbury, Haake o Brabender Internal, o en un procedimiento continuo, tal como en un extrusor, por ejemplo, un extrusor de tornillo único o doble. Durante la mezcla en fundido, la temperatura a la cual se combinan los polímeros en la mezcladora estará generalmente en el intervalo entre el mayor punto de fusión de los polímeros empleados y hasta aproximadamente 80 °C por encima de dicho punto de fusión, preferentemente entre dicho punto de fusión y hasta 30 °C por encima del mismo. El tiempo requerido para la mezcla en fundido puede variar ampliamente y depende del procedimiento de mezcla empleado. El tiempo necesario es el tiempo suficiente para mezclar concienzudamente los componentes. Generalmente, los polímeros individuales se mezclan durante un tiempo de desde 10 segundos hasta 10 minutos, preferentemente hasta 5 minutos, más preferentemente hasta 2 minutos.

25 Los componentes también pueden mezclarse en húmedo, mediante lo cual al menos uno de los componentes está en forma de solución o de suspensión. Si se emplean procedimientos de mezcla en solución, la temperatura de mezcla estará generalmente entre 25 °C y 50 °C por encima del punto de turbidez de la solución implicada. A continuación se elimina el disolvente o el diluyente mediante una evaporación, para dejar atrás una mezcla homogénea de ácido poliláctico y polietileno.

30 La composición de resina consiste en desde un 2 % hasta un 50 % en peso de ácido poliláctico basado en el peso total de la composición de resina, y desde un 50 % hasta un 98 % en peso de polietileno basado en el peso total de la composición de resina. Preferiblemente, la composición de resina comprende desde un 5 hasta un 30 % en peso de ácido poliláctico, más preferentemente desde un 10 hasta un 20 % en peso de ácido poliláctico. Preferiblemente la composición de resina comprende desde un 70 hasta un 95 % en peso de polietileno, preferentemente desde un 80 hasta un 90 % en peso.

35 La composición de resina consiste en polietileno y ácido poliláctico, es decir, desde un 2 hasta un 50 % en peso de ácido poliláctico basado en el peso total de la composición de resina, y desde un 50 hasta un 98 % en peso de polietileno basado en el peso total de la composición de resina, preferentemente desde un 5 hasta un 30 % en peso de ácido poliláctico y desde un 70 hasta un 95 % en peso de polietileno, más preferentemente desde un 10 hasta un 20 % en peso de ácido poliláctico y desde un 80 hasta un 90 % en peso de polietileno.

40 En cualquier caso, es necesario que los porcentajes en peso de los componentes de dicha composición de resina sumen 100.

La composición no requiere un compatibilizante para compatibilizar el polietileno y el ácido poliláctico, es decir, está exenta de dichos agentes de compatibilización.

45 Los capuchones y los cierres de la presente invención se preparan mediante un moldeo por inyección o un moldeo por compresión de la composición de resina como ya se ha definido aquí anteriormente. Preferiblemente, los capuchones y los cierres se preparan mediante un moldeo por inyección. En la presente invención puede usarse cualquier máquina de inyección conocida en la materia, tal como, por ejemplo, la ENGEL 125T. Puede usarse cualquier tipo de molde. Los capuchones y los cierres de la presente invención son particularmente adecuados para el cierre de botellas, en particular de botellas para bebidas carbonatadas o sin gas. Ventajosamente, la resina usada en la invención es particularmente adecuada para capuchones y cierres de una pieza, incluyendo capuchones de rosca.

55 El ciclo de moldeo por inyección puede dividirse en tres etapas: llenado, envasado-mantenimiento y enfriado. Durante el llenado, el polímero fundido es forzado hacia una cavidad vacía y fría; una vez que se ha llenado la cavidad; se empaqueta material adicional en el interior de la cavidad y se mantiene a una elevada presión con objeto de compensar el aumento en la densidad durante el enfriado. La fase de enfriado comienza cuando la puerta de la cavidad se cierra herméticamente por la solidificación del polímero; durante la etapa de enfriamiento tiene lugar un descenso adicional de la temperatura y una cristalización del polímero. Las temperaturas típicas para la etapa de

5 llenado son desde 160 hasta 280 °C, preferentemente de desde 180 hasta 260 °C. El moldeo por inyección, según se usa en el presente documento, se lleva a cabo mediante el uso de procedimientos y de equipos bien conocidos por la persona experta en la materia. Un resumen del moldeo por inyección y del moldeo por compresión se proporciona, por ejemplo, en Injection Moulding Handbook, D. V. Rosato et al., 3ª edición, 2000, Kluwer Academic Publishers.

Los moldes usados en la producción de los presentes capuchones y cierres pueden ser cualquiera de los moldes usados habitualmente en la producción de capuchones y cierres, tales como, por ejemplo, moldes multicavidad en los que se producen simultáneamente varios capuchones y cierres.

10 Los capuchones y los cierres de la presente solicitud no están especialmente limitados. Pueden incluir capuchones de rosca, capuchones y cierres con una bisagra del mismo material, capuchones y cierres satinados, capuchones y cierres transparentes.

15 Los capuchones y los cierres de la presente solicitud pueden usarse en varias aplicaciones de envasado, tales como, por ejemplo, envasado de alimentos, envasado de detergentes, envasado de productos cosméticos, envasado de pinturas o envasado de productos médicos. Algunos ejemplos en el envasado de alimentos son capuchones y cierres en tubos, botellas, tales como para jugos, agua o productos lácteos. Algunos ejemplos en el envasado de detergentes son capuchones y cierres para detergente en polvo, pastillas de jabón, limpiadores del hogar. Algunos ejemplos en el envasado de productos cosméticos son geles de ducha, champús, aceites, cremas, jabones líquidos. Algunos ejemplos en el envasado de productos médicos son envases para píldoras, soluciones, desinfectantes.

20 Por lo tanto, la presente solicitud también proporciona un envasado que comprende los capuchones y los cierres definidos anteriormente.

**Procedimientos de ensayo**

La densidad se determina según la ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C.

El índice de fundido (MI<sub>2</sub>) se determina según la ASTM D-1238 a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg.

25 La distribución del peso molecular (DPM) es la proporción entre el peso molecular medio en peso Mw y el peso molecular medio en número Mn, es decir, Mw/Mn. Los pesos moleculares se determinan mediante una cromatografía de penetración en gel (GPC) de las pellas de la resina.

La resistencia a la ruptura por estrés medioambiental (ESCR) se determina mediante el siguiente procedimiento:

30 Los capuchones que se van a ensayar se enroscan en preformas recientes de PET y se ponen en contacto con un tensioactivo en un entorno caliente. Se aplica una presión interna y se monitoriza. Un fallo se define como una caída en la presión que no puede ser compensada por el equipo. Las condiciones de ensayo estándar para los capuchones de bebidas carbonatadas son una concentración de tensioactivo del 10 % Igepal CO630, a una temperatura de 40 °C y a una presión de 6 bar.

35 Las propiedades organolépticas se analizaron según el siguiente ensayo de sabor: Se pusieron 5 g de pellas de la resina en 1 litro de agua durante 8 días a 55 °C. El agua resultante se diluyó en un agua de referencia al 0, al 33, al 50 y al 66 % en peso y fue probada por un grupo de personas experimentadas. Cuando se percibía una diferencia en el sabor en comparación con el agua de referencia, se proporcionaba una puntuación según la siguiente tabla, y se indica un valor medio de todo el grupo.

El material supera el ensayo si el valor es igual o inferior a 1,5.

40 Tabla 1

% de agua del ensayo	puntuación
100	0
66	0,5
50	1
33	2

**Ejemplos**

En los ejemplos se usaron las siguientes resinas:

45 El PE1 es un polietileno bimodal disponible comercialmente usado para los capuchones y los cierres producidos con un catalizador de metaloceno en dos reactores de bucle en suspensión conectados secuencialmente,

## ES 2 604 181 T3

caracterizado por una densidad de  $0,952 \text{ g/cm}^3$ , un índice de fusión de  $2 \text{ g/10 min}$  y una DPM de 4,5.

La PE2 es una resina de polietileno monomodal Ziegler-Natta disponible comercialmente usada para los capuchones y los cierres, caracterizada por una densidad de  $0,952 \text{ g/cm}^3$ , un índice de fusión de  $2 \text{ g/10 min}$  y una DPM de 5,9.

- 5 La PE3 es una resina de polietileno bimodal Ziegler-Natta caracterizada por una densidad de  $0,954 \text{ g/cm}^3$ , un índice de fusión de  $0,8 \text{ g/10 min}$  y una DPM de 10,0.

La PLA 4060D es una poli-L-lactida amorfa disponible comercialmente.

- 10 La PLA 4042D es una poli-L-lactida semicristalina de PE1 y PLA disponible comercialmente, ambos en forma de pellas, se extruyeron a una temperatura de  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  con una velocidad de tornillo de  $500 \text{ rpm}$  para producir cuatro mezclas diferentes. La composición de cada mezcla se proporciona en la Tabla 2. Las mezclas se prepararon sin la adición de un agente de compatibilización.

Tabla 2

	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3	Mezcla 4
PE1	90 %	95 %	98 %	95 %
PLA 4042D	10 %	5 %	2 %	
PLA 4060D				5 %

- 15 Cada mezcla fue moldeada por inyección con una máquina de inyección Netstal Synergy 1000 equipada con un molde de 4 cavidades. El diseño del capuchón era apropiado para bebidas sin alcohol carbonatadas y se ajusta a un cuello de PCO1810. La procesabilidad de la composición de resina y las propiedades de los capuchones obtenidos a partir de la misma se proporcionan en la Tabla 3.

Tabla 3

Procesado	PE1 (comparativa)	Mezcla 1 (invención)	Mezcla 2 (invención)	Mezcla 3 (invención)	Mezcla 4 (invención)	PE2 (comparativa)	PE3 (comparativa)
T de inyección (°C)	220	170	220	170	170	220	220
P de inyección (bar)	1.257	1.502	1.081	1.344	1.427	1.490	1.560
Duración del ciclo (s)	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,9	5,9
Peso del capuchón (g)	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
<b>Propiedades organolépticas</b>							
Ensayo de sabor	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	No	Sí
<b>Resistencia a la ruptura por estrés de los capuchones</b>							
F50 (horas)	33,2	21,6	58,3	65,9	35,8	32,6	25,6
					26,8	19,2	65

- 5 Se observa que el uso de la resina de PE/PLA en la presente invención permite la reducción de la presión de inyección en comparación con otras resinas procesadas en las mismas condiciones (es decir, en comparación con polietileno monomodal y bimodal puro catalizado con Ziegler-Natta y con polietileno bimodal catalizado con metaloceno). Esta reducción en la presión induce por sí misma un menor desgaste en el molde, extendiendo por lo tanto su tiempo de uso y/o reduciendo su frecuencia de mantenimiento.
- Los capuchones y los cierres según la presente invención también se caracterizan por una ESCR mejorada en comparación con un polietileno monomodal puro catalizado con Ziegler-Natta y con un polietileno bimodal catalizado con metaloceno con una densidad y un índice de fusión similares (véanse las mezclas 1 hasta 4 frente a los PE1 y PE2).
- 10 A un contenido dado de PLA en la mezcla, no se aprecia ningún efecto del tipo de PLA en la presión de inyección. El PE1 + un 5% en peso de PLA 4042D (PLA amorfo) o un 5% en peso de PLA 4060D (PLA semicristalino) da lugar a una presión de inyección similar, de aproximadamente 1.340 bar.
- 15 Las propiedades organolépticas ventajosas permiten que la resina de PE/PLA se use para la elaboración de capuchones y de cierres, en particular para el cierre de botellas, tales como botellas para bebidas carbonatadas y sin gas.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Capuchón o cierre elaborado a partir de una composición de resina que consiste en al menos un 50 % en peso de un polietileno basado en el peso total de la composición de resina que tiene una densidad de al menos  $0,940 \text{ g/cm}^3$  y como mucho de  $0,970 \text{ g/cm}^3$  cuando se mide según el procedimiento de la ASTM D-1505 a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , y entre un 2 y un 50 % en peso de ácido poliláctico basado en el peso total de la composición de resina.
2. Capuchón o cierre según la reivindicación 1 en el que el polietileno tiene un índice de fusión  $\text{MI}_2$  de desde  $1 \text{ g/10 min}$  hasta  $10 \text{ g/10 min}$  cuando se mide según el procedimiento de la ASTM D-1238 a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  bajo una carga de  $2,16 \text{ kg}$ .
- 10 3. Capuchón o cierre según la reivindicación 1 o 2, en el que el polietileno tiene una densidad de al menos  $0,945 \text{ g/cm}^3$  y como mucho de  $0,965 \text{ g/cm}^3$ .
4. Capuchón o cierre según la reivindicación 3, en el que el polietileno tiene una densidad de al menos  $0,950 \text{ g/cm}^3$  y como mucho de  $0,960 \text{ g/cm}^3$ .
- 15 5. Capuchón o cierre según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de resina consiste en al menos un 5 % en peso y como mucho un 30 % en peso de ácido poliláctico, basado en el peso total de dicha composición de resina.
6. Capuchón o cierre según la reivindicación 5 en el que la composición de resina consiste en al menos un 10 % en peso y como mucho un 20 % en peso de ácido poliláctico, basado en el peso total de dicha composición de resina.
7. Un capuchón o un cierre según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que es un capuchón de rosca.
8. Procedimiento de producción de un capuchón o de un cierre, consistiendo dicho procedimiento en las etapas de:
  - 20 (a) la mezcla de al menos un 50 % en peso de un polietileno, basado en el peso total de la mezcla, que tiene una densidad de al menos  $0,940 \text{ g/cm}^3$  y como mucho de  $0,970 \text{ g/cm}^3$ , y entre un 2 y un 50 % en peso de ácido poliláctico basado en el peso total de la mezcla,
  - (b) la extrusión de la mezcla,
  - (c) el moldeo por inyección o moldeo por compresión de la mezcla extruida para dar un capuchón o en un cierre.
- 25 9. Uso del capuchón o del cierre de las reivindicaciones 1 a 7 en la industria de alimentos o de bebidas
10. Uso del capuchón o del cierre según la reivindicación 9 para bebidas carbonatadas y sin gas.
11. Uso de una composición de resina según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de un capuchón o de un cierre mediante moldeo por inyección o moldeo por compresión.