

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 044**

51 Int. Cl.:

B65D 41/00 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.12.2009 PCT/EP2009/008766**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2011 WO11069520**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2009 E 09768504 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2509883**

54 Título: **Composiciones de estanqueidad con materiales depuradores de pequeño tamaño de partículas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.07.2017

73 Titular/es:

**ACTEGA DS GMBH (100.0%)
Straubinger Strasse 12
28219 Bremen, DE**

72 Inventor/es:

**COULTER, WILLIAM DAVID y
WITTENBERG, RÜDIGER**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

Observaciones:

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

ES 2 627 044 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 estanqueidad con materiales depuradores de pequeño tamaño de partículas

- 5 **[0001]** La invención se refiere a composiciones poliméricas libres de PVC para la fabricación de juntas de estanqueidad con contenido de depuradores para cierres giratorios, y en particular para tapones corona giratorios (“twist crowns”). Las bebidas y los comestibles sensibles al oxígeno tienen en todo el mundo gran importancia como marcas. En cabeza deben aquí mencionarse la cerveza, los zumos de frutas y los refrescos a base de té. Para poder conservar estos productos envasados durante el mayor espacio de tiempo posible sin que experimenten modificaciones con respecto al
- 10 sabor y a la composición, la industria del envasado ha desarrollado una serie de tecnologías. En las botellas tradicionales con cierre metálico se usan por ejemplo con preferencia tecnologías de barrera como las descritas en la EP-0503124 A1. Junto a ello se encuentra también la utilización de compuestos consumidores de oxígeno, como se describe en la EP-0328337 B1. Ambas tecnologías se usan para selladores de tapones corona, si bien hasta la fecha están limitadas al uso en los así llamados tapones corona tipo “pry-off”.
- 15 **[0002]** La US 5 060 818 A se ocupa de capas de estanqueidad para tapones corona giratorios y de su material de estanqueidad, que debe presentar una dureza Shore A de 30-90. Los ejemplos de composiciones contienen SEBS (SEBS = estireno-etileno-butileno-estireno), aceite blanco y polipropileno.
- 20 **[0003]** En el caso de las botellas de PET (PET = tereftalato de polietileno) y de plásticos similares, por el contrario, se trabaja con composiciones monocapa o multicapa que supuestamente incrementan la barrera al oxígeno del PET. Son en estos casos polímeros corrientes poliamidas especiales o bien también polímeros de alcohol vinílico de etileno (EVOH). Adicionalmente pueden también aquí incorporarse a una de las capas compuestos consumidores de oxígeno. Como alternativa con una barrera pasiva pueden aplicarse al interior de la botella recubrimientos extremadamente
- 25 delgados de carbono u óxidos de silicio. Los tapones corona giratorios (“twist crowns”) representan frente a los tapones corona normales una ventaja para el consumidor, puesto que los tapones corona giratorios pueden ser abiertos sin herramienta. Habitualmente estos tapones corona giratorios se fabrican en la industria con composiciones con contenido de PVC, puesto que tan sólo así puede asegurarse que serán satisfechas las estrictas exigencias con respecto a la estanqueidad por un lado y a las fuerzas de apertura por otro lado. La estanqueidad debe impedir la fuga del contenido envasado y la contaminación del contenido envasado. Sin embargo debe estar también garantizado que el envase pueda ser abierto mediante un
- 30 movimiento de giro del tapón corona giratorio ciertamente sin aplicar una fuerza excesiva, pero que dicho envase no se abra fortuitamente. Como exigencia adicional que debe satisfacer la junta hermética, debe estar garantizado que la apertura y el cierre puedan ser repetidos tantas veces como se desee, sin tener que admitir una pérdida de la estanqueidad y/o de las fuerzas de apertura.
- 35 **[0004]** Es ventajoso usar composiciones para juntas de estanqueidad de tapones corona giratorios que no contengan componentes de PVC, ya sea en forma de PVC en general, o bien en forma de PVC blando en particular. En la habitual incineración de la basura doméstica, a partir de los plásticos halogenados se producen gases con contenido de ácidos cuyo paso a la atmósfera es dañino. Además, ya unas pequeñas cantidades de PVC perturban el reciclaje de los materiales de los desechos de plástico. Además los elementos de estanqueidad blandos hechos a base de PVC exigen el uso de plastificantes, que son asimismo peligrosos por motivos sanitarios.
- 40 **[0005]** Hay por consiguiente necesidad de cierres de tapón corona giratorio que presenten una capa de estanqueidad de base polimérica y contengan un componente consumidor de oxígeno que sin embargo no esté basado en PVC.
- 45 **[0006]** Con todas estas características las juntas herméticas deben también satisfacer además las exigencias anteriormente mencionadas con respecto a la eventual migración de componentes químicos.
- 50 **[0007]** Es por consiguiente una esencial finalidad de la invención la de indicar una capa de estanqueidad que sea adecuada para la fabricación de cierres de tapón corona giratorio y permita dotar al cierre del recipiente de un elemento de estanqueidad de base polimérica que tenga un componente consumidor de oxígeno, no contenga PVC y además se ajuste a las prescripciones legales con respecto a la migración de componentes del envase y cumpla asimismo con las directrices relativas a un ensayo de detección de sabores ajenos.
- 55 La formulación según la invención permite la fabricación de tapones corona giratorios que por un lado satisfacen las exigencias relativas a la estanqueidad y las fuerzas de apertura y por otro lado contienen un componente consumidor de oxígeno, sin embargo estar hechos a base de PVC. Para alcanzar estas y otras finalidades una capa de estanqueidad según la invención para tapones corona giratorios está provista de las características que están definidas en la reivindicación 1. Están definidas en las reivindicaciones
- 60 dependientes configuraciones ventajosas.
- [0008]** Hemos descubierto sorprendentemente que determinadas composiciones con una adecuada dureza Shore-A y hechas a base de TPE (TPE = elastómero termoplástico), poliolefina y aceite blanco satisfacen particularmente bien las exigencias mencionadas.

- 5 **[0009]** Hemos descubierto además que sustancias tales como por ejemplo el ácido ascórbico y otros compuestos conocidos en el estado de la técnica son adecuados para poder ser usados como aditivo adecuado para lograr una barrera al oxígeno para tapones corona giratorios, y que la funcionalidad consumidora de oxígeno puede ser con ello optimizada. Además hemos descubierto que los sulfitos, pero ante todo los sulfitos metálicos, pero en particular el sulfito sódico, es adecuado como aditivo para lograr la anteriormente mencionada barrera al oxígeno para tapones corona giratorios.
- 10 **[0010]** Una composición para una junta de estanqueidad para tapón corona giratorio a la que se ha añadido sulfito como componente consumidor de oxígeno debe naturalmente cumplir también con las correspondientes normas p. ej. relativas a un ensayo de detección de sabores ajenos según la norma DIN 10950, como también se describe en la "Guía para Cierres" del Grupo de Trabajo de la Técnica del Envasado en el TWA (TWA = Comité Técnico-Económico) del VLB (VLB = Centro de Investigaciones y Enseñanza para las Fábricas de Cerveza) de Berlín (Berlín, marzo de 2009).
- 15 **[0011]** Hemos constatado que mediante el tamaño medio de partículas puede controlarse la funcionalidad del componente consumidor de oxígeno (en particular del sulfito). Por medio del incremento de la superficie interior que va acompañado del tamaño de partículas reducido, se ve también incrementada la disponibilidad de agente activo (como p. ej. sulfito sódico), puesto que el sulfato sódico que está presente tras la reacción en la parte exterior de la partícula depuradora representa una barrera a la difusión para el adicional oxígeno, y por consiguiente incrementa el efecto de barrera. Con ello pueden minimizarse las cantidades de aditivo necesarias. La actividad de las partículas depuradoras puede ser modificada por medio de diversos aditivos, como también se describe en la patente EP-1050556 B1.
- 20 **[0012]** Las composiciones poliméricas según la invención para las juntas de estanqueidad para tapones corona giratorios logran además la reducción de la entrada de oxígeno en comparación con un material de referencia exento de depuradores. La entrada de oxígeno al producto envasado fue determinada según el método del "oxígeno total del envase" ("total package oxygen") (tecnología Orbisphere). Para ello, en una caja de manipulación con guantes se envasa en botellas un simulador de cerveza (con respecto al valor pH y al contenido de CO₂) y el contenido de oxígeno total es medido de manera no destructiva. Incluso después de 150 días pueden alcanzarse entradas de menos de 0,4 ppm de oxígeno. En el caso de la cerveza, habitualmente se habla de una modificación del sabor debida al oxígeno a partir de concentraciones de 1 ppm. En comparación con el material de referencia exento de depuradores, puede así alcanzarse una disminución de la entrada de oxígeno en un factor de 3 como mínimo.
- 25 **[0013]** En los cierres de tapón corona giratorio que aquí se describen el elemento de estanqueidad está análogamente formado como capa aplicada a la superficie interior del cierre del recipiente, como también sucede en el caso de los tapones corona giratorios con contenido de PVC. La formulación según la invención permite la fabricación de selladores libres de PVC para tapones corona giratorios que están dotadas de al menos un componente consumidor de oxígeno.
- 30 **[0014]** La formulación según la invención permite además la fabricación de un sellador para tapones corona giratorios que puede ser esponjado mediante agentes esponjantes químicos o físicos.
- 35 **[0015]** En formulaciones según la invención la composición contiene entre un 2,0 y un 20% de copolímero, hecho a base de polipropileno (PP) y polietileno (PE), y preferiblemente el material contiene entre un 5% y un 15% de copolímero.
- 40 **[0016]** En formulaciones según la invención la composición contiene entre un 5% y un 25% de polietileno (polietileno de baja densidad, LDPE), y preferiblemente el material contiene entre un 10% y un 20% de LDPE. En otras formas de realización preferidas la composición contiene no más de un 10%, preferiblemente no más de un 7%, en particular no más de un 4% y con particular preferencia no más de un 1% de agentes deslizantes.
- 45 **[0017]** En formulaciones según la invención la composición contiene entre un 10% y un 40% de elastómeros termoplásticos basados en estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), y de manera particularmente preferida el material contiene entre un 20% y un 30% de TPE sobre la base del SEBS. Preferiblemente la composición contiene entre un 20% y un 45% de aceite blanco medicinal, y de manera particularmente preferida el material contiene entre un 30% y un 40% de aceite blanco medicinal.
- 50 **[0018]** En formulaciones según la invención la composición contiene entre un 10% y un 30% de polietileno (polietileno lineal de baja densidad, LLDPE), y preferiblemente el material contiene entre un 15% y un 25% de LLDPE. En formas de realización preferidas la composición contiene entre un 1% y un 10% de sulfito sódico, y preferiblemente el material contiene de un 4% a un 8% de sulfito sódico. En otras formas de realización preferidas la composición contiene entre un 20% y un 100% de al menos un copolímero en bloques, en donde el copolímero en bloques preferiblemente es un interpolímero de etileno con al menos una alfa-olefina de C₃-C₂₀ o un copolímero de etileno con una alfa-olefina de C₃-C₂₀ o bien un etileno con una alfa-olefina de C₃-C₂₀ dado el caso en combinación con otros monómeros insaturados.
- 55 **[0018]** En formulaciones según la invención la composición contiene entre un 10% y un 30% de polietileno (polietileno lineal de baja densidad, LLDPE), y preferiblemente el material contiene entre un 15% y un 25% de LLDPE. En formas de realización preferidas la composición contiene entre un 1% y un 10% de sulfito sódico, y preferiblemente el material contiene de un 4% a un 8% de sulfito sódico. En otras formas de realización preferidas la composición contiene entre un 20% y un 100% de al menos un copolímero en bloques, en donde el copolímero en bloques preferiblemente es un interpolímero de etileno con al menos una alfa-olefina de C₃-C₂₀ o un copolímero de etileno con una alfa-olefina de C₃-C₂₀ o bien un etileno con una alfa-olefina de C₃-C₂₀ dado el caso en combinación con otros monómeros insaturados.
- 60 **[0018]** En formulaciones según la invención la composición contiene entre un 10% y un 30% de polietileno (polietileno lineal de baja densidad, LLDPE), y preferiblemente el material contiene entre un 15% y un 25% de LLDPE. En formas de realización preferidas la composición contiene entre un 1% y un 10% de sulfito sódico, y preferiblemente el material contiene de un 4% a un 8% de sulfito sódico. En otras formas de realización preferidas la composición contiene entre un 20% y un 100% de al menos un copolímero en bloques, en donde el copolímero en bloques preferiblemente es un interpolímero de etileno con al menos una alfa-olefina de C₃-C₂₀ o un copolímero de etileno con una alfa-olefina de C₃-C₂₀ o bien un etileno con una alfa-olefina de C₃-C₂₀ dado el caso en combinación con otros monómeros insaturados.

Además se prefiere que el material de la capa de estanqueidad no contenga plastificantes.

Según la invención el material mencionado tiene una dureza Shore A de 50-90, preferiblemente de 60-80 y con especial preferencia de 65-76.

5 **[0019]** Según la invención las composiciones poliméricas presentan en la prueba de deformación por compresión análoga al método B de la ASTM D395-97 tras 22 horas de almacenamiento a 70°C y una compresión del 25% un resto de deformación por compresión (DVR) de entre un 30% y un 90%, preferiblemente de entre un 30% y un 60%, y de manera especialmente preferida de un 40% a un 50%.

10 Según la invención el tamaño medio de partículas del sulfito sódico está ajustado para que sea de menos de 20 µm, preferiblemente de menos de 12 µm y con especial preferencia de menos de 7 µm.

Según la invención el ajuste de la composición polimérica para las juntas de estanqueidad de tapones corona giratorios debe hacerse de forma tal que se alcancen bajos y uniformes valores de apertura situados dentro de la gama de valores que va desde los 0,78 Nm (6 lbf. pulg.) hasta 1,130 Nm (10 lbf. pulg.) con un valor diana de 0,0791 Nm (7 lbf. pulg.), según el Grupo de Trabajo de la Técnica del Envasado en el TWA del VLB de Berlín.

15 **[0020]** Las composiciones poliméricas según la invención para juntas de estanqueidad para tapones corona giratorios pueden presentar un aguante de presión de más de 8 bares, tras la pasteurización (determinado en el Secure Seal Tester de la firma Secure Pak).

20 Hay que señalar que los parámetros de las fuerzas de apertura, así como del mantenimiento de la presión y de la entrada de oxígeno, son dependientes de la anchura de la boca de la botella y del perfil de la junta de estanqueidad dado el caso previsto.

Opcionalmente pueden ser añadidos pigmentos a la formulación de la composición.

25 **[0021]** Se ha puesto de manifiesto que a la composición polimérica pueden serle añadidos otros aditivos tales como ceras y siliconas, para p. ej. mejorar el procesamiento y las propiedades de uso.

[0022] Un ejemplo de formulación comprende:

30	Copolímero de PE/PP	8%
	Polietileno LDPE	10%
	Amida de ácido erúcido:	0,5%
	Estabilizador:	0,1%
	Antioxidantes:	0,1%
	SEBS (porcentaje de estireno combinado 31%):	25%
	Aceite blanco:	34%
35	Sulfito sódico (anhidro):	6%
	Polietileno LLDPE:	16,3%

Ejemplos

40 **[0023]** La entrada de oxígeno fue determinada según el método del "oxígeno total" (tecnología Orbisphere). Para ello se envasa un simulador de cerveza (con respecto al valor pH y al contenido de CO₂) en botellas en una caja de manipulación con guantes y se mide de manera no destructiva el contenido de oxígeno total.

45 **[0024]** "Oxígeno Total en el Envase (ppm)" significa aquí la concentración total de oxígeno en el envase (botella).

[0025] "Pasteurizado" significa que el simulador de cerveza ha sido pasteurizado antes del cierre.

Prueba del oxígeno de botellas Twist-off Miller sin PVC de Actega (EE.UU.) con y sin pasteurización				
Días	A [ppm]	B [ppm]	C [ppm]	D [ppm]
6	0,097	0,051	0,086	0,051
26	0,220	0,098	0,215	0,132
53	0,247	0,158	0,265	0,141
94	0,614	0,253	0,689	0,306
146	1,130	0,309	1,231	0,298
181	1,244	0,218	1,493	0,325

A: Svelon TC VP 642394 blanco

B: Svelon TC VP 849189 T/A

C: Svelon TC VP 642394 blanco – pasteurizado

D: Svelon TC VP 849180 T/A – pasteurizado

El Svelon TC VP 642394 blanco no contiene sulfito sódico / el Svelon TC VP 849189 T/A contiene sulfito sódico, siendo por lo demás idéntica la composición en cuanto al material

En todos los experimentos se usó en cuanto a los materiales la misma cantidad de Svelon TC VP 642394 blanco/Svelon TC VP 849189 T/A

REIVINDICACIONES

- 5 1. Tapones corona giratorios con una capa de estanqueidad libre de PVC que comprende una composición polimérica que está equipada con al menos un compuesto consumidor de oxígeno, **caracterizados por el hecho de que** la dureza Shore A de la composición polimérica está situada entre 50 y 90 y la composición polimérica en el ensayo de deformación por compresión análogo al Método B de la ASTM D395-97 tras 22 horas de almacenamiento a 70°C y una compresión del 25% presenta un resto de deformación por compresión (DVR) de entre un 30% y un 90%, y está compuesta de forma tal que la composición comprende una combinación de 10 TPE, poliolefina y aceite blanco, en donde la composición contiene entre un 10% y un 40% de elastómeros termoplásticos basados en estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), así como de un 2% a un 20% de copolímero hecho a base de polipropileno (PP) y polietileno y de un 5% a un 25% de polietileno de baja densidad (LDPE) y de un 10% a un 30% de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).
- 15 2. Tapones corona giratorios según la reivindicación 1, **caracterizados por el hecho de que** la composición tiene una dureza Shore A de 60 – 80 y preferiblemente de 65 – 76.
- 20 3. Tapones corona giratorios según la reivindicación 1 o 2, **caracterizados por el hecho de que** la composición contiene sulfito sódico como compuesto consumidor de oxígeno con un tamaño medio de partículas de menos de 20 µm, preferiblemente con un tamaño medio de partículas de menos de 12 µm y con especial preferencia con un tamaño medio de partículas de menos de 7 µm.
- 25 4. Tapones corona giratorios según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados por el hecho de que** la composición presenta tras 22 horas de almacenamiento a 70°C y una compresión del 25% un resto de deformación por compresión de entre un 20% y un 80%, preferiblemente de un 30% a un 60% y con especial preferencia de un 40% a un 50%.
- 30 5. Tapones corona giratorios según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados por el hecho de que** la composición contiene de un 5% a un 15% de copolímero hecho a base de polipropileno (PP) y polietileno (PE).
- 35 6. Tapones corona giratorios según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados por el hecho de que** la composición contiene de un 10% a un 20% de LDPE.
7. Tapones corona giratorios según las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados por el hecho de que** la composición contiene no más de un 10%, preferiblemente no más de un 7%, en especial no más de un 4% y con especial preferencia no más de un 1% de agentes deslizantes.
- 40 8. Tapones corona giratorios según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados por el hecho de que** la composición contiene de un 20% a un 30% de TPE basado en SEBS (porcentaje de estireno combinado 31%).
- 45 9. Tapones corona giratorios según las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizados por el hecho de que** la composición contiene de un 20% a un 45% de aceite blanco medicinal, y preferiblemente entre un 30% y un 40% de aceite blanco medicinal.
- 50 10. Tapones corona giratorios según las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizados por el hecho de que** la composición contiene de un 15% a un 25% de LLDPE.
- 55 11. Tapones corona giratorios según la reivindicación 1, **caracterizados por el hecho de que** la composición contiene al menos un 20% de al menos un copolímero en bloques, en donde el copolímero en bloques preferiblemente es un interpolímero de etileno con al menos una alfa-olefina de C₃-C₂₀ o un copolímero de etileno con una alfa-olefina de C₃-C₂₀, dado el caso en combinación con otros monómeros insaturados.
12. Tapones corona giratorios según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizados por el hecho de que** la composición contiene aditivos tales como ceras y siliconas.
13. Tapones corona giratorios según las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizados por el hecho de que** la composición puede ser esponjada mediante agentes esponjantes químicos o físicos.