

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 354 383**

51 Int. Cl.:

B65D 41/04 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2007 E 07253139 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **30.09.2020 EP 2028122**

54 Título: **Artículo que comprende una composición de polipropileno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
21.06.2021

73 Titular/es:

**BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI**

72 Inventor/es:

**KONA, BALAKANTHARAO y
JAMDVEDT, SVEIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

DESCRIPCIÓN

Artículo que comprende una composición de polipropileno

5 La presente invención se refiere a tapas y cierres que comprenden una composición de polipropileno, a procesos para preparar las tapas y cierres y a la propia composición de polipropileno. Las tapas y cierres de la invención son particularmente adecuadas para uso en la industria de alimentos y bebidas debido a sus propiedades organolépticas atractivas y alta eficacia de cerrado.

10 Los polímeros de propileno tienen excelente resistencia térmica y química y, en la forma moldeada, tienen propiedades mecánicas deseables tales como rigidez y resistencia al impacto. Por tanto, los polímeros de propileno son una opción atractiva para la producción de tapas y cierres que se usan en un intervalo de aplicaciones que incluyen precintado de recipientes de alimentos y bebidas. En muchas de estas aplicaciones, la tapa o cierre está en contacto con el alimento o la bebida, experimenta esterilización y se transporta y almacena antes de usar.

15 Sin embargo, un problema inherente, asociado con tapas y cierres de polipropileno, es que la interacción con la luz y el oxígeno pueden producir degradación del polímero lo que conduce a pérdida de rendimiento mecánico, así como a la producción de potenciales compuestos lixiviables (esto es compuestos que pueden migrar fuera del polímero al alimento o la bebida). Esto es un conflicto particular en el uso de tapas y cierres de polipropileno en la industria de alimentos y bebidas en el que las sustancias lixiviables pueden afectar al sabor y al olor del producto dentro del recipiente. Las sustancias lixiviables que son aldehídos o cetonas son particularmente problemáticas a este respecto.

20 Para prevenir la degradación del polímero, es frecuente mezclar polipropileno con uno o más estabilizadores tales como un antioxidante (por ejemplo, un organofosfito o un compuesto fenólico con impedimento estérico) y/o un agente de barrido de ácido. Estos compuestos se diseñan para que experimenten transformación con oxígeno y/o luz con preferencia al polímero y prevengan así su degradación. Sin embargo, los estabilizadores, así como los productos que se producen durante su transformación, son compuestos orgánicos volátiles (COV) que pueden afectar también al sabor y al olor de los productos en contacto con el polímero.

25 Se encuentra exactamente el mismo problema con otros aditivos de polímero que se usan comúnmente para potenciar las propiedades del polímero. A menudo se requieren agentes antiestáticos para modificar las propiedades precisas de un polímero de propileno y hacerlas a la medida de la aplicación final exacta prevista. Por ejemplo, se requieren a menudo agentes antiestáticos para reducir la acumulación de electricidad estática durante el almacenamiento. Sin embargo, igual que los estabilizadores, los agentes de este tipo son COV, y pueden producir COV, que potencialmente inciden en el sabor y el olor de productos en contacto con el polímero.

30 Como siempre, la procesabilidad del polímero es también vital. Un polímero de propileno que tiene buenas propiedades mecánicas pero que no se puede moldear es de poco valor. Esto es particularmente importante en el caso de tapas y cierres que se tienen que producir con ciclos rápidos y alta productividad a fin de que el proceso sea económico. Como resultado el polipropileno a menudo es nucleado para mejorar su cristalización y por lo tanto las propiedades de procesamiento. Sin embargo, los agentes de nucleación son también una fuente adicional de COV que puede incidir en el sabor y/u olor del alimento y la bebida que se ponen en contacto con el polímero.

35 El químico de polímeros tiene que esforzarse por lo tanto para proporcionar tapas y cierres que tengan las propiedades mecánicas y de proceso requeridas, pero que sean también aceptables desde el punto de vista organoléptico, esto es que se minimicen los COV.

40 Otra característica crítica de las tapas y cierres es que deben tener una alta eficacia de cerrado. Esto garantiza que el producto, por ejemplo, líquido y/o gas, que está retenido por la tapa o cierre no se salga, e impide que entren contaminantes. Una alta eficacia de cerrado es particularmente importante para tapas y cierres diseñados para uso en recipientes para bebidas carbónicas en las que la presión interna de gas CO₂ puede ser bastante alta.

45 Por lo tanto, existe necesidad de tapas y cierres alternativos para uso en la industria de alimentos y bebidas que sean aceptables desde el punto de vista organoléptico (por ejemplo, que tengan COV bajos), que tengan las propiedades mecánicas y de proceso requeridas (por ejemplo, alta rigidez y resistencia al impacto) y que tengan también alta eficacia de cerrado. Se ha encontrado ahora sorprendentemente que se pueden preparar tapas y cierres que tienen estas ventajas por moldeo, particularmente moldeo por inyección o compresión, de una composición de polipropileno que comprende un copolímero aleatorio de propileno etileno multimodal que tiene un contenido en etileno de 3,3-7% en peso y un aditivo, tal como se reivindica en la reivindicación 1.

50 Vista de este modo, desde un aspecto la invención proporciona una tapa o cierre que comprende una composición de polipropileno, en la que dicha composición comprende:

- (i) un copolímero aleatorio de propileno etileno multimodal que tiene un contenido en etileno de 3,3-7% en peso, y
- (ii) un aditivo que se selecciona entre un agente antiestático, un antioxidante, un agente de barrido de ácido y un agente de nucleación no polimérico, en donde debe estar presente dicho agente de nucleación no polimérico.

Vista desde un aspecto adicional, la invención proporciona un proceso para fabricar una tapa o cierre que comprende moldeo, preferiblemente moldeo por inyección o compresión, de una composición de polipropileno, en el que dicha composición comprende:

- (i) un copolímero aleatorio de propileno etileno multimodal que tiene un contenido en etileno de 3,3-7% en peso, y
- 5 (ii) un aditivo que se selecciona entre un agente antiestático, un antioxidante, un agente de barrido de ácido y un agente de nucleación.

Vista desde un aspecto adicional más, la invención proporciona el uso de una composición de polipropileno según se ha definido anteriormente para la fabricación de una tapa o cierre por moldeo, preferiblemente por moldeo por inyección o compresión.

10 Mediante la expresión "tapa o cierre" se quiere dar a entender cualquier cubierta o precinto que cierra un recipiente. En la técnica, son bien conocidos diversos tipos de tapas y cierres diferentes, por ejemplo, tapas de rosca, tapas abatibles, tapas de bloqueo para uso en deportes y tapas para envases de boca ancha y todas están englobadas dentro del alcance de la presente invención. Tapas y cierres preferidas de la invención son las tapas de bloqueo para uso en deportes.

15 Según se usa en este documento la expresión "copolímero de propileno etileno" tiene la intención de englobar polímeros que comprenden unidades repetidas al menos de propileno y etileno. En copolímeros típicos al menos 1% en peso, preferiblemente al menos 2% en peso, más preferiblemente al menos 3% en peso, por ejemplo, al menos 5% en peso de unidades repetidas se derivan de cada uno de propileno y etileno.

20 Los copolímeros pueden comprender adicionalmente α -olefinas que tienen 4-10 átomos de carbono. Ejemplos de monómeros adecuados incluyen 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. Los copolímeros preferidos solamente se forman a partir de monómeros de propileno y etileno (esto es, se prefieren bipolímeros de propileno etileno).

25 El copolímero de propileno etileno presente en la composición de la invención es multimodal, en particular preferiblemente bimodal, preferiblemente con respecto al contenido de comonómero. Se puede conseguir la multimodalidad con respecto al contenido de comonómero mediante uso de un copolímero de propileno etileno que comprende un componente de copolímero de propileno y un componente de homopolímero de propileno. Como alternativa, pueden estar presentes dos componentes de copolímero de propileno con diferente contenido en comonómero. En este último caso, los diferentes componentes de copolímero garantizan que el copolímero de propileno etileno es multimodal. Por lo tanto, preferiblemente, cuando hay presentes dos componentes de copolímero de propileno, la naturaleza de los comonómeros usados en cada componente será diferente y/o la cantidad de comonómeros usados en cada componente será diferente, por ejemplo, que difieren al menos en 1% en moles, preferiblemente al menos 2% en moles, más preferiblemente al menos 3% en moles, todavía más preferiblemente al menos 5% en moles.

35 Tanto si el copolímero de propileno etileno multimodal (por ejemplo, bimodal) comprende un copolímero de propileno y un homopolímero de propileno como si comprende dos diferentes copolímeros de propileno, se prefiere que al menos 5% en peso, más preferiblemente al menos 10% en peso, todavía más preferiblemente al menos 20% en peso, por ejemplo, al menos 30% en peso del peso total de polipropileno se derive de cada polímero.

Un copolímero de propileno etileno particularmente preferido para uso en la invención comprende:

- (A) al menos 5% en peso de un primer componente que es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno (por ejemplo, copolímero de propileno etileno).
- 40 (B) al menos 5% en peso de un segundo componente que es un copolímero de propileno (por ejemplo, copolímero de propileno etileno).

45 El copolímero de propileno etileno comprende preferiblemente 10 a 90% en peso de polímero A, preferiblemente 30 a 70% en peso, más preferiblemente 40 a 60% en peso y lo más preferiblemente 45 a 55% en peso. El polipropileno también preferiblemente comprende 10 a 90% en peso de polímero B, preferiblemente 30 a 70% en peso, más preferiblemente 40 a 60% en peso y lo más preferiblemente 45 a 55% en peso.

Según se usa en este documento, el término "homopolímero" tiene la intención de englobar polímeros que consisten esencialmente en unidades repetidas que se derivan de un monómero único. Los homopolímeros pueden comprender, por ejemplo, al menos 99% en moles, preferiblemente al menos 99,5% en moles, más preferiblemente al menos 99,9% en moles de unidades repetidas que se derivan de un monómero único.

50 Según se usa en este documento, el término "copolímero" tiene la intención de englobar polímeros que comprenden unidades repetidas de dos o más monómeros. En copolímeros típicos, al menos 1% en moles, preferiblemente al menos 2% en moles, más preferiblemente al menos 3% en moles, por ejemplo, al menos 5% en moles de unidades repetidas se derivan de cada uno de al menos dos monómeros diferentes. La cantidad total de alguna α -olefina que se copolimerice con propileno puede ser hasta 50% en moles, más preferiblemente hasta 20% en moles, por

ejemplo, hasta 10% en moles.

El polímero A comprende preferiblemente hasta 5% en moles de comonomero, más preferiblemente hasta 4% en moles de comonomero. Cuando el polímero A es copolimérico, el comonomero es preferiblemente etileno.

5 La MFR₂ del polímero A puede estar en el intervalo 0,1 a 100 g/10 min, preferiblemente 1 a 60 g/10 min, preferiblemente 2 a 50 g/10 min, por ejemplo 5 a 30 g/10 min.

La isotacticidad del polímero A cuando es un homopolímero puede ser tan alta como 98% aunque preferiblemente será al menos 85%, por ejemplo, en el intervalo 90 a 95%.

El contenido en comonomero del polímero B puede estar en el intervalo 0,5 a 10% en moles, preferiblemente 2 a 7% en moles, y lo más preferiblemente 3 a 6% en moles. Un comonomero preferido es etileno.

10 Cuando ambos componentes A y B son copoliméricos, se prefiere que el polímero B tenga un alto contenido en comonomero. Como alternativa o adicionalmente, el polímero B puede comprender un comonomero diferente al copolímero A. El polipropileno presente en las composiciones de la invención puede ser por lo tanto un terpolímero.

15 Se apreciará que en ciertas circunstancias será imposible medir directamente las propiedades o del polímero A o del polímero B, por ejemplo, cuando un polímero se hace en segundo lugar en un proceso multi-etapa. Una persona experta en la técnica podrá inferir las propiedades de cada polímero a partir de las mediciones que tome sobre el primer componente que se forme y de las propiedades de conjunto de la composición de polímero.

El polímero B generalmente tiene una MFR₂ de valor similar a la del polímero A, por ejemplo, dentro de 5 g/10 min de la misma, preferiblemente dentro de 3 g/10 min de la misma.

20 El copolímero de propileno etileno multimodal usado en la presente invención es un copolímero aleatorio. Por copolímero aleatorio se quiere dar a entender en este documento que el comonomero (esto es etileno y cualquier otra α -olefina C₄₋₁₀ presente) se distribuye principalmente de modo aleatorio a lo largo de la cadena de polímero. Se puede usar cualquier catalizador de polimerización de olefinas conocido para fabricar polímeros de este tipo, por ejemplo, catalizador de metaloceno o de Ziegler Natta. Los copolímeros aleatorios preferidos son los que se fabrican usando catalizadores de Ziegler Natta.

25 El copolímero de propileno etileno comprende preferiblemente hasta 6,5% en peso de etileno, más preferiblemente 3,3 a 6,0% en peso de etileno, todavía más preferiblemente 3,5 a 5,5% en peso de etileno, por ejemplo 3,7 a 4,5% en peso de etileno.

30 El copolímero de propileno etileno tiene preferiblemente un caudal en estado fundido en el intervalo 0,1 a 100 g/10 min, preferiblemente 1 a 60 g/10 min, más preferiblemente 2 a 50 g/10 min, por ejemplo 5 a 30 g/10 min cuando se mide según ISO 1133 a 230°C y una carga de 2,16 kg.

35 El copolímero de propileno etileno que se usa en la presente invención es multimodal, por ejemplo, bimodal, preferiblemente con respecto a la distribución de peso molecular (MWD), esto es, su perfil de peso molecular no comprende un pico único sino que comprende la combinación de dos o más picos (los cuales pueden ser distinguibles o no) centrados alrededor de pesos moleculares medios diferentes como resultado del hecho de que el polímero comprende dos o más componentes producidos por separado. Preferiblemente, el copolímero comprende 10 a 90% de un componente de peso molecular más alto, preferiblemente 30 a 70% en peso, más preferiblemente 40 a 60% en peso y lo más preferiblemente 45 a 55% en peso. La composición también preferiblemente comprende 10 a 90% de un componente de peso molecular más bajo, preferiblemente 30 a 70% en peso, más preferiblemente 40 a 60% en peso y lo más preferiblemente 45 a 55% en peso.

40 Preferiblemente la MWD del copolímero de propileno etileno está en el intervalo 1,5 a 10, más preferiblemente 2 a 7, todavía más preferiblemente 3 a 5, por ejemplo, aproximadamente 2 a 4.

45 La fracción soluble en xileno del copolímero de propileno etileno puede oscilar de 0,1 a 20%, preferiblemente 1 a 15% en peso. Preferiblemente, la fracción soluble en xileno del polipropileno es menos de 10% en peso, más preferiblemente menos de 7% en peso. El punto de fusión del polímero puede oscilar de 130 a 180°C, preferiblemente alrededor de 140 a 160°C. Preferiblemente, el polímero es parcialmente cristalino, por ejemplo, que tiene una cristalinidad del orden de 20 a 50%, por ejemplo 25 a 40%.

50 La composición de polipropileno que se usa en la presente invención comprende preferiblemente un agente antiestático. Por la expresión "agente antiestático" se quiere dar a entender un agente que reduce la resistencia de la superficie del polipropileno. Los agentes de este tipo eliminan la acumulación de carga y la captación de polvo. Se pueden usar diferentes tipos de agentes antiestáticos en los reactores de polimerización para impedir que el polvo de polímero formado se adhiera a la pared del reactor.

El agente antiestático presente en las composiciones de la invención puede ser uno cualquiera que se pueda usar en general para polipropileno. Ejemplos específicos de los mismos incluyen agentes antiestáticos catiónicos (por ejemplo sales de aminas primarias, aminas terciarias y compuestos de amonio cuaternario), agentes antiestáticos

- aniónicos (por ejemplo aceites sulfatados, aceites de amida sulfatados, aceites de éster sulfatados, sales de éster sulfúrico de alcohol graso, sales de éster sulfúrico de alquilo, sales de ácido etilsulfónico de ácido graso, sales de ácido alquilsulfónico, sales de ácido alquilnaftaleno-sulfónico, sales de ácido alquilbenceno-sulfónico, y ésteres fosfóricos), agentes antiestáticos no iónicos (por ejemplo ésteres parciales de ácido graso de alcoholes polihidroxílicos, aductos de óxido de etileno de alcoholes grasos, aductos de óxido de etileno de aminas grasas o amidas de ácidos grasos, aductos de óxido de etileno de alquilfenoles, aductos de óxido de etileno de alquilnaftoles, polietilenglicol, y ésteres de ácidos grasos de alquildietanolaminas) y agentes antiestáticos anfóteros (por ejemplo derivados de ácido carboxílico y derivados de imidazolina). Se prefieren agentes antiestáticos no iónicos.
- Agentes antiestáticos particularmente preferidos son los ésteres de ácidos grasos. Ejemplos de ésteres de ácidos grasos particularmente preferidos son los estearatos orgánicos y lauratos orgánicos (por ejemplo, monolaurato de glicerol). Agentes antiestáticos especialmente preferidos son monoestearatos de glicerol (GMS). Ejemplos representativos de GMS son GMS 90, GMS 60 y GMS 40, que están todos comercialmente disponibles, por ejemplo, en Danisco. Se prefiere especialmente GMS 90.
- Se pueden añadir agentes antiestáticos a las composiciones para uso en la invención en una cantidad de aproximadamente 0,01 por ciento a aproximadamente 5 por ciento en peso sobre la base del peso de la composición total. Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones, se requiere menos de aproximadamente 1 por ciento en peso (sobre la base del peso de la composición total). En algunas aplicaciones, se pueden añadir los compuestos de este tipo en cantidades de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5% (sobre la base del peso de la composición total) para proporcionar características beneficiosas.
- La composición de polipropileno que se usa en la presente invención preferiblemente comprende un antioxidante. Mediante el término "antioxidante" se quiere dar a entender un agente que es capaz de inhibir reacciones de radicales en el polímero e impedir con ello procesos de degradación. Hay disponibles diferentes tipos que incluyen fenoles con impedimento estérico y organofosfitos.
- Preferiblemente la composición de polipropileno comprende un antioxidante que es un fenol con impedimento estérico. Ejemplos de compuestos adecuados incluyen vitamina E, isocianurato de 1,3,5-tris(3'5'-di-tercbutil-4'-hidroxibencilo), 2,6-di-tercbutil-4-metilfenol, tetraquis(3-(3',5'-di-tercbutil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritilo, 3-(3',5'-di-tercbutil-4-hidroxifenil)-propionato de octadecilo, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-tercbutil-4-hidroxifenil benceno) y glicoéster de ácido bis-(3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-tercbutilfenil)-butanoico. Un antioxidante particularmente preferido es tetraquis(3-(3',5'-di-tercbutil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritilo. Éste está comercialmente disponible, por ejemplo, en Ciba, bajo el nombre comercial Irganox 1010.
- Preferiblemente la composición de polipropileno comprende un antioxidante que es un organofosfito. Ejemplos de organofosfitos adecuados incluyen tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfato y bis(2,4-di-t-butilfenil)-pentaeritritil-di-fosfito. Un antioxidante particularmente preferido es tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfato. Éste está comercialmente disponible, por ejemplo, en Ciba, bajo el nombre comercial Irgafos 168. Otro antioxidante preferido es Doverphos S-9228, que está comercialmente disponible en Dover Chemical Corporation.
- Un antioxidante comercialmente disponible que se prefiere particularmente para uso en la práctica de la presente invención es Irganox B225. Comprende una mezcla de tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfato (Irgafos 168) y tetraquis(3-(3',5'-di-tercbutil-4-hidroxifenil)-propionato) de pentaeritritilo (Irganox 1010).
- Se puede añadir antioxidante a las composiciones para uso en la invención en una cantidad de aproximadamente 0,01 por ciento a aproximadamente 1 por ciento en peso sobre la base del peso de la composición total. Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones se requiere menos de aproximadamente 0,5 por ciento en peso (sobre la base del peso de la composición total). En algunas aplicaciones, se pueden añadir compuestos de este tipo en cantidades de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5% (sobre la base del peso de la composición total) para proporcionar características beneficiosas.
- La composición de polipropileno que se usa en la presente invención comprende preferiblemente un agente de nucleación no polimérico (por ejemplo, ácidos carboxílicos aromáticos o alifáticos, fosfatos aromáticos de metal, derivados de sorbitol y talco). Se usa especialmente un derivado de sorbitol.
- Agentes de nucleación no poliméricos adecuados incluyen compuestos de dibencilideno sorbitol (tales como dibencilideno sorbitol no sustituido (DBS), p-metilidibencilideno sorbitol (MDBS), 1,3-O-2,4-bis(3,4-dimetilbencilideno) sorbitol (DMDBS) disponible en Milliken con la marca registrada Millad 3988)), benzoato de sodio, talco, sales metálicas de ésteres fosfóricos cíclicos (tal como 2,2'-metilen-bis-(4,6-di-terc-butilfenil) fosfato de sodio (de Asahi Denka Kogyo K. K., conocido como NA-11), y fosfatos cíclicos de bisfenol (tal como NA-21, también disponible en Asahi Denka)), sales metálicas (tales como de calcio) de ácido hexahidroftálico, y el compuesto insaturado de biciclo[2.2.1]hepteno dicarboxilato de disodio, conocido como HPN-68 disponible en Milliken. Se prefieren derivados de dibencilideno sorbitol.
- Productos comercialmente disponibles preferidos para uso en la práctica de la presente invención incluyen Millad 3988 (3,4-dimetildibencilideno sorbitol) disponible en Milliken; NA-11), 2,2'-metilen-bis-(4,6-di-terc-butilfenil) fosfato de sodio, disponible en Asahi Denka Kogyo, y NA-21 (bis[2,2'-metilen-bis-(4,6-di-terc-butilfenil) fosfato de aluminio, de

Asahi Denka Kogyo. Se prefiere especialmente 3,4-dimetildibencilideno sorbitol, por ejemplo, Millad 3988.

5 Se pueden añadir agentes de nucleación no poliméricos a las composiciones para uso en la invención en una cantidad de aproximadamente 0,01 por ciento a aproximadamente 10 por ciento en peso sobre la base del peso de la composición total. Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones, se requiere menos de aproximadamente 3,0 por ciento en peso (sobre la base del peso de la composición total). En algunas aplicaciones, se pueden añadir compuestos de este tipo en cantidades desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 0,3% en peso (sobre la base del peso de la composición total) para proporcionar características beneficiosas.

10 La composición de polipropileno que se usa en la presente invención preferiblemente comprende un agente de barrido de ácido. Por agente de barrido de ácido se quiere dar a entender un compuesto que puede neutralizar restos ácidos que están presentes, o se forman, dentro del polímero. Se puede usar cualquier agente de barrido de ácido convencional, por ejemplo, un estearato metálico o una hidrotalcita sintética (SHT). Un ejemplo de SHT es DHT-4A. Agentes de barrido de ácido particularmente preferidos para uso en las composiciones de la invención son estearato de Zn o estearato de Ca, especialmente estearato de calcio. Agentes de barrido de ácido de este tipo están disponibles comercialmente por ejemplo en Faci. El estearato se puede mezclar con las partículas de polímero revestidas como polvo fino o se puede depositar sobre el polvo de polímero como parte de una mezcla de aditivos.

15 Se pueden añadir agentes de barrido de ácido a las composiciones para uso en la invención en una cantidad desde aproximadamente 0,01 por ciento hasta aproximadamente 5 por ciento en peso sobre la base del peso de la composición total. Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones, se requiere menos de aproximadamente 3,0 por ciento en peso (sobre la base del peso de la composición total). En algunas aplicaciones, se pueden añadir compuestos de este tipo en cantidades desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 0,3% en peso (sobre la base del peso de la composición total) para proporcionar características beneficiosas.

20 Composiciones de polipropileno preferidas para uso en la invención comprenden al menos dos agentes, más preferiblemente al menos tres agentes, que se seleccionan entre un agente antiestático, un antioxidante, un agente de nucleación y un agente de barrido de ácido. Composiciones de polipropileno especialmente preferidas comprenden un agente antiestático, un antioxidante, un agente de nucleación y un agente de barrido de ácido.

25 Composiciones de polipropileno particularmente preferidas comprenden un estearato orgánico (por ejemplo monoestearato de glicerol), un organofosfito (por ejemplo tris(2,4-di-t-butilfenil) fosfato), un fenol con impedimento estérico (por ejemplo tetraquis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritrito), un derivado de dibencilideno sorbitol (por ejemplo 3,4-dimetildibencilideno sorbitol) y un estearato metálico (por ejemplo estearato de calcio).

30 Además de los aditivos anteriormente mencionados, la composición de polipropileno de la invención puede comprender otros aditivos, por ejemplo, lubricantes, agentes antiempañado, colorantes, antimicrobianos, absorbentes de UV, clarificantes, plastificantes, retardadores de llama, estabilizadores a la luz, pigmentos, agentes espumantes, absorbente de IR, por ejemplo Sb y negro de carbono, etc. También puede estar presente una carga (por ejemplo, talco).

35 La cantidad total de aditivos presentes en la composición de polipropileno es preferiblemente 0,05 a 10%, más preferiblemente 0,1 a 5%, todavía más preferiblemente 0,3 a 1% en peso sobre la base del peso total de la composición.

40 El polipropileno presente en las composiciones de la invención se puede preparar mediante simple mezclado (por ejemplo, mezclado en estado fundido, preferiblemente mezclado por extrusión), mediante dos o más etapas de polimerización o mediante el uso de dos o más catalizadores de polimerización en una polimerización de una etapa. El mezclado se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un aparato de mezclado convencional (por ejemplo, una extrusora). Copolímeros aleatorios de propileno etileno que se pueden usar en esta invención están comercialmente disponibles en diversos proveedores, por ejemplo, Borealis GmbH.

45 Como alternativa, el propileno se puede producir en una polimerización multi-etapa usando el mismo catalizador, por ejemplo, un catalizador de metaloceno o preferiblemente un catalizador de Ziegler-Natta. En una polimerización multi-etapa preferida, a una polimerización en masa, por ejemplo, en un reactor con recirculación, sigue una polimerización en fase gaseosa en un reactor en fase gaseosa. Una polimerización en masa preferida es una polimerización en suspensión. Se pueden usar cocatalizadores, soportes/vehículos, donadores de electrones etc., convencionales.

50 Se describe un sistema de reactor con recirculación-reactor en fase gaseosa en los documentos EP-A-0887379 y WO92/12182, cuyos contenidos se incorporan por referencia al presente documento, y se comercializa por Borealis GmbH, Austria como sistema de reactor BORSTAR. El copolímero de propileno que se usa en la invención se forma así preferiblemente en un proceso en dos etapas que comprende una primera polimerización en masa (por ejemplo en suspensión) con recirculación a la que sigue polimerización en fase gaseosa en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta.

55 Con respecto al proceso en masa (por ejemplo, en suspensión)-fase gaseosa preferido que se ha mencionado

anteriormente, se puede proporcionar la siguiente información general con respecto a las condiciones de proceso.

5 En la fase en masa se usa preferiblemente una temperatura de 40°C a 110°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, en particular entre 80°C y 90°C. La presión en la fase en masa está preferiblemente en el intervalo de 2000 a 8000 kPa, preferiblemente 3000 a 6000 kPa, con la opción de añadir hidrógeno a fin de controlar el peso molecular que se puede obtener. El producto de reacción de la polimerización en masa, que se lleva a cabo preferiblemente en un reactor con recirculación, se transfiere a un reactor posterior en fase gaseosa, en el que la temperatura preferiblemente está dentro del intervalo de 50°C a 130°C, más preferiblemente 80°C a 100°C. La presión en el reactor en fase gaseosa está preferiblemente en el intervalo de 500 a 5000 kPa, más preferiblemente 1500 a 3500 kPa, otra vez con la opción de añadir hidrógeno a fin de controlar el peso molecular que se puede obtener. El tiempo de residencia puede variar en las zonas del reactor anteriormente identificadas. El tiempo de residencia en la reacción en masa, por ejemplo, en el reactor con recirculación, puede estar en el intervalo de 0,5 a 5 horas, por ejemplo 0,5 a 2 horas. El tiempo de residencia en el reactor en fase gaseosa puede ser de 1 a 8 horas.

10 Las propiedades del polipropileno producido con el proceso anteriormente resumido se pueden ajustar y controlar con las condiciones de proceso que conoce una persona experta, por ejemplo, mediante uno o más de los siguientes parámetros de proceso: temperatura, alimentación de hidrógeno, alimentación de etileno, alimentación de propileno, catalizador, tipo y cantidad de donador externo y el reparto entre dos o más componentes del polímero.

20 Preferiblemente, el primer polímero del polipropileno de la invención se produce en un reactor con recirculación que funciona continuamente en el que se polimerizan propileno y etileno en presencia de un catalizador de polimerización (por ejemplo, un catalizador de Ziegler-Natta) y un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno. El diluyente es típicamente un hidrocarburo alifático inerte, preferiblemente isobutano o propano.

El segundo polímero se puede formar a continuación en un reactor en fase gaseosa que usa el mismo catalizador. Se puede emplear prepolimerización como se sabe bien en la técnica. Se prefieren catalizadores de Ziegler-Natta. La naturaleza del catalizador de Ziegler-Natta preferido se describe en numerosas publicaciones previas, por ejemplo, el documento US 5234879.

25 Los aditivos presentes en las composiciones de polipropileno para uso en la invención se pueden introducir mediante técnicas convencionales, por ejemplo, mediante mezclado.

La composición de polipropileno de la presente invención es particularmente adecuada para fabricación de tapas y cierres por moldeo, especialmente moldeo por inyección o moldeo por compresión. Se prefiere particularmente moldeo por inyección.

30 En la preparación de tapas y cierres por moldeo, es importante que sus dimensiones sean exactamente las que se pretende. Esto es crítico porque, en caso contrario, no conectarán o no encajarán con el recipiente al que se diseña que ajusten. Una ventaja de las composiciones de polímero de la presente invención es que producen tapas y cierres que tienen alta eficacia de cerrado. Las tapas y cierres preferidos de la presente invención no dejan que escape gas en las condiciones que se exponen en los ejemplos que se describen a continuación.

35 Más aún, las tapas y cierres que resultan del moldeo tienen excelentes propiedades organolépticas. Se pueden conseguir valores de COV totales de menos de 6 ppb, más preferiblemente menos de 5 ppb, por ejemplo 0,5 a 5 ppb.

Además, las tapas y cierres de la invención tienen excelente transparencia. Se pueden obtener valores de turbidez (según se determinan por el procedimiento que se describe en los ejemplos) de menos de 40%, preferiblemente menos de 30%, más preferiblemente menos de 25%.

40 La invención se describirá ahora con referencia adicional a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Pruebas analíticas

Los valores que se expresan en la descripción /ejemplos se miden según las siguientes pruebas:

- El caudal en estado fundido (MFR₂) se midió según ISO 1133 a 230°C y una carga de 2,16 kg.
- 45 • La densidad se mide según ISO 1183.
- El contenido en comonomero se determinó de manera conocida basada en mediciones de FTIR calibrado con RMN ¹³C.
- El peso molecular medio ponderado Mw, y la distribución de peso molecular (MWD = Mw/Mn en que Mn es el peso molecular medio numérico) se miden por un procedimiento basado en ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters 150CV plus

50

Materiales

En los ejemplos se emplearon las siguientes composiciones de polipropileno:

	Copolímero aleatorio PP		Aditivos (ppm en peso)			
	C ₂ (% en peso)	MFR ₂ (g/10 min)	GMS 90	Antioxi-dante	Estearato de Ca (AS 110)	Agente de nucleación
1#	3,0	13	600	Irganox B225 (1000)	1000	Millad 3988 (1700)
2	3,7	13	600	Irganox B225 (1000)	1000	Millad 3988 (1700)
3	3,7	13	600	Vitamina E (100) + Doverphos S-9228(500)	400	ADK-STAB NA21(1700)

ejemplo comparativo

Producción de Composiciones de Polipropileno

5 Composición 1 (Comparativa)

El copolímero de PP aleatorio unimodal presente en esta composición está disponible comercialmente, por ejemplo de Borealis AG. Los aditivos se mezclaron con el copolímero de manera convencional usando una extrusora.

Composiciones 2 y 3

10 Estas dos composiciones comprenden el mismo copolímero de PP aleatorio bimodal pero diferente mezcla de aditivos.

El copolímero de PP aleatorio bimodal se prepara según el proceso que se describe en EP0887379 usando las condiciones que se muestran en la tabla a continuación. El catalizador que se usa se fabrica según el ejemplo 8 del documento WO2004/029112, pero usando cloruro de dietilaluminio (DEAC) en lugar de trietilaluminio (TEA).

	2 y 3
A1/D (mol/mol)	10/10
Reparto % Recirculación/GPR	53/47
<u>Recirculación</u>	
Temperatura (°C)	70
MFR2 (g/10 min)	13
Contenido en etileno (% en peso)	2,9
<u>GPR</u>	
Temperatura (°C)	80

15 Los aditivos se mezclaron con el copolímero de manera convencional usando una extrusora.

Las propiedades de cada una de las composiciones finales se muestran en la siguiente Tabla.

	1#	2	3
Contenido en etileno (% en peso)	3,0	3,7	3,7
MFR2 (g/10 min)	13	13	13
XS (%)	5,5	6,5	6,5
T _m (°C)	145	145	145
T _c (°C)	120	117	117

Ejemplo 1 - Moldeo por inyección para formar tapas

20 Se moldearon tapas en una máquina de moldeo por inyección en condiciones convencionales conocidas por la persona experta en la técnica.

Se determinó la eficacia de cerrado de cada tapa. También se determinaron los COV totales, turbidez, vida en almacenamiento y comportamiento organoléptico de cada composición de polipropileno. Los resultados se muestran en la Tabla siguiente.

ES 2 354 383 T5

	1#	2	3
C2 (% en peso)	3,0	3,7	3,7
Turbidez (%)	22	19	19
COV total(ppb)	1	1	5
Vida en almacenamiento(hr)		500	<24
Propiedades organolépticas	No se detecta diferencia significativa	No se detecta diferencia significativa	No se detecta diferencia significativa
Eficacia de cerrado	Aceptable	Muy buena	Buena

REIVINDICACIONES

- 1.Una tapa o cierre que comprende una composición de polipropileno, en la que dicha composición comprende:
- (i) un copolímero aleatorio de propileno etileno multimodal que tiene un contenido en etileno de 3,3-7% en peso, y
- 5 (ii) un aditivo que se selecciona entre un agente antiestático, un antioxidante, un agente de barrido de ácido y un agente de nucleación no polimérico, en donde debe estar presente dicho agente de nucleación no polimérico.
- 2.Una tapa o cierre según se describe en la reivindicación 1, en la que dicho copolímero multimodal de propileno etileno comprende dos copolímeros de propileno diferentes.
- 3.Una tapa o cierre según se describe en cualquier reivindicación precedente, en la que el caudal en estado fundido de la composición es 5 a 30 g/10 min.
- 10 4.Una tapa o cierre según se describe en cualquier reivindicación precedente, en la que dicha composición comprende un agente antiestático.
- 5.Una tapa o cierre según se describe en cualquier reivindicación precedente, en la que dicha composición comprende un antioxidante.
- 15 6.Una tapa o cierre según se describe en cualquier reivindicación precedente, en la que dicha composición comprende un agente de barrido de ácido.
- 7.Una tapa o cierre según se describe en cualquier reivindicación precedente, en la que dicha composición comprende un agente antiestático, un antioxidante y un agente de barrido de ácido.
- 8.Una tapa o cierre según se describe en cualquier reivindicación precedente para uso en la industria de alimentación o bebidas.
- 20 9.Una tapa o cierre según se describe en cualquier reivindicación precedente que es una tapa de rosca.
- 10.Un procedimiento para fabricar una tapa o cierre que comprende moldeo, preferiblemente moldeo por inyección o compresión, de una composición de polipropileno, en el que dicha composición comprende:
- (i) un copolímero aleatorio de propileno etileno multimodal que tiene un contenido en etileno de 3,3-7% en peso, y
- 25 (ii) un aditivo que se selecciona entre un agente antiestático, un antioxidante, un agente de barrido de ácido y un agente de nucleación no polimérico, en donde debe estar presente dicho agente de nucleación no polimérico.
- 11.Uso de una composición de polipropileno según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para la fabricación de una tapa o cierre por moldeo, preferiblemente moldeo por inyección o compresión.