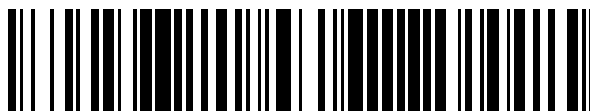


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 880 747**

51 Int. Cl.:

B29C 43/00 (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01)
B65D 43/16 (2006.01)
B65D 47/08 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
G01N 3/36 (2006.01)
G01M 5/00 (2006.01)
G01M 99/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2015** **PCT/IB2015/050664**
87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2015** **WO15132680**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2015** **E 15708595 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.06.2021** **EP 3113922**

54 Título: **Bisagra de polietileno reticulado por radiación**

30 Prioridad:

06.03.2014 CA 2844886

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.11.2021

73 Titular/es:

NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.
(100.0%)
Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH

72 Inventor/es:

RYCROFT, JASON;
ARNOULD, GILBERT;
BOTROS, MATTHEW y
MCGRORY, WILLIAM

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 880 747 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

Bisagra de polietileno reticulado por radiación

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a bisagras de polietileno reticulado por haces de electrones para tapas para envases dispensadores, tales como condimentos, especias, sopas, champús, aceites y píldoras. Dichas bisagras necesitan tener un ciclo de vida de al menos aproximadamente 300 aperturas y cierres antes del fallo (por ejemplo, roturas de la bisagra). En algunas realizaciones, la tapa se cierra a presión cuando se presiona suavemente hacia la posición cerrada y permanece abierta cuando se presiona hacia la posición completamente abierta. Estas tapas contienen una bisagra alrededor de la que la tapadera o tapa gira para abrir y cerrar. Estas tapas se denominan algunas veces tapas de cierre a presión. Algunas veces, el elemento de bisagra se denomina una "bisagra viva".

15 **Técnica anterior**

Hay una técnica extensa en este campo.

La patente de EE. UU. 4.047.495 concedida el 13 de septiembre de 1997 a O'Brian 13 de septiembre de 1997, cedida a Polytop Corporation, enseña una tapa a prueba de niños de "cierre a presión" para un envase. La patente enseña que la bisagra viva se moldea preferentemente por inyección a partir de polipropileno debido a las bien conocidas propiedades de las bisagras vivas de polipropileno. Se pueden usar otros polímeros de olefina, pero no son preferidos (col. 4, líneas 41-50). La patente no enseña ni sugiere que las otras poliolefinas pudieran ser modificadas por reticulación por radiación para proporcionar propiedades mejoradas.

La patente de Estados Unidos 4.638.916 concedida el 27 de enero de 1987 a Beck et al., cedida a Owens-Illinois, Inc., enseña una tapadera de bisagra de tipo cierre a presión. Se desvelan los elementos estructurales de la tapa, pero no hay divulgación sobre de qué material podría hacerse la tapa. Un experto en la técnica seleccionaría probablemente polipropileno como material preferido. Además, no se sugiere usar reticulación por radiación para mejorar las propiedades de la bisagra.

La patente de Estados Unidos 5.148.912 concedida el 22 de septiembre de 1992 a Nozawa et al., cedida a Yoshino Kogyosho Co., Ltd., enseña una tapa de cierre a presión ligeramente diferente en la que hay dos bisagras o tiras separadas. De nuevo, no hay divulgación sobre de qué material podría hacerse la tapa. Un experto en la técnica seleccionaría probablemente polipropileno como material preferido. Además, no se sugiere usar reticulación por radiación para mejorar las propiedades de la bisagra.

La patente de Estados Unidos 6.041.477 concedida el 28 de marzo de 2020 a Rentsch et al. también enseña los elementos estructurales para una tapa de cierre a presión que se diferencian del estado de la técnica. Aunque la patente contiene una advertencia sobre el esfuerzo residual en las tapas de cierre a presión que tiene efectos adversos sobre el material de plástico moldeado por inyección (col. 3, líneas 28 a 35), en ningún sitio en la memoria descriptiva hay una divulgación de materiales adecuados de los que hacer la bisagra. Además, no se sugiere usar reticulación por radiación para mejorar las propiedades de la bisagra.

La patente de EE. UU. 6.766.926 concedida el 27 de julio de 2004 a Elchert, cedida a Owens-Illinois Closure Inc., enseña el tipo de cierre más común visto hoy en día. Los elementos estructurales de la tapadera son claramente desvelados. Sin embargo, de nuevo, no se trata el material del que se podría hacer la tapadera. Además, no se sugiere usar reticulación por radiación para mejorar las propiedades de la bisagra.

El polietileno reticulado (PEX) es bien conocido. Algunas aplicaciones en las que se usa incluyen el recubrimiento de tubería y alambre y de cable. La patente de EE. UU. 8.192.813 concedida el 5 de junio de 2012 a Runyan et al., cedida a ExxonMobil Chemical Patents, Inc. y Zurn Pex, Inc., enseña modificadores que se pueden añadir al polietileno para mejorar las propiedades del polietileno reticulado. La presente invención no contempla el uso de aditivos para potenciar la reticulación, particularmente en vista del hecho de que muchas bisagras vivas se usan en envases dispensadores de alimentos. De forma interesante, la patente 813 ni enseña ni sugiere el uso de polietileno reticulado en cierres a presión o bisagras vivas.

El documento de patente US 2010/224646 A1 describe un envase autosecante con una bisagra viva que incluye un cuerpo de envase hecho de un sorbente unido a resina y al menos una característica de unión, y un cierre de envase que tiene una porción de cierre acoplable con el cuerpo de envase para cerrar el cuerpo y una característica de unión compatible con la característica de unión en el cuerpo de envase para fijar el cierre al cuerpo, y una bisagra viva que conecta la porción de cierre con la característica de cierre.

El documento de patente US 2006/199911 A1 describe una composición de polímero que comprende al menos un interpolímero de etileno/alfa-olefina y al menos otro polímero, junto con juntas, revestimiento de tapaderas de botellas y cierres que comprenden la composición.

La presente invención busca proporcionar una banda de polietileno reticulada por haces de electrones duradera para uso en una bisagra para envases.

5 Divulgación de la invención

- En su realización más amplia, la presente invención proporciona una o más bisagras flexibles de polietileno moldeado por compresión o por inyección reticulado por radiación de haz de electrones (irradiación), en donde el polietileno se selecciona de polietileno de alta presión, polietileno catalizado por Ziegler-Natta, polietileno catalizado por cromo y polietileno catalizado en sitio único, que comprenden dos o más bandas que tienen un espesor de 0,1 a 1 mm, preferentemente de 0,2 a 0,5 mm, que se han irradiado con desde 20 hasta 140 kGy (6-14 Mrads (MR)) de radiación de haz de electrones, uniendo una tapadera que comprende un reborde, una cubierta plana que tiene al menos una apertura a su través y un miembro de cierre plano cooperativo unido a la tapadera por una o más de dichas bisagras flexibles, en donde, al abrir o cerrar, el miembro de cierre plano gira en dichas bandas a través de una región de mayor tensión para abrirlo o cerrarlo "a presión", respectivamente;
- en donde el miembro de cierre plano comprende además un reborde continuo que se extiende hacia abajo; y en donde el número de ciclos de aperturas y cierres hasta la rotura en una flexión radial de $90^{\circ} \pm 20^{\circ}$ a una temperatura de 25 °C de la bisagra flexible es no menos de 280 ciclos.
- En una realización adicional, dicha una o más bandas tienen un aumento en el número de ciclos de apertura y cierre hasta la rotura en una flexión radial de $90^{\circ} \pm 20^{\circ}$ a una temperatura de 25 °C de no menos del 100 % con respecto al número de ciclos de apertura y cierre hasta la rotura en una flexión radial de $90^{\circ} \pm 20^{\circ}$ a una temperatura de 25 °C de una bisagra flexible del mismo polietileno y el mismo diseño que no se ha reticulado por irradiación.
- En otra realización, el número de ciclos de apertura y cierre hasta la rotura en una flexión radial de $90^{\circ} \pm 20^{\circ}$ a una temperatura de 25 °C es superior a 400, lo más preferentemente superior a 800 ciclos.
- En otra realización, dicha una o más bandas se han irradiado con al menos desde 30 hasta 100 kGy (3 hasta 10 MR) de radiación de haz de electrones.
- En otra realización, la tapadera es un paralelogramo.
- En otra realización, la tapadera es circular.
- En otra realización, el miembro de cierre plano comprende además un reborde continuo que se extiende hacia abajo.
- En otra realización, dos bandas conectan el reborde del miembro de cierre plano con el reborde de la tapadera.
- En otra realización, los bordes externos de dichas dos bandas delimitan un ángulo desde el centro de la cubierta plana de desde 20 hasta 75°.
- En otra realización, los bordes externos de dichas dos bandas delimitan un ángulo desde el centro de la cubierta plana de desde 50 hasta 75°.
- En otra realización, el paso a través de la cubierta plana comprende un pico que se extiende hacia arriba.
- En otra realización, el miembro de cierre plano comprende un tapón que se extiende hacia abajo sobre su superficie inferior que coopera con dicho pico para sellarlo.
- En otra realización se proporcionan elementos adicionales sobre el reborde de la tapadera para acoplar el reborde con el miembro de cierre plano cuando está cerrado.
- En otra realización, el polietileno comprende uno o más polímeros de etileno que comprenden desde el 100 % en peso hasta el 80 de etileno y desde el 0 hasta el 20 % en peso de uno o más monómeros de alfa-olefina C₄₋₈, dicho polietileno tiene una densidad desde 0,920 g/cm³ hasta 0,970 g/cm³, normalmente no inferior a 0,94 g/cm³.
- En otra realización, el polietileno sin reticular tiene un índice de fusión (MI) (ASTM D 1238 - 2,16 kg y 190 °C) desde 5 hasta 80, normalmente desde 5 hasta 55 g/10 min.
- En otra realización, las bisagras flexibles se moldean por inyección.
- En otra realización, dicho polietileno tiene un índice de fusión (MI) (ASTM D 1238 - 2,16 kg y 190 °C) desde 0,25 hasta 50, normalmente desde 0,5 hasta 30.
- En otra realización, las bisagras flexibles se moldean por compresión.

En otra realización, la presente invención proporciona un envase compresible que tiene una tapadera como antes.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista en planta desde arriba para mostrar un miembro de cierre de tapa de la primera realización preferida.

La Figura 2 es una vista en alzado lateral de la Figura 1.

La Figura 3 es un dibujo del probador automático usado en los ejemplos.

La Figura 4 es un gráfico de ciclo promedio hasta el fallo en función del tratamiento por radiación para los ejemplos.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

A excepción de en los ejemplos operativos o donde se indique de otra manera, todos los números o expresiones que se refieren a cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc., usados en la memoria de patente y las reivindicaciones se deben entender como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria de patente y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades que la presente invención desea obtener. Por lo menos, y no como un intento por limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe ser interpretado por lo menos en vista del número de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se informan con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene intrínsecamente ciertos errores que derivan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en él. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre e incluyendo el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10; es decir, teniendo un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o menor que 10. Debido a que los intervalos numéricos desvelados son continuos, incluyen cada valor entre los valores mínimo y el máximo. A menos que se indique explícitamente lo contrario, los diferentes intervalos numéricos especificados en esta solicitud son aproximaciones.

Todos los intervalos de composición aquí expresados están limitados en total y no superan el 100 % (porcentaje en volumen o porcentaje en peso) en la práctica. Donde pueden estar presentes múltiples componentes en una composición, la suma de las cantidades máximas de cada componente puede superar el 100 por cien, entendiéndose, y como los expertos en la técnica comprenden fácilmente, que las cantidades de los componentes realmente usados se ajustarán al máximo del 100 por cien.

Las bisagras de la presente invención se pueden usar en las tapaderas para envases para dispensar productos tales como condimentos, que incluyen: mostaza, salsa de pepinillos, aderezo para ensaladas, miel, jarabe de maíz, salsa barbacoa, yogur y similares; jabón; champú; aceites; limpiadores; cápsulas (fármacos); especias secas y similares.

En algunos casos, el contenido fluye a presión, tal como un líquido, una dispersión, una pasta o un gel, y el envase es un envase comprimible (por ejemplo, una botella o un tubo) de un polímero de olefina. Si las bisagras se usan en tapaderas que se van a usar con alimentos, hay que tener cuidado de usar solo aditivos aprobados para el contacto con alimentos (por ejemplo, la FDA). La mayoría de las personas han usado varios tipos de estos tipos de bisagras.

En el estado de la técnica, las bisagras son de polipropileno, ya que es capaz de soportar no menos de aproximadamente 1000 ciclos de apertura y cierre antes de romperse. Sin embargo, es probable que se trate de una bisagra demasiado complicada, ya que el contenido del envase se consume, en general, después de aproximadamente un ciclo de 200 aperturas y cierres. Las bandas o bisagras de polietilenos no reticulados no cumplen, en general, este requisito.

Las bisagras de la presente invención comprenden dos o más bandas o tiras de polietileno fino reticulado por radiación de haz de electrones que unen un miembro de cierre con una tapadera. Hay dos localizaciones fundamentales para que la bisagra se una a un cierre. El miembro de cierre se puede unir al reborde con una cubierta de tapadera opcional también unida al reborde, normalmente unida de forma continua, que tiene una abertura, en general en forma de un pico anular. El miembro de cierre tiene normalmente un tapón o pico que coopera para sellar el pico. Alternativamente, la bisagra se podría unir a la cubierta de la tapadera normalmente a lo largo de un diámetro o próximo a un diámetro y la abertura en la tapadera es normalmente una abertura de boca grande. En esta realización, el miembro de cierre se ajusta dentro de la abertura. Un ejemplo de este diseño es el diseño del envase para especias en el que la tapa es rectangular y la bisagra discurre entre dos lados paralelos de la tapa.

En algunas realizaciones, la tapadera solo comprende un reborde, una bisagra y una cubierta plana (por ejemplo, una tapa unida) tal como la desvelada en el documento de patente WO2010/10915 A2 publicado el 10 de septiembre de 2010 (corresponde a la solicitud de patente de Estados Unidos publicada 2010/224.646).

5 En algunas realizaciones, la tapadera tiene un diseño comparable al enseñado en la solicitud de patente de EE. UU. 2004/0118846, a Merolla cedida a Unilever, y ahora abandonada. La Figura 1 de la solicitud publicada muestra una tapa con una gran boca en la que la banda une el miembro de cierre plano con la cubierta plana (párrafo [0040]) preferentemente adyacente a un borde para la apertura o boca.

10 La bisagra también se puede usar en tapas a presión. En lugar de una disposición de eslabones y pasadores, cuando la tapadera superior gira más allá de un punto especificado, la bisagra pasa por una zona de alta tensión en la que las bisagras están sometidas a un esfuerzo máximo (alargamiento), a continuación la bisagra se "encaja" en la posición abierta con la bisagra formando una "V" invertida en una posición de menor esfuerzo. Al cerrarse, la tapadera pasa por una región de alto esfuerzo (alargamiento) y luego las bisagras vuelven a una posición de menor esfuerzo, normalmente plana y apoyándose en las ranuras en el reborde unido a la tapadera.

15 En la siguiente descripción, las palabras de dirección tales como "hacia arriba" y "hacia abajo" se emplean a modo de descripción y no de limitación con respecto a la orientación vertical del cierre y del envase, y las palabras de dirección tales como "axialmente" y "radialmente" se emplean a modo de descripción y no de limitación con respecto al eje central del envase o del faldón de cierre (rebordo), según corresponda.

20 Una realización fundamental de la invención se muestra en las Figuras 1 y 2 de la patente estadounidense caducada 5.148.912 concedida el 22 de septiembre de 1992 a favor de Nozawa, cedida a Yoshino Kogyosho Co., Ltd., Tokio Japón.

25 Toda la tapadera está hecha de polietileno. La tapadera, o solo las partes de las bisagras de la misma, se exponen a la radiación de haz de electrones después de su formación. La tapadera 1 tiene una pared lateral o rebordo circular que se extiende hacia abajo que coopera con la boca del envase dispensable. La tapadera 1 tiene una cubierta o pared horizontal que tiene un pico 2 en la región central de la tapadera. La tapa o miembro de cierre 3 tiene un tapón 4 montado en la parte inferior del miembro de cierre (cobertura, cubierta o placa superior) 5 de la tapadera, de modo que encaja (cierra) el pico 2. La tapa o miembro de cierre 3 tiene una pared lateral 6 que tiene una profundidad mayor que la altura del pico 2. Las bisagras 7 son tiras de polietileno que tienen un espesor desde 0,1 hasta 1, preferentemente desde 0,2 hasta 0,5 mm, que han sido sometidas a reticulación por radiación de haz de electrones. Las bisagras 7 son trapezoidales con paredes laterales paralelas y paredes finales inclinadas hacia dentro. Las paredes finales se unen a la tapadera 1 y a la tapa 3 en las ranuras 8 y 9 en pares de puntos de anclaje 10 y 11. La ranura tiene una forma tal que el borde inferior se inclina hacia adentro y hacia arriba. El borde interno de la bisagra 7 es más corto que el borde externo. Como resultado, hay un esfuerzo o tensión sobre la bisagra 7 cuando se abre y hay un punto de giro donde el esfuerzo sobre la bisagra cuando se abre se libera cuando la bisagra se abre a presión en una posición de menor esfuerzo en la que la superficie exterior de la bisagra forma una "V" invertida truncada.

40 Normalmente, los bordes externos de las bisagras 7 en el par de puntos de anclaje 10 delimitan un ángulo desde el centro de la cubierta plana desde 20 hasta 75°, preferentemente desde 50 hasta 75°, lo más preferentemente desde 60° hasta 75°.

45 Un diseño más reciente de una tapadera en la que las bisagras de la presente invención son adecuadas se muestra en las figuras de la patente de Estados Unidos 6.766.926 concedida el 27 de julio de 2004 a Elchert, cedida a Owens-Illinois Closure Inc., cuyo texto se incorpora en el presente documento por referencia. El diseño contiene elementos adicionales, tales como un labio en el rebordo, un borde de sellado que sobresale de la cubierta de la tapadera y varios medios de cierre adicionales, por ejemplo, crestas internas en el labio o en otro lugar.

50 En otras realizaciones de la invención puede haber una pared delgada y flexible de polietileno entre las bisagras como se enseña, por ejemplo, por la patente de EE. UU. 4.638.916 concedida el 27 de enero de 1987 a Beck et al., cedida a Owens-Illinois, Inc. cuyo texto se incorpora por la presente por referencia. Esto proporciona una construcción más sencilla. Además, cuando dicha pared se reticula por radiación, su dureza también mejora.

55 El polietileno útil en la presente invención puede ser cualquier polietileno o mezcla de polietileno adecuada para moldeado por inyección o por compresión.

60 El polietileno se selecciona del grupo que consiste en polietileno de alta presión, polietileno catalizador por Ziegler-Natta, polietileno catalizado por cromo, polietileno catalizado en sitio único y mezclas de los mismos.

65 El uno o más polietilenos comprenden desde el 100 % en peso hasta el 80 % en peso de etileno y desde el 0 hasta el 20 % en peso de uno o más monómeros de alfa-olefina C₄₋₈, dicho uno o más polietilenos tienen una densidad desde 0,920 g/cm³ hasta 0,970 g/cm³, normalmente no inferior a 0,94 g/cm³. En algunas realizaciones, el polietileno o la mezcla de polietileno comprenderá desde aproximadamente el 90 hasta aproximadamente el 99 % en peso,

preferentemente desde el 95 hasta el 98,5 % en peso de etileno y desde el 10 hasta el 1, preferentemente desde el 5 hasta el 1,5 % en peso de una o más alfa-olefinas C₄₋₈. Las alfa-olefinas adecuadas incluyen 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

- 5 Dependiendo del método usado para la formación de la tapa, el polietileno sin reticular puede tener un índice de fusión (MI) (ASTM D 1238 - 2,16 kg y 190 °C) desde aproximadamente 0,5 hasta 80 g/10 min.

10 El polietileno sin reticular o la mezcla de polietileno puede tener un índice de fusión (MI) (ASTM D 1238 - 2,16 kg y 190 °C) desde 5 hasta 80, normalmente desde 5 hasta 55 g/10 min. Estas resinas son adecuadas para moldeo por inyección de la bisagra y la tapadera.

15 En el moldeo por inyección, el polietileno o la mezcla de polietileno se alimenta normalmente a una prensa extrusora. El polietileno entra en una cámara de alimentación donde se mezcla por tornillos sin fin o tornillos y se calienta hasta su temperatura de fusión. A continuación, se alimenta a un tornillo que bombea el polímero fundido por el cilindro de la extrusora y en los bebederos (recorridos o canales) hacia los moldes para la pieza. Los moldes se enfrían y las piezas se sacan del molde. El índice de fusión es importante para el moldeo por inyección, ya que los materiales con un índice de fusión bajo son más difíciles de bombear o inyectar en el molde y esto requiere más energía (presión) y tiempo para llenar los moldes. En algunos casos, es deseable enfriar más rápidamente el molde en la región de la bisagra para mantener el polietileno en estado amorfo.

20 El polietileno sin reticular o la mezcla de polietileno puede tener un índice de fusión (MI) (ASTM D 1238 - 2,16 kg y 190 °C) desde 0,25 hasta 50, normalmente desde 0,5 hasta 30 g/10 min. Estas resinas son adecuadas para moldeo por compresión de la bisagra y la tapadera. En el moldeo por compresión se introduce una carga de resina seca en el molde en un estado parcialmente cerrado. El molde se calienta hasta la temperatura de sinterización de la resina, aproximadamente 120 °C. A continuación, el molde se cierra a presión a alta presión y el polietileno se sinteriza para formar la pieza. El molde se enfría, se abre y se expulsan las piezas.

25 Como algunos de los cierres de la presente invención se usan en combinación con dispensadores para alimentos, el polímero o la mezcla de polímero debe tener un bajo nivel de extraíbles en hexano inferior al 0,7 % en peso, preferentemente inferior al 0,6 % en peso, lo más preferentemente inferior al 0,55 % en peso, como se determina según ASTM D5227.

30 El polietileno se puede fabricar usando una o más plataformas convencionales, tales como la polimerización en fase gaseosa, en disolución y en suspensión. El catalizador puede ser uno o más catalizadores convencionales, incluyendo catalizadores de sitio único, catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores basados en cromo (por ejemplo, catalizadores de silicromato u óxido de cromo). Los catalizadores de sitio único son bien conocidos en la técnica e incluyen los metalocenos, el catalizador de geometría restringida y el catalizador de heteroligando voluminoso, por ejemplo, el catalizador que contiene un ligando de fosfinimina. El polietileno o la mezcla se puede producir en un reactor o en uno o más reactores en serie o en paralelo.

35 El contenido de comonomeros en el polímero o la mezcla de polímero se puede determinar por RMN ¹³C o espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) sola o en combinación con métodos de cromatografía de permeación en gel (GPC-FTIR). El contenido de comonomeros de una mezcla de polietilenos en el reactor se puede determinar mediante métodos de deconvolución matemática aplicados a una composición de polietileno bimodal.

40 La ramificación de la cadena corta en el polietileno es la ramificación debida a la presencia del comonomero de alfa-olefina en el copolímero de etileno y tendrá, por ejemplo, dos átomos de carbono para un comonomero de 1-buteno, cuatro átomos de carbono para un comonomero de 1-hexeno, o seis átomos de carbono para un comonomero de 1-octeno, etc. El número de ramificaciones de cadena corta en un copolímero de polietileno se puede medir por RMN ¹³C, o métodos de FTIR o GPC-FTIR. Alternativamente, el número de ramas de cadena corta en el segundo copolímero de etileno de una mezcla en el reactor se puede determinar mediante métodos de deconvolución matemática aplicados a uno o más de RMN ¹³C, o FTIR o GPC-FTIR para una composición de polietileno bimodal.

45 El polietileno o la mezcla puede tener una distribución de peso molecular bastante amplia (M_w/M_n) desde aproximadamente 4 hasta 15, preferiblemente inferior a aproximadamente 10.

50 El polietileno o la mezcla puede ser bi- o trimodal, como se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

55 En otra realización, el polímero puede comprender una mezcla que comprende:

- 60 (1) 30 a 60 % en peso de un primer copolímero de etileno con un índice de fusión, I₂, inferior a 4,0 g/10min; una distribución de peso molecular, M_w/M_n, inferior a 3; y una densidad de desde 0,925 hasta 0,950 g/cm³; y
65 (2) 70 a 40 % en peso de un segundo copolímero de etileno que tiene un índice de fusión I₂, de desde 10 hasta 100 g/10min; una distribución de peso molecular, M_w/M_n, de 3 a 8; y una densidad superior a la densidad de

dicho primer copolímero de etileno, pero inferior a 0,966 g/cm³. Preferentemente, la densidad de dicho segundo copolímero de etileno es inferior a 0,037 g/cm³ superior a la densidad de dicho primer copolímero de etileno; la relación (SCB1/SCB2) del número de ramas de cadena corta por cada mil átomos de carbono en dicho primer copolímero de etileno (SCB1) con respecto al número de ramas de cadena corta por cada mil átomos de carbono en dicho segundo copolímero de etileno (SCB2) es superior a 0,5.

En otra realización, la mezcla tiene una distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , de desde 4,0 hasta 10,0; una densidad de desde 0,910 hasta 0,970 g/cm³, preferentemente desde 0,940 hasta 0,957 g/cm³; un índice de fusión, I_2 , de desde 0,4 hasta 5,0 g/10 min; un contenido de comonómero de menos del 0,75 % en moles como se determina por RMN ¹³C; un M_z de menos de 400.000. Preferentemente, el polímero o la mezcla de polímeros antes de la irradiación tiene y una condición B de ESCR (10 % de IGEPAL) de al menos 8, preferentemente 10, más preferentemente 15 horas y en la reticulación la condición B de ESCR (10 % de IGEPAL) no debe ser inferior a aproximadamente 20 horas, preferentemente superior a aproximadamente 35 horas.

Las tapaderas de la presente invención se pueden fabricar por moldeo por compresión o por inyección, preferentemente por moldeo por inyección. La carga de polímero se alimenta en una extrusora, en la que se funde y se dosifica en uno o un grupo de moldes y se enfría y se ajusta a la pieza requerida. Dichas técnicas son bien conocidas por los expertos en la técnica. Para el moldeo por compresión, el polímero se dosifica y se alimenta en los moldes de compresión, donde el polímero se comprime y se calienta para fundirse en una pieza sólida.

La bisagra en la tapadera resultante se somete entonces a la radiación para provocar la reticulación de la bisagra. En la práctica, frecuentemente es más sencillo someter toda la tapadera a la radiación para reticular toda la tapadera. Los dispositivos para someter las piezas de plástico a la radiación son bien conocidos en la técnica. La reticulación se puede hacer en el lugar donde se fabrican las tapaderas o las tapaderas pueden ser enviadas a un tercero para su reticulación. Normalmente, la radiación será radiación de haz de electrones de alta energía, pero también hay otras fuentes, tales como los rayos X y posiblemente la radiación de radioisótopos.

Normalmente, la tapadera se someterá a una dosis de radiación de aproximadamente 20 a 140 KGy (K Gray) (2-14 Mrads), preferentemente desde 30 hasta 100 KGy (3-10 Mrads).

Después de la radiación, la bisagra debe ser capaz de soportar al menos 280, preferentemente más de 400, más preferentemente más de 800, deseablemente al menos 1000 ciclos de apertura y cierre antes de fallar. Este tipo de pruebas se ha hecho manualmente en el pasado. Los solicitantes desarrollaron una máquina para ensayar las tapaderas o simulaciones de la bisagra (por ejemplo, una barra que tiene un espesor de 5 a 7 milésimas de pulgada (0,125 mm a 0,175 mm)).

Es importante tener en cuenta que la radiación provoca la reticulación del polietileno, lo que en última instancia puede conducir a la fragilidad del polímero. Por lo tanto, hay que tener cuidado para evitar el exceso de reticulación indicado por la formación de gel. Normalmente, los niveles de gel en el polietileno irradiado no deben superar aproximadamente el 35 %, preferentemente menos de aproximadamente el 15 %. Con niveles de gel más altos, la bisagra se vuelve frágil y se rompe antes.

La presente invención se ilustrará por el siguiente ejemplo.

Se moldearon por inyección a partir de una serie de resinas de polietileno una serie de barras de ensayo que tenían un espesor desde 5 hasta 7 mm.

Se sometieron varias de las barras de ensayo a 0, 6, 10, 14 y 18 MR de radiación de haz de electrones.

A continuación, las barras de ensayo irradiadas y no irradiadas se sometieron a ciclos de flexión con un radio de 90°± 20° en el probador de bisagras automatizado de la Figura 3.

La Figura 3 es un dibujo de un dispositivo (100) para la determinación de la duración de la flexión de una tapadera o de una región adelgazada o plegada en una pieza de polietileno moldeado que comprende en disposición cooperativa:

- a) una placa (101) que comprende un borde trasero (102 no mostrado), dos lados paralelos (103), un cuerpo (104) que tiene un borde de salida redondeado (105), conteniendo dicho cuerpo uno o más medios para fijar dicha pieza al cuerpo (106), comprendiendo normalmente una serie de orificios roscados o abrazaderas uniformemente separados que permiten fijar la parte de polietileno al cuerpo (104) de manera que la región adelgazada o el pliegue de la parte de polietileno se alinee con el borde delantero redondeado (105), una barra superior 107 montada entre el disco giratorio adyacente al borde trasero redondeado 105 para mantener la región adelgazada de la parte adelgazada en estrecho contacto con el borde redondeado 105;
- b) dos discos giratorios (108 y 109) en disposición paralela de cooperación unidos a cada lado de la placa cerca del borde redondeado y conectados entre sí a través de una barra central (no mostrada) debajo y cerca de dicho borde redondeado (105) en los orificios centrales (no mostrados) en sus focos alrededor de los cuales giran los

discos;

c) dos 2 barras de contacto paralelas (110 y 110) unidas en cada extremo a través de orificios separados entre 2 y 10 mm del perímetro de cada disco (108 y 109), siendo dichas barras de contacto giratorias por encima y por debajo de dicho borde redondeado (105) para enganchar el objeto de prueba de forma que permita la flexión de la región adelgazada o el pliegue sobre dicho borde redondeado (105) durante la rotación;

d) un par de cilindros neumáticos (112 y 113 (no mostrados)), aunque podrían usarse otros tipos de cilindros (accionados por líquido) o medios de accionamiento, tales como un motor eléctrico, unidos a las patas (114 y 115 (no mostradas)) en lados opuestos de la placa (101) y conectados también a través de orificios desplazados de 1 a 5 cm del orificio central respectivo a cada disco (108 y 109);

e) un par de pasadores de leva (116 (y 117 no mostrados)) que sobresalen de la cara exterior de cada disco (108 y 109), respectivamente, situados en una posición que está en el mismo radio pero angularmente desplazados uno con respecto al otro;

f) un par de válvulas de secuenciación (118 (y 119 no mostradas)) una en cada pata 114 y 115, respectivamente;

g) una válvula de dirección (120) que controla el flujo de aire hacia los cilindros neumáticos y que invierte el flujo de aire hacia los cilindros neumáticos cuando una válvula de secuenciación (una de 118 o 119) entra en contacto con un pasador de leva (uno de 116 y 117); y

h) un contador (121 (no mostrado)) para contar el número de ciclos de flexión que la pieza ha completado y que normalmente coopera con uno de los pasadores de leva (116 o 117).

En funcionamiento, el desplazamiento angular entre los dos pasadores de leva controla el grado de rotación de los discos pivotantes. La muestra se monta en la placa de manera que la sección adelgazada se encuentre en el borde redondeado o cerca de él. La parte de la muestra que se extiende más allá del borde redondeado encaja entre las barras de contacto paralelas. Se suministra aire a los cilindros neumáticos y los discos giratorios giran hasta que un pasador de leva golpea una válvula de secuenciación que invierte el flujo de aire a los cilindros neumáticos haciendo que los discos giren en la dirección opuesta hasta que el pasador de leva del otro disco golpea la válvula de secuenciación de la otra pata para hacer que el flujo de aire a los cilindros se invierta haciendo que el disco gire en la dirección opuesta. Este ciclo se repite hasta que la pieza se rompe. Un contador lleva la cuenta del número de ciclos hasta que la pieza se rompe. Un técnico observa las muestras y apaga la máquina cuando se rompe una pieza y registra el número de ciclos.

Se ensaya una serie de 10 muestras del mismo polímero para cada nivel de irradiación al mismo tiempo y se registra el número de ciclos para que cada barra se rompa junto con el intervalo de ciclos para que todas las muestras se rompan.

El control 0 irradiación es el control para cada muestra.

Los datos se presentan en la Tabla 1 a continuación, junto con la densidad y el IM de la resina o la mezcla probada.

TABLA 1

Muestra	Tratamiento con radiación (MR)	Ciclos promedio hasta el fallo	Ciclos mínimos hasta el fallo	Ciclos máximos hasta el fallo
SCLAIR® 2714	0	658	285	1592
	6	1740	760	3156
	10	13066	2205	26500
	14	3026	1450	4420
	18	4128	970	5980
SCLAIR® IG454-A	0	5576	3990	8023
	6	12100	7630	19081
	10	18445	8377	27615
	14	30198	6673	74186
	18	7219	3931	13339

En la Figura 4 se muestra un gráfico del fallo promedio del ciclo en función del tratamiento de radiación.

Además, se analizaron las muestras para los niveles de gel.

Para SCLAIR® 2714, un ciclo de vida promedio de aproximadamente 10.000 resultó de un producto que tenía aproximadamente el 25 % de gel y con un 35 % de gel el producto parece haberse vuelto frágil. Para SCLAIR® IG454 - A, se observó un ciclo de vida promedio de aproximadamente 10000 a un nivel de gel del 15 % y un ciclo de vida promedio de 30000 a un nivel de gel de aproximadamente el 35 %. Al 50 % de gel el producto parecía volverse frágil.

Como el ensayo fue en una zona de la barra simple adelgazada, los datos muestran una mejora relativa en la barra. Los datos son indicativos de una tapadera, pero la barra no tiene el esfuerzo interno de una tapa a presión, por lo

que los datos pueden ser más altos que los de una tapa a presión. Algunas de las muestras de barra irradiadas fueron capaces de soportar un ciclo de vida de más de 8000 ciclos de apertura y cierre.

Aplicabilidad industrial

5

Las tapaderas preparadas según la presente invención se pueden usar en varias aplicaciones en las que generalmente se utilizan tapas "a presión", en envases para condimentos, tales como aceites, aderezos para ensaladas, ketchup, mostaza y envases para salsa de pepinillos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una bisagra flexible de polietileno moldeado por compresión o por inyección reticulado por radiación de haz de electrones, en donde el polietileno se selecciona de polietileno de alta presión, polietileno catalizado por Ziegler-Natta, polietileno catalizado por cromo y polietileno catalizado en sitio único, que comprende dos o más bandas que tienen un espesor de 0,1 a 1 mm, que han sido irradiadas con desde 20 hasta 140 kGy (6-14 Mrads (MR)) de radiación de haz de electrones, uniendo una tapadera que comprende un reborde, una cubierta plana que tiene una abertura a través de ella y un miembro de cierre plano que coopera, unido a la tapadera por dicha una o más bisagras flexibles;
- 10 en donde, al abrir o cerrar, el miembro de cierre plano gira sobre dichas bandas a través de una región de mayor tensión para "encajarla" abierta o cerrada, respectivamente;
- 15 en donde el miembro de cierre plano comprende además un reborde continuo que se extiende hacia abajo; y en donde el número de ciclos de apertura y cierre hasta la rotura en una flexión radial de $90^{\circ} \pm 20^{\circ}$ a una temperatura de 25 °C de la bisagra flexible es no inferior a 280 ciclos.
- 20 2. La bisagra de polietileno según la reivindicación 1, en donde dos bandas conectan el reborde del miembro de cierre plano con el reborde de la tapadera.
3. La bisagra de polietileno según la reivindicación 2, en donde los bordes externos de dichas dos bandas delimitan un ángulo desde el centro de la cubierta plana de desde 20 hasta 75°.
- 25 4. La bisagra de polietileno según la reivindicación 3, en donde el paso a través de la cobertura plana comprende un pico que se extiende hacia arriba.
5. La bisagra de polietileno según la reivindicación 4, en donde el miembro de cierre plano comprende un tapón que se extiende hacia abajo sobre su superficie inferior, que coopera con dicho pico para sellarlo.
- 30 6. La bisagra de polietileno según la reivindicación 2, en donde se proporcionan elementos adicionales sobre el reborde de la tapadera para acoplar el reborde con el miembro de cierre plano cuando está cerrado.
- 35 7. La bisagra de polietileno según la reivindicación 1, en donde el polietileno comprende uno o más polímeros de etileno que comprenden desde el 100 hasta el 80 % en peso de etileno y desde el 0 hasta el 20 % en peso de uno o más monómeros de alfa-olefina C₄₋₈, teniendo dicho polietileno una densidad de desde 0,920 g/cm³ hasta 0,970 g/cm³.
- 40 8. La bisagra de polietileno según la reivindicación 1, en donde el polietileno sin reticular tiene un índice de fusión (MI) (ASTM D 1238 - 2,16 kg y 190 °C) de desde 5 hasta 80 g/10 min.
9. La bisagra de polietileno según la reivindicación 8, en donde las bisagras flexibles se moldean por inyección.
- 45 10. La bisagra de polietileno según la reivindicación 1, en donde dicho polietileno tiene un índice de fusión (MI) (ASTM D 1238 - 2,16 kg y 190 °C) de desde 0,25 hasta 50 g/10 min.
11. La bisagra de polietileno según la reivindicación 10, en donde las bisagras flexibles se moldean por compresión.
12. La bisagra de polietileno según la reivindicación 1 sobre una tapa en disposición cooperativa con un envase comprimible que tiene una tapadera como antes.

Figura 1

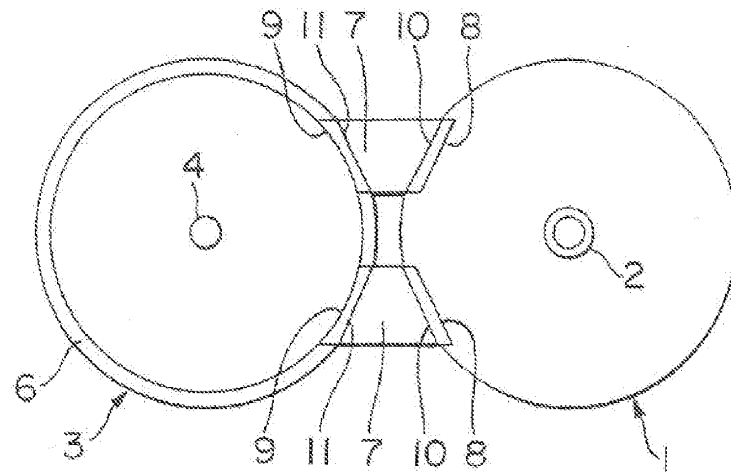


Figura 2

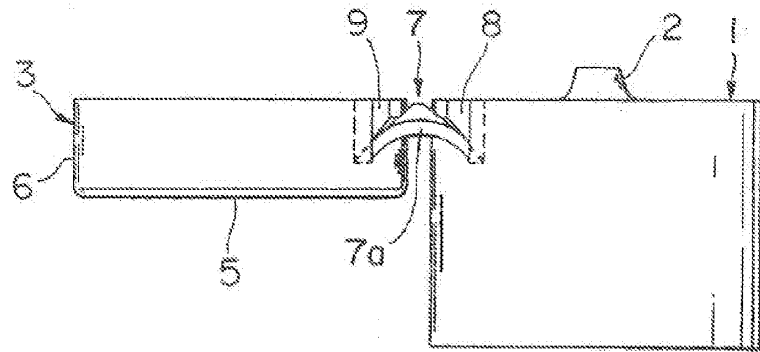


Figura 3

