



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 341 260**

51 Int. Cl.:
B65D 41/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05257308 .6**

96 Fecha de presentación : **28.11.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1790580**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.05.2007**

54 Título: **Tapón de rosca que comprende HDPE.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.06.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.06.2010

73 Titular/es: **Borealis Technology Oy**
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

72 Inventor/es: **Follestad, Arild;**
Nord-Varhaug, Katrin;
Kona, Bala y
Fell, Hans, Jorg

74 Agente: **No consta**

ES 2 341 260 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).

ES 2 341 260 T3

DESCRIPCIÓN

Tapón de rosca que comprende HDPE.

5 Esta invención se refiere a tapones o cierres de polietileno de alta densidad (HDPE), a procedimientos para su fabricación y a composiciones particulares de HDPE útiles en la fabricación de los mismos. En particular, la invención se refiere al uso de ciertos polímeros de alta densidad multimodales adecuados de manera ideal para la fabricación de tapones y cierres para botellas de bebidas gaseosas y no gaseosas.

10 Se conoce el uso de polietileno multimodal en la fabricación de cierres y tapones de rosca para botellas (véanse, por ejemplo, los documentos US 4489845, US 4709825 y EP 1310436, que se refieren todos a cierres y/o tapones de rosca para envases). Con el fin de que sea adecuado para el uso en estas aplicaciones, es necesario usar polietileno de alta densidad para proporcionar rigidez suficiente al tapón. Los documentos EP-A-1468932 y WO00/71615 describen ambos tapones de rosca formados a partir de HDPE multimodal. Estos tapones se preparan normalmente mediante
15 moldeo por inyección.

Se apreciará que el peso del tapón es muy importante. Los tapones más ligeros son más baratos de producir, ya que se requiere menos material de partida y, puesto que el volumen de producción en este campo es tan extenso y los márgenes de venta de tapones son pequeños, cualquier disminución en el peso del tapón es crítico desde el punto de
20 vista industrial.

Tapones más ligeros también significan una reducción en el tiempo de ciclo, que es también de gran importancia. Los tapones más ligeros se enfriarán más rápidamente permitiendo que el proceso de moldeo por inyección se lleve a cabo más frecuentemente. Por tanto, si puede prepararse un polímero que permite que se reduzcan los tiempos de ciclo, incluso en una pequeña cantidad, pueden producirse más tapones en un periodo de tiempo dado. Un tiempo de ciclo típico para la fabricación de tapones es de 4 s. Reducirlo sólo en 0,2 s permite que se produzcan 1100 tapones más al día en una sola línea de tapones.
25

Desafortunadamente, el experto en la técnica también es consciente de que el peso del tapón no puede reducirse simplemente. Es necesario que el tapón sea lo suficientemente rígido como para que no se deforme cuando se quita y se pone de nuevo en una botella. Es necesario que el tapón tenga suficiente roscado para conseguir un sellado apropiado con la botella. De la manera más importante, el tapón debe poder resistir una presión interna considerable cuando se usa, en particular cuando se envasan bebidas gaseosas. Cuando se envasan bebidas gaseosas, la presencia de dióxido de carbono en la botella ejerce una presión considerable sobre el tapón. Normalmente, los tapones deben poder resistir
35 3-4 bares de presión interna o de lo contrario pueden fallar. Por este motivo, los tapones actualmente en el mercado tienen un peso del orden de 2 a 2,5 g para un tapón de 1,4 a 1,5 cm de radio típico adecuado para una botella de 28 mm de cuello.

Por tanto, sigue existiendo la necesidad de preparar nuevos tapones que sean ligeros pero que todavía tengan la capacidad de resistir las presiones internas considerables del interior de una botella.
40

Los presentes inventores han descubierto que ciertos polímeros permiten la fabricación de tapones que son más ligeros que los que se encuentran actualmente en el mercado, mientras que todavía tienen la rigidez necesaria para su uso en aplicaciones de bebidas tanto gaseosas como sin gas. Tapones más ligeros significa tapones más baratos y un tiempo de ciclo reducido. Se cree que nunca antes se han desarrollado tapones de HDPE ligeros de este tipo que cumplan los requisitos de los fabricantes de botellas para bebidas.
45

Por tanto, considerada desde un aspecto, la invención proporciona un tapón de rosca que comprende un HDPE que tiene una densidad superior a 940 kg/m^3 , un módulo de tracción superior a 1000 MPa y un IFM₂ de 0,3 a 15 g/10 min., en el que la razón entre el peso del tapón (g) y el área πr^2 , siendo r el radio del interior del tapón (cm), es inferior a $0,32 \text{ g/cm}^2$.
50

Considerada desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un tapón tal como se describió anteriormente en el presente documento que comprende moldear por inyección un HDPE que tiene una densidad superior a 940 kg/m^3 , un módulo de tracción superior a 1000 y un IFM₂ de 0,3 a 15 g/10 min. para formar un tapón en el que la razón entre el peso del tapón (g) y el área πr^2 , siendo r el radio del interior del tapón (cm), es inferior a $0,32 \text{ g/cm}^2$.
55

Considerada alternativamente, la invención proporciona un tapón de rosca que comprende un HDPE que tiene una densidad superior a 940 kg/m^3 , un módulo de tracción superior a 1000 MPa y un IFM₂ de 0,3 a 15 g/10 min., siendo el peso del tapón inferior a 2 g.
60

Los tapones de la invención comprenden polietileno de alta densidad (HDPE). Polietileno quiere decir un polímero cuya mayor parte en peso deriva de unidades monoméricas de etileno. Contribuciones comonoméricas minoritarias, por ejemplo de hasta el 5% en peso, más preferiblemente de hasta el 2% en peso, pueden derivar de otros monómeros copolimerizables, comonomeros generalmente C₃₋₂₀, especialmente C₃₋₁₀, particularmente comonomeros etilénicamente insaturados de manera individual o múltiple, en particular α -olefinas C₃₋₁₀ tales como propeno, but-1-eno, hex-1-eno, oct-1-eno, 4-metil-pent-1-eno. De la manera más preferible, el comonomero es but-1-eno o hex-1-eno.
65

ES 2 341 260 T3

El HDPE usado para formar el artículo moldeado por inyección de la invención puede ser unimodal. Sin embargo, preferiblemente, el HDPE de la invención debe comprender al menos dos componentes de diferentes distribuciones de peso molecular, es decir, el HDPE es multimodal, preferiblemente bimodal.

5 Bimodal (o multimodal), quiere decir que el polímero consiste en al menos dos fracciones (componentes), una de las cuales tiene un menor peso molecular relativamente menor y una densidad relativamente mayor y, otra de las cuales tiene un peso molecular relativamente mayor y una densidad relativamente menor. Normalmente, la distribución de peso molecular (MWD) de un polímero producido en una única etapa de polimerización usando una única mezcla monomérica, un único catalizador de polimerización y un único conjunto de condiciones de proceso (es decir, 10 temperatura, presión) mostrará un único máximo, cuya amplitud dependerá de la elección del catalizador, la elección del reactor, las condiciones de proceso, es decir, un polímero de este tipo será monomodal.

Los diferentes componentes pueden ser o bien copolímeros de etileno o bien homopolímeros de etileno, aunque preferiblemente al menos uno de los componentes es un copolímero de etileno. Preferiblemente, el HDPE comprende 15 un homopolímero de etileno y un componente de copolímero de etileno.

Cuando uno de los componentes es un homopolímero de etileno, éste es preferiblemente el componente con el menor peso molecular promedio en peso (M_w).

20 La expresión copolímero de etileno se usa en el presente documento para referirse a un polietileno que deriva de etileno y uno o más comonomeros copolimerizables de este tipo. Los copolímeros comprenden preferiblemente sólo un comonomero.

HDPE quiere decir un polietileno que tiene una densidad superior a 940 kg/m^3 , por ejemplo de 940 a 980 kg/m^3 , 25 preferiblemente superior a 945 kg/m^3 , especialmente superior a 950 kg/m^3 , por ejemplo de 950 a 975 kg/m^3 , especialmente superior a 960 kg/m^3 , especialmente superior a 965 kg/m^3 , especialmente superior a 966 kg/m^3 .

Un polietileno multimodal, por ejemplo bimodal, puede producirse combinando dos o más polietilenos monomodales que tengan máximos centrados de manera diferente en sus MWD. Alternativa y preferiblemente, el polietileno 30 multimodal puede producirse mediante polimerización usando condiciones que generan un producto polimérico multimodal (por ejemplo, bimodal), por ejemplo usando un sistema de catalizador mixto (es decir, dos o más catalizadores diferentes) o usando un procedimiento de polimerización de dos o más etapas con diferentes condiciones de proceso en las diferentes etapas o zonas (por ejemplo, diferentes temperaturas, presiones, medios de polimerización, presiones parciales de hidrógeno).

35 Un HDPE multimodal (por ejemplo, bimodal) de este tipo puede producirse de manera relativamente sencilla mediante una polimerización de etileno de múltiples etapas, por ejemplo usando una serie de reactores, con adición de comonomero opcional en sólo el/los reactor(es) usado(s) para la producción del/de los componente(s) de mayor/del mayor peso molecular o monómeros diferentes usados en cada etapa. En el documento EP-A-1187876 se dan ejemplos de la producción de PE bimodal. 40

Si se produce un componente de homopolímero de etileno mediante polimerización en suspensión que implica el uso de diluyente recirculado, ese diluyente puede contener pequeñas cantidades de α -olefinas superiores como contaminantes. Asimismo, cuando una etapa de polimerización temprana ha producido un componente de copolímero 45 de etileno, pueden transferirse pequeñas cantidades de comonomero a una etapa de homopolimerización de etileno. Por consiguiente, homopolímero de etileno quiere decir en el presente documento un polímero que contiene al menos el 99,5% en peso de unidades de etileno.

El/los componente(s) de copolímero de HDPE usado(s) según la invención contendrá(n) generalmente al menos el 50 0,1% en peso, preferiblemente al menos el 0,2% en peso de unidades de monómero distinto a etileno, por ejemplo, del 0,3 al 2% en peso, preferiblemente del 0,4 al 1% en peso de tales unidades de comonomero. Copolímeros de etileno preferidos emplean alfa-olefinas (por ejemplo, alfa-olefinas C_{3-12}) como comonomeros. Ejemplos de alfa-olefinas adecuadas incluyen but-1-eno, hex-1-eno y oct-1-eno. But-1-eno es un comonomero especialmente preferido. Las reacciones de polimerización usadas para producir el HDPE de uso en los tapones de la invención pueden implicar 55 reacciones convencionales de copolimerización u homopolimerización de etileno, por ejemplo polimerizaciones en fase gaseosa, en fase de suspensión, en fase líquida, usando reactores convencionales, por ejemplo reactores de bucle, reactores de fase gaseosa, reactores discontinuos (véanse, por ejemplo, los documentos WO97/44371 y WO96/18662). Los sistemas de catalizador usados pueden ser asimismo cualquier sistema convencional, por ejemplo catalizadores de cromo, catalizadores Ziegler-Natta y catalizadores de un solo sitio (por ejemplo, metaloceno), catalizadores o bien homogéneos o bien, más preferiblemente heterogéneos, por ejemplo catalizadores soportados sobre materiales 60 particulados inorgánicos u orgánicos, en particular sobre haluros de magnesio u óxidos inorgánicos tales como sílice, alúmina o sílice-alúmina. Se prefiere usar el mismo catalizador en todas las etapas de polimerización, por ejemplo el mismo catalizador de un solo sitio o el mismo catalizador Ziegler-Natta.

65 Para la preparación del componente de mayor peso molecular, es especialmente deseable usar catalizadores Ziegler-Natta soportados ya que entonces puede controlarse convenientemente el peso molecular usando hidrógeno. También es posible usar catalizadores de metaloceno soportados ya que es sencillo seleccionar los pesos moleculares deseados mediante la selección apropiada de metalocenos particulares. Los metalocenos usados serán normalmente

ES 2 341 260 T3

metales del grupo IVa a VIa (en particular, Zr o Hf) complejados mediante grupos ciclopentadienilo opcionalmente sustituidos, por ejemplo grupos que portan sustituyentes colgantes o condensados opcionalmente unidos entre sí mediante grupos puente. Se describen cocatalizadores de aluminoxano y metallocenos adecuados ampliamente en la bibliografía, por ejemplo en las publicaciones de patente de Borealis, Hoechst, Exxon.

Sin embargo, de la manera más preferible, el HDPE se preparará usando polimerización de múltiples etapas usando un catalizador Ziegler-Natta. Catalizadores Ziegler-Natta preferidos son los descritos en el documento EP-A-688794. Se prefiere especialmente el uso de polimerización en fase de suspensión seguido de polimerización en fase gaseosa.

El HDPE usado para fabricar los tapones de la invención tiene preferiblemente un componente de menor peso molecular y un componente de mayor peso molecular.

Componente de menor peso molecular: El componente de menor peso molecular puede tener una o más de las siguientes características:

IFM₂ de 10-1000 g/10 min., preferiblemente de 50-800 g/10 min., especialmente de 50 a 600 g/10 min. medido según la norma ISO 1133 a 190°C y con una carga de 2,16 kg;

peso molecular promedio en peso de 10-90 kD, preferiblemente de 20-80 kD, especialmente de 30 a 65 kD;

preferiblemente un homopolímero o un copolímero con una densidad superior a 965 kg/m³, lo más preferiblemente un homopolímero;

comprende el 10-90% en peso, preferiblemente el 35-65% en peso, especialmente del 45 al 55% en peso, por ejemplo el 50% en peso del polietileno total en la composición.

Componente de mayor peso molecular: El componente de mayor peso molecular puede tener una o más de las siguientes características:

peso molecular promedio en peso de 60-500 kD, preferiblemente de 100 a 400 kD;

comprende el 10-90% en peso, preferiblemente el 35-65% en peso del polietileno total en la composición, es decir la razón en peso de componente de bajo Mw con respecto a componente de alto Mw es de 10:90 a 90:10, preferiblemente de 35:65 a 65:35, especialmente del 45 al 55% en peso, por ejemplo el 50% en peso de un homopolímero, o preferiblemente un copolímero, especialmente con otra α -olefina, tal como los copolímeros descritos en el presente documento.

Composición polimérica final: La composición polimérica de HDPE final (multimodal) puede tener una o más de las siguientes características:

IFM₂ de 0,3-15 g/10 min., preferiblemente de 1-10 g/10 min., en particular de 2-9 g/10 min., por ejemplo de 5-8 g/10 min. medido según la norma ISO 1133 a 190°C y con una carga de 2,16 kg;

peso molecular promedio en peso de al menos 50 kD, por ejemplo al menos de 80 kD, preferiblemente de 80-200 kD, más preferiblemente de 90-150 kD;

distribución de peso molecular (razón del peso molecular promedio en peso con respecto al peso molecular promedio en número) de 3-20, preferiblemente de 5-15, más preferiblemente de 6-10;

contenido en comonomero del 0,05-2,5% en peso, preferiblemente del 0,1-2% en peso, más preferiblemente del 0,2 al 1,5% en peso tal como se mide mediante C¹³-RMN;

punto de fusión cristalino de entre 125 y 140°C, tal como se determina mediante análisis de DSC;

cristalinidad del 60-85%, más preferiblemente del 65-80%, tal como se determina mediante análisis de DSC;

módulo de tracción de al menos 1000 MPa, preferiblemente de al menos 1100 MPa, especialmente de al menos 1200 MPa;

límite elástico de al menos 20 MPa, preferiblemente de al menos 23 MPa, más preferiblemente de al menos 25 MPa, especialmente de al menos 27 MPa;

impacto Charpy (23°C) de al menos 5 kJ/m², preferiblemente de al menos 6 kJ/m², especialmente de al menos 7 kJ/m²;

ES 2 341 260 T3

impacto Charpy (-20°C) de al menos 3 kJ/m², preferiblemente de al menos 4 kJ/m², especialmente de al menos 5 kJ/m²;

FNCT de al menos 15 horas, preferiblemente de al menos 16 horas.

5

Los HDPE de la invención muestran alta rigidez a una densidad dada. Por tanto, preferiblemente, el módulo de tracción (MPa) de los HDPE es superior a $27 \times (\text{densidad (en kg/m}^3\text{)} - 960) + 1050$. Por tanto, para un HDPE de 966 kg/m³ de densidad, su módulo de tracción es preferiblemente de más de 1212 MPa. Considerado alternativamente, el parámetro A del módulo de tracción debe ser superior a 1050, siendo A (módulo de tracción) - ($27 \times (\text{densidad} - 960)$). A es preferiblemente superior a 1100.

10

Los HDPE también muestran valores muy altos de límite elástico para una densidad dada. Por tanto, el límite elástico (MPa) es superior a $0,35 \times (\text{densidad (en kg/m}^3\text{)} - 960) + 25$. Por tanto, de nuevo, para un HDPE de 966 kg/m³ de densidad, su límite elástico es preferiblemente de más de 27,1 MPa. Considerado alternativamente, el parámetro B del límite elástico debe ser de al menos 25, siendo B el límite elástico - ($0,35 \times (\text{densidad (en kg/m}^3\text{)} - 960)$). B es preferiblemente de al menos 25,5.

15

Estos altos valores a una densidad dada significan que los polímeros pueden funcionar como tapones con pesos ligeros.

20

También es importante el impacto Charpy de los materiales. Preferiblemente, los HDPE presentan un parámetro C de Charpy superior a 10, preferiblemente superior a 11 siendo $C = (\text{Charpy a } 23^\circ\text{C}) \times (\text{IFM}_2^{0,3})$.

25

Una propiedad importante adicional del HDPE de la invención es su reología. El SHI 1/100 de los HDPE de la invención debe ser preferiblemente de al menos 3,5, especialmente de al menos 4, lo más especialmente en el intervalo de 4,2 a 4,5. SHI 1/100 es una medida del flujo no newtoniano y estos valores son altos para los polímeros de HDPE. Esto significa que el polímero tiene un buen flujo, haciéndolo ideal para su uso en operaciones de moldeo por inyección en las que un flujo mejorado puede permitir que se reduzca el tiempo de ciclo de moldeo por inyección. Además estos altos valores de SHI pueden conseguirse sin afectar al IFM.

30

Es una característica de los polímeros de la invención que presentan excelentes propiedades de flujo a un valor particular de IFM. Esto se muestra en los ejemplos con referencia a un ensayo en espiral en la que el material polimérico se inyecta en un molde en espiral a cierta presión y se mide la distancia recorrida por el polímero como indicación de sus propiedades de flujo. El flujo está relacionado con el IFM₂ del material. Así, por tanto, en una realización preferida, los HDPE de la invención presentan un parámetro E del ensayo en espiral (1000 bar) que es superior a 27 siendo $E = (\text{longitud del flujo en espiral}) \times (\text{IFM}_2^{-0,3})$. E es preferiblemente superior a 28.

35

Algunos de los polímeros de HDPE de la invención son nuevos en sí mismos y forman un aspecto aún adicional de la invención. Por tanto, considerado desde otro aspecto, la invención proporciona una composición de HDPE multimodal que comprende un componente de homopolímero de etileno de menor densidad y un componente de copolímero de etileno de mayor densidad con al menos una alfa-olefina C₃₋₂₀, teniendo dicho HDPE una densidad de al menos 965 kg/m³, un IFM₂ de 0,3 a 10 g/10 min., un módulo de tracción de al menos 1200 MPa.

40

El uso de un HDPE de este tipo en la fabricación de cualquier tapón de rosca es también una característica de la invención.

45

Los tapones de la invención pueden contener una cantidad minoritaria, por ejemplo de hasta el 10% en peso, preferiblemente de hasta el 5% en peso de otros polímeros, por ejemplo otras poliolefinas en particular polipropilenos. Los tapones pueden contener también aditivos convencionales tales como pigmentos, agentes de nucleación, agentes antiestáticos, cargas, antioxidantes, agentes anti-bloqueo, agentes de deslizamiento, generalmente en cantidades de hasta el 1% en peso, preferiblemente de hasta el 0,5% en peso. Preferiblemente, sin embargo, el HDPE forma al menos el 90% en peso, especialmente al menos el 95% en peso, por ejemplo el tapón consiste esencialmente en el HDPE (es decir, contiene sólo aditivos convencionales y HDPE).

50

Los agentes de deslizamiento son de particular importancia para los tapones, para permitir que el tapón gire. Los agentes de deslizamiento preferidos incluyen erucamida, estearamida, behenamida y mezclas de las mismas.

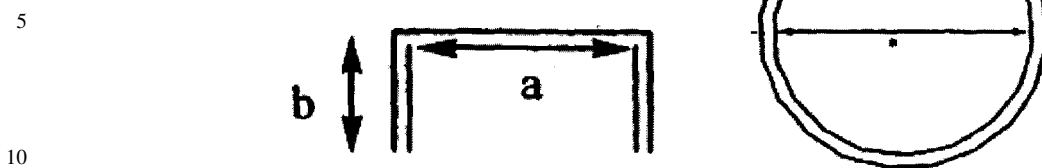
55

El peso del tapón será preferiblemente inferior a 2 g, por ejemplo inferior a 1,9 g, especialmente inferior a 1,8 g, por ejemplo inferior a 1,75 g. El radio del interior del tapón puede ser de entre 0,75 y 2,5 cm, por ejemplo de 1 a 2 cm dependiendo del tamaño de la botella. Tapones de botella típicos de uso en esta invención tendrán diámetros internos de 28 mm a 30 mm, por ejemplo 29 mm, por ejemplo radios de 1,4 cm, 1,45 cm o 1,5 cm.

60

La razón entre el peso del tapón (g) y el área πr^2 , siendo r el radio del interior del tapón (cm), es preferiblemente inferior a 0,31 g/cm², más preferiblemente inferior a 0,30 g/cm², por ejemplo inferior a 0,29 g/cm², especialmente inferior a 0,28 g/cm², por ejemplo inferior a 0,27 g/cm², lo más especialmente inferior a 0,26 g/cm². Para evitar cualquier duda, a continuación se muestra un tapón desde el lateral y desde abajo:

65



Por tanto, el radio del interior del tapón es la mitad de la longitud de la flecha "a" que representa el diámetro interno de la base del tapón. La medición debe tomarse antes de ajustarse el tapón en una botella y debe tomarse en la superficie de sellado del tapón, es decir, la superficie que se acoplará con el parte superior del cuello de botella, es decir, tal como se muestra mediante la flecha a.

La longitud del lado "b" puede ser de desde 1 hasta 3 cm, por ejemplo de 1 a 2 cm, especialmente de aproximadamente 1,4 cm. El espesor de los lados y la parte superior del tapón puede ser de 0,5 a 5 mm, por ejemplo de 1 a 2,5 mm.

Los tapones de la invención serán tapones de rosca, es decir se enroscan en la parte superior de una botella para fijarlos. Por tanto, los tapones de rosca presentan un cierre roscado. Los tapones se fabrican normalmente para ajustarse en botellas con cuellos fabricados según la norma de la Federación Británica de Plásticos (*British Plastic Federation* (BPF)) o la norma de sólo cierres de plástico (*Plastic Closures Only* (PCO)). Los cierres según BPF se fabrican para botellas tanto de plástico como de vidrio, mientras que los cierres según PCO se ajustan sólo en botellas de plástico. Un cuello de botella típico según BPF o PCO es de 28 mm de diámetro y los tapones de la invención preferiblemente se ajustan a tales cuellos de botella. Los tapones de esta invención preferiblemente cumplen la norma PCO. Los tapones de rosca de la invención se ajustan de manera ideal a botellas de agua de cuello 30/25 alto o 30/25 bajo. Para referencia, se representan acabados de cuellos de preforma de PET en www.kenplas.com/project/pet/neckfinish.

Los tapones de rosca de la invención pueden comprender una tira de rasgado en la base del tapón. La tira de rasgado se separa del resto del tapón cuando se abre la botella por primera vez. La razón del peso con respecto al área según la reivindicación 1 puede cumplirse cuando está presente la tira de rasgado, es decir el peso de la tira de rasgado está incluido en el peso del tapón, o cuando la tira de rasgado está ausente. En la mayoría de las realizaciones, la tira de rasgado estará presente y se formará durante el moldeo por inyección para formar el resto del tapón de rosca. Cuando está presente una tira de rasgado, se considerará que el peso del tapón incluye el peso de la tira de rasgado.

La tira de rasgado, cuando está presente, se formará simultáneamente con el resto del tapón y, por tanto, estará compuesta por el mismo material que el resto del tapón.

Los tapones pueden estar dotados de un revestimiento. El peso de éste no debe considerarse cuando se determina la razón de la invención.

Los tapones pueden tener también un anillo de posicionamiento interno de HDPE diseñado para ajustarse dentro de la parte superior de la botella a la que se une para permitir un cierre fácil. Se conocen tales anillos. La parte superior de la botella a la que se fija el cierre está diseñada para ajustarse entre el anillo de posicionamiento interno y los lados del cierre. Los lados del tapón pueden estar estriados para permitir un fácil agarre del tapón y el tapón puede portar motivos y estar coloreado tal como se conoce también.

Los tapones pueden usarse con cualquier envase, normalmente una botella de poli(tereftalato de etileno) (PET). Tales botellas pueden contener bebidas gaseosas o sin gas, en particular agua con o sin gas, particularmente agua sin gas. Se prefieren tamaños de botella de 330 ml a 2 l, especialmente de 500 ml a 1,5 l.

Los tapones podrán normalmente resistir altas presiones internas.

Los tapones de la invención pueden fabricarse usando moldeo por inyección. El moldeo por inyección puede realizarse usando técnicas convencionales, por ejemplo usando un aparato de moldeo Nestal. La temperatura de moldeo puede estar en el intervalo de 190 a 230°C, los tiempos de inyección pueden estar en el intervalo de 0,2 a 0,5 s, siendo los tiempos de enfriamiento del orden de 0,5 a 2 s.

Una característica de la invención es, sin embargo, que mediante el uso de un HDPE tal como se describió anteriormente en el presente documento, pueden reducirse los tiempos de ciclo. Son posibles tiempos de ciclo inferiores a 4 s, preferiblemente inferiores a 3,9 s, por ejemplo inferiores a 3,8 s.

Por tanto, considerada desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un tapón de rosca que comprende moldear por inyección un HDPE, tal como se describió anteriormente en el presente documento, siendo el tiempo de ciclo del procedimiento de moldeo inferior a 3,8 s.

ES 2 341 260 T3

Tiempo de ciclo quiere decir el tiempo entre la inyección del polímero en el molde hasta la expulsión del tapón formado del molde. Por tanto, con un tiempo de ciclo de 3,8 segundos, de la inyección del polímero en el molde a la expulsión del tapón se produce en 3,8 segundos. Por tanto, en este tiempo se conforma un tapón, se enfría y se expulsa del molde dejando el molde listo para formar otro tapón.

5

La invención se describirá ahora adicionalmente mediante referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Pruebas analíticas

10

Se determina el IFM₂ a 190°C usando una carga de 2,16 kg según la norma ISO 1133.

Se determina la densidad usando la norma ISO 1183/D.

15

Resistencia al agrietamiento bajo tensión ambiental (Environmental stress crack resistance (ESCR))

1) Se midió el ensayo de fluencia de entalla total (*Full notch Creep test* (FNCT)) según la norma ISO/DIS 16770.3 a 50°C y una tensión de 3,5 MPa con una profundidad de entalla de 1 mm y se moldeó por compresión una muestra de dimensiones de 123 mm x 6 mm x 20 mm. El disolvente usado fue Arkopal N110 al 2% en volumen en agua desionizada.

20

Propiedades de tracción

25

Se midieron el módulo de tracción, la deformación y el límite elásticos en muestras moldeadas por inyección según la norma ISO 527-2. El módulo de tracción se midió a una velocidad de 1 mm/min.

Mw/Mn

Se mide el peso molecular promedio en peso Mw y la distribución de peso molecular (MWD = Mw/Mn, en la que Mn es igual al peso molecular promedio en número y Mw es igual al peso molecular promedio en peso) mediante un método basado en la norma ISO 16014-4: 2003. Se usó un instrumento 150CV plus de Waters con columna 3 x HT&E Styragel de Waters (divinilbenceno) y triclorobenceno (TCB) como disolvente a 140°C. Se equilibró el conjunto de columna usando calibración universal con patrones de PS de estrecha MWD (la constante de Mark Howinks K, 9,54*10⁻⁵ y a, 0,725 para PS, y K, 3,92*10⁻⁴ y a, 0,725 para PE).

35

La razón de Mw y Mn es una medida de la amplitud de la distribución, puesto que cada uno se ve influido por el extremo opuesto de la "población".

40

Impacto Charpy

Se aplicó este método en muestras con entalla moldeadas por inyección según la norma ISO 179/1eA. Las muestras se someten a prueba a 23°C y a -20°C.

45

Contenido en comonomeros

50

Se determinó mediante ¹³C-RMN.

Ensayo en espiral

55

El ensayo en espiral se lleva a cabo usando un aparato de moldeo por inyección ES330/65 cc90 de Engel con un molde en espiral y presión de 600, 1000 ó 1400 bar

60

diámetro de husillo: 35 mm

desplazamiento máximo del pistón: 150 cm³

presión de inyección de muestra: 600, 1000 ó 1400 bar

65

forma de herramienta: forma ovalada; proporcionada por Axxicon; espesor de 2 mm, anchura de 5 mm

temperatura en la precámara y la boquilla: 230°C

ES 2 341 260 T3

temperatura en zona 2/zona 3/zona 4/zona 5: 230°C/230°C/225°C/200°C

ciclo de inyección: tiempo de inyección incluyendo el de espera: 10 s

5 tiempo de enfriamiento: 15 s

presión de inyección: se deduce a partir de la longitud predeterminada del material de prueba

presión de parada = presión de inyección

10

velocidad del husillo: 30 rpm

Presión del sistema: 10 bar

15 trayectoria de dosificación: debe seleccionarse de modo que el husillo se detenga 20 mm antes de su posición final en el extremo de la presión de parada

temperatura de la herramienta: 40°C

20 La longitud del flujo en espiral puede determinarse inmediatamente después de la operación de inyección.

RMN

25 Se registraron los espectros de C^{13} -RMN en un espectrómetro Bruker de 400 MHz a 130°C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno- d_6 (90/10 p/p).

Reología

30

Se determinó la reología de los polímeros mediante barrido de frecuencia a 190°C bajo atmósfera de nitrógeno según la norma ISO 6721-10, usando un reómetro dinámico RDA II de Rheometrics con geometría de placas paralelas, diámetro de placa de 25 mm y separación de 1,2 mm. Las mediciones proporcionaron el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G'') y el módulo complejo (G^*) junto con la viscosidad compleja (η^*), todos como una función de la frecuencia (ω). Estos parámetros están relacionados tal como sigue: para cualquier frecuencia ω . El módulo complejo: $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$. La viscosidad compleja: $\eta^* = G^* / \omega$.

35

Según la regla empírica de Cox-Merz, para un polímero y una temperatura dados, la viscosidad compleja como función de la frecuencia (dada en rad/s) medida mediante este método dinámico, es igual a la viscosidad como una función de la velocidad de cizallamiento para el flujo en estado estacionario (por ejemplo, un capilar).

40

La dilución por cizallamiento, que es la disminución de la viscosidad con G^* , se vuelve más pronunciada cuando se amplía la distribución de peso molecular (por ejemplo, tal como se mide mediante SEC para polímeros lineales). Esta propiedad puede caracterizarse mediante el índice de dilución por cizallamiento, SHI, que es la razón de la viscosidad a una menor tensión y la viscosidad a una mayor tensión de cizallamiento. Un polímero con una amplia distribución de peso molecular tendrá un SHI mayor que uno con una distribución más estrecha. Dos polímeros de igual amplitud de distribución de peso molecular tal como se observa mediante SEC, pero de diferentes pesos moleculares, tendrán un SHI aproximadamente igual. En los ejemplos, se usaron como base tensiones de cizallamiento (o G^*) de 5 y 50 kPa. Por tanto:

50

$$SHI_{1_Kpa/100_kPa} (SHI_{1/100}) = \eta^* (G^* = 1 \text{ kPa}) / \eta^* (G^* = 100 \text{ kPa}).$$

55 Ejemplo 1

HDPE bimodal producido en reactor adecuado para su uso en la invención

En un reactor de bucle de 500 dm³, que funcionaba a 95°C y 57 bar, se introdujeron de manera continua 43 kg/hora de etileno, 78 kg/hora de propano, hidrógeno y el catalizador de polimerización del ejemplo 3 del documento EP-B-688794 (cargado sobre sílice de 20 micras) en una cantidad tal que la velocidad de producción de PE era de 41 kg de PE/hora. La cantidad de hidrógeno alimentada era la cantidad suficiente para dar un IFM₂ de 30 g/10 min. del producto a partir de este reactor de bucle. Se calculó que la densidad era de 970 kg/m³. Se separó el polímero (que aún contenía el catalizador activo) del medio de reacción y se transfirió a un reactor de fase gaseosa fluidizado. Éste se hizo funcionar a 85°C y una presión total de 20 bar. En este punto se añadieron hidrógeno adicional, comonomero de etileno y 1-buteno para que, junto con el producto procedente del reactor de bucle, se produjera un polietileno a una velocidad de 82 kg/hora que tenía un IFM₂ de 6,1 g/10 min. y una densidad de 964,4 kg/m³. La fracción de material de alto IFM (bajo Mw) en el polímero total fue por tanto del 50%. Este polímero corresponde a la muestra 1 en la tabla.

65

ES 2 341 260 T3

Se produjeron también otras tres muestras de esta manera.

Se realiza la comparación con un HDPE bimodal comercialmente disponible de 954 kg/m³ de densidad, 4 g/10 min. de IFM₂ y 850 MPa de módulo de tracción.

Las propiedades de las muestras 1 a 4 se exponen en la tabla 1 a continuación.

TABLA 1

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4*	Calidad com.
Densidad (kg/m ³)	964,4	966,4	960,1	959,2	954
IFM ₂ (g/10 min.)	6,1	7,4	5,6	4,4	4
Resultados analíticos					
M _w (D)	100.000	100.000	105.000	115.000	
M _n (D)	15.000	13.000	15.000	16.000	
MWD	6,7	7,7	7,0	7,2	
eta0,05 (Pa s)	1636	1370	1850	2360	
eta300 (Pa s)	350	312	366	416	
SHI 1/100	4,2	4,3	4,2	4,5	5,7
Ensayo en espiral					
600 bar (cm)	34,1	36,1	33,1	30,8	33
1000 bar (cm)	48,8	51,3	47,4	44,7	47,8
E (Parámetro del ensayo en espiral, 1000 bar) E=(longitud del flujo en espiral) * (IFM ₂) ^{-0,3}	28,4	28,1	28,3	28,7	31,5
1400 bar (cm)	63,8	67,1	61,6	58,5	61,4
Propiedades mecánicas					
Módulo de tracción (MPa)	1240	1230	1120	1100	870
A = (módulo de tracción) - 27*(densidad-960)	1121	1057	1117	1122	1032
Límite elástico (MPa)	27,3	27,5	25,8	25,6	22,5
B = (límite elástico) - 0,35*(densidad-960)	25,76	25,26	25,765	25,88	24,6
Deformación elástica (%)	7,7	7,7	8,1	8,2	9,8

ES 2 341 260 T3

Charpy a 23°C (kJ/m ²)	7,3	6,1	6,7	8	7,4
C = (Charpy 23) * (IFM2 ^{0,3})	12,56	11,12	11,23	12,48	11,22
Charpy a -20°C (kJ/m ²)	5,5	4,3	4,6	6,6	4,2
FNCT (50°C, 3,5 MPa) (h)	17	17	18	32	47

* No es según la invención

Tapón moldeado por inyección

Se moldearon por inyección las muestras 2 y 3 para formar tapones.

El moldeo por inyección tuvo lugar en una máquina de moldeo por inyección 120 t Nestal Synergy empleando las condiciones siguientes.

Condiciones de moldeo por inyección de tapones:

Temperatura de fusión: 215°C

Presión de espera: 825 bar

Tiempo de espera: 1,0 s

Tiempo de enfriamiento: 0,7 s

Tiempo de ciclo: 3,7 s

Los tapones formados pesaban 1,7 g con un radio de 14,5 mm correspondiente a una razón del peso con respecto al área de 0,257 g/cm² y una longitud de 14 mm. Los tapones se ajustan en el acabado de cuello de una botella de cuello 30/25 bajo.

ES 2 341 260 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Tapón de rosca que comprende un polietileno de alta densidad (HDPE) multimodal que tiene una densidad de al menos 960 kg/m³, norma ISO 1183/D, un IFM₂ de 5 a 8 g/10 min., norma ISO 1133, y un módulo de tracción superior a 1000 MPa, norma ISO 527-2, en el que la razón entre el peso del tapón de rosca (g) y el área πr^2 , siendo r el radio del interior del tapón de rosca (cm), es inferior a 0,32 g/cm².
- 10 2. Tapón de rosca según la reivindicación 1, en el que la razón es inferior a 0,30 g/cm².
- 10 3. Tapón de rosca según la reivindicación 1 ó 2, en el que el módulo de tracción de dicho HDPE es de al menos 1100 MPa.
- 15 4. Tapón de rosca según cualquier reivindicación anterior, que pesa menos de 2 g.
- 15 5. Tapón de rosca según cualquier reivindicación anterior, en el que el radio del interior del tapón de rosca es de 1,4 a 1,5 cm.
- 20 6. Tapón de rosca según cualquier reivindicación anterior que se ajusta en un cuello de botella que cumple la norma PCO o BPF, teniendo dicho cuello de botella un diámetro de aproximadamente 28 mm.
- 25 7. Tapón de rosca según cualquier reivindicación anterior, que se ajusta en un cuello de botella que cumple la norma de 30/25 bajo (16,8 mm) o 30/25 alto (18,5 mm).
- 25 8. Tapón de rosca según cualquier reivindicación anterior, que comprende una tira de rasgado.
- 30 9. Procedimiento para la preparación de un tapón de rosca según cualquier reivindicación anterior, que comprende moldear por inyección un HDPE multimodal que tiene una densidad de al menos 960 kg/m³, un módulo de tracción superior a 1000 y un IFM₂ de 5 a 8 g/10 min. para conformar un tapón de rosca en el que la razón entre el peso del tapón de rosca (g) y el área πr^2 , siendo r el radio del interior del tapón de rosca (cm), es inferior a 0,32 g/cm².
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el tiempo de ciclo es inferior a 4 s.
- 35 11. Tapón de rosca que comprende un HDPE multimodal que tiene una densidad de al menos 960 kg/m³, un módulo de tracción superior a 1000 MPa y un IFM₂ de 5 a 8 g/10 min. siendo el peso del tapón de rosca inferior a 2 g.

40

45

50

55

60

65