

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 808 608**

51 Int. Cl.:

C09K 3/10 (2006.01)

B65D 41/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.05.2011** **PCT/EP2011/057652**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2012** **WO12152330**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2011** **E 11719015 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020** **EP 2707447**

54 Título: **Cierres exentos de PVC esterilizables**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MÄNGEL, DANY

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

Observaciones:

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

ES 2 808 608 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

Cierres exentos de PVC esterilizables

5 **Descripción**

1. Campo técnico

10 **[0001]** Esta invención se refiere a un cierre para envases realizado con metal o plástico destinado a un envase para alojar alimentos o bebidas, con un inserto de sellado realizado con un material de sellado que comprende al menos tres polímeros mezclados con otras sustancias. La invención se refiere, además, al uso del cierre para envases, y a un envase con un cierre para envases de acuerdo con la invención.

15 **2. Antecedentes de la invención**

[0002] La industria del envasado ha estado usando durante mucho tiempo materiales de sellado para cierres de envases, que contienen cloruro de polivinilo (PVC).

20 **[0003]** Sin embargo, por razones variadas, el uso de compuestos que contienen PVC en materiales de envasado ya no es, en general, deseable. Por ejemplo, la incineración de residuos domésticos realizados a partir de plásticos halogenados produce gases ácidos que son nocivos cuando se escapan a la atmósfera. Por otra parte, incluso cantidades reducidas de PVC ya interfieren con el reciclado mecánico de los residuos plásticos. Por otra parte, los elementos de sellado basados en PVC requieren el uso de plastificantes, los cuales pueden migrar a los alimentos que se encuentran dentro del envase y, por lo tanto, presentan un riesgo para la salud. El objetivo de la presente invención es proporcionar un sellador exento de PVC (al que se denomina también, en lo sucesivo, en la presente, compuesto polimérico) para cierres de envases, en particular para el envasado de alimentos. Los alimentos (incluyendo bebidas, tales como zumos, etcétera) se envasan normalmente en envases de vidrio o plástico, que, en muchos casos, tienen por tanto una cubierta de rosca. Cubierta de rosca significa aquí cierres de envases que se encuentran en acoplamiento roscado con el envase lleno y cerrado. Para abrir el envase, el cierre debe girarse con respecto al mismo, levantándose el elemento de sellado del cierre con respecto al borde del envase, lo cual hace que se libere el vacío – normalmente existente – del interior del envase. El cierre se puede separar del envase mediante giro según la manera mencionada. Los materiales de sellado conocidos que contienen PVC tienen las propiedades de procesado y uso requeridas para esto. Por lo tanto, debe tenerse en cuenta que un sellador exento de PVC constituye un material de sellado comercialmente interesante para cierres de envases únicamente si el sellador exento de PVC tiene propiedades fisicoquímicas muy específicas que no son inferiores a las correspondientes de materiales de sellado que contienen PVC en términos de propiedades esenciales.

35 **[0004]** Puesto que muchos alimentos y bebidas se esterilizan después de llenar y cerrar el envase, es deseable en particular un inserto de sellado, el cual pueda resistir la adopción de dichas medidas.

40 **[0005]** Sorprendentemente, se ha descubierto actualmente que esta idoneidad en relación con las medidas de esterilización en el material de sellado se puede determinar de manera sencilla por medio de un análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA).

45 **[0006]** El DMTA es un método ampliamente conocido; hay disponibles comercialmente dispositivos de medición pertinentes. El principio del DMTA se puede describir fácilmente: se aplica una fuerza oscilatoria sinusoidal a una muestra de material. Se mide la deformación del material. Al hacerlo, se determinan tanto la amplitud como el desplazamiento de fase de la deformación con respecto a la fuerza aplicada. Sobre la base de los valores medidos, pueden determinarse las propiedades visco-elásticas de una muestra en función del tiempo y la temperatura. Estas son, además de la temperatura de transición vítrea T_g , el módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdidas G'' del material. La mayoría de dispositivos funcionan con oscilaciones forzadas fuera de la resonancia. La muestra se flexiona, estira o somete a cizalladura mecánicamente a una frecuencia definida y bajo una temperatura definida. Al hacerlo, la carga mecánica se aplica o bien por separado sobre la base de una carga media estática y una componente dinámica o bien en un solo paso con deformadores (*deformers*). La carga dinámica es generada de manera regular por un oscilador electrodinámico, el cual cubre una cierta banda de frecuencias, dependiendo del dispositivo. La mayoría de dispositivos permiten un control de temperatura en un intervalo de -100°C hasta por encima de $+300^{\circ}\text{C}$. Durante la medición, se registran las señales de fuerza y deformación y se determina el ángulo de fase entre las dos señales mediante análisis de Fourier.

60 Alternativamente, dichas mediciones también se pueden llevar a cabo en un reómetro oscilatorio sobre masas fundidas de polímero. Para llevar a cabo esto, una muestra con forma de disco con un grosor de capa definido se sitúa en un sistema de cono-placa calentado a 180°C a 5 K min^{-1} y se mide en un ciclo de enfriamiento / calentamiento.

[0007] Según la invención, pueden reconocerse materiales de sellado que se pueden esterilizar en la medida en la que los mismos presentan en general el comportamiento definido en la reivindicación 1.

[0008] En casos particulares, la evaluación de los datos del DMTA deberían tener en cuenta las condiciones del tratamiento de esterilización pretendido. Cuanto mayor sea la presión sobre el cierre, menor será la máxima temperatura de esterilización posible. En general (sin resistencia) el punto de inflexión debería ser por lo menos 10°C mayor que la temperatura de esterilización deseada. Si hay resistencia, puede que se requiera una separación todavía mayor, de 20°C y superior.

[0009] La curva de calentamiento para la tangente del ángulo de fase (delta) puede presentar más de un punto de inflexión, por ejemplo, si antes del reblandecimiento del material en conjunto, componentes individuales ya manifiestan una transición de fase (lo cual se produce, por lo tanto, a temperaturas relativamente inferiores).

[0010] En tales casos, debería hacerse referencia, no a dichos puntos de inflexión, sino solamente al punto de inflexión correspondiente al reblandecimiento del material de sellado en conjunto.

[0011] Requisitos más específicos incluyen, por ejemplo, los siguientes aspectos:

- La composición del material debe seleccionarse de tal manera que se eviten sustancias no deseables. Por tanto, el sellador no debe contener ninguna sustancia que esté clasificada como portadora de un riesgo para la salud, en particular plastificantes, tales como ftalatos; semicarbazida y sus fuentes, en particular ADC y OBSH; ácido 2-etilhexanoico y sus fuentes; compuestos organoestánicos; aminas aromáticas primarias, bisfenoles, nonilfenol; BADGE; fotoiniciadores; compuestos perhalogenados; melamina.

Para algunas aplicaciones no es deseable la presencia de contenidos superiores de sustancias líquidas (a temperatura ambiente). El contenido de dichas sustancias (por ejemplo, aceite mineral blanco) debe limitarse, entonces, a un máximo de un 10%, preferentemente menos, y, en algunos casos, el sellador no debe tener ningún contenido detectable de dichas sustancias líquidas.

En caso de que deban evitarse el bisfenol-A y la melamina, para el cierre de los envases se usan barnices que no contienen dichas sustancias. El sellador debe tener, entonces, una composición tal que se logre una unión permanente con dichos barnices.

La composición del material debe seleccionarse de tal manera que el material de sellado satisfaga también requisitos estrictos durante su uso.

De este modo, el material de sellado debe ser utilizable bajo condiciones de esterilización, es decir, debe resistir una esterilización por encima de 100°C, o incluso hasta 132°C. Para algunas aplicaciones, el material de sellado debe presentar una función de barrera, es decir, debe reducir o evitar la penetración de sustancias no deseables en el envase. Para aplicaciones especiales, debe ser posible dotar al material de sellado de aditivos absorbentes (por ejemplo, absorbentes de oxígeno) o sustancias captadoras.

- El material de sellado debe tener las propiedades de procesado requeridas.

Hablando en términos generales, debe resultar posible reblandecerlo térmicamente de manera adecuada, para su uso con máquinas de procesado convencionales (en particular, en moldeo por inyección, aunque también para extrusión con el subsiguiente estampado o moldeo con compresión).

No obstante, después de su inserción en el cierre para envases y de su enfriamiento a la temperatura de aplicación deseada (habitualmente temperatura ambiente, aunque, según el caso, también a temperaturas inferiores, por ejemplo, en el compartimento refrigerado), debe tener las propiedades de sellado requeridas.

Para cierres de envases pequeños, también debe resultar posible aplicar el material de sellado sobre la superficie completa.

Para PT (cierres Press-on Twist-off®), el material de sellado debe formar tanto el elemento de sellado como también la rosca interna del tapón, y, de este modo, debe poder aplicarse, por lo tanto, (en forma de un denominado "anillo contorneado") tanto en la superficie interior como en la falda del tapón, y debe poder formar los elementos roscados cuando el tapón se presiona.

Para algunas aplicaciones, el material de sellado debe poder formarse "fuera de la cáscara", es decir, fuera del cierre, obteniendo el inserto de sellado, el cual, a continuación, se inserta en el cierre de envases en forma de un anillo de sellado acabado, etcétera.

El material de sellado debe resultar adecuado, en particular, para cierres metálicos, y compuestos de metal-plástico, a los que se les puede aplicar barniz en el interior, aunque también debe resultar adecuado para cierres plásticos.

El material de sellado debe resultar adecuado para el envasado estándar de alimentos.

El inserto de sellado debe poder esterilizarse (hasta 132°C).

El inserto de sellado debe resistir el post-tratamiento (pasteurización, etcétera) bajo resistencia y evacuación; si fuera necesario, debe presentar retención de vacío y, posiblemente, propiedades de barrera.

El inserto de sellado debe resultar adecuado para envases estándar realizados con metal, plástico, vidrio, etcétera.

Cuando esté en contacto con la sustancia de carga, especialmente en el caso de alimentos grasos, bebidas alcohólicas y otros productos con carácter lipófilo (en comparación con el agua), el inserto de sellado no debe liberar ningún componente o los menos posibles hacia la sustancia de carga.

El inserto de sellado debe presentar valores de destorsión suficientemente bajos como para poder retirar el cierre del envase (si fuera necesario, durante el enfriamiento) con una fuerza adecuada. Al mismo tiempo, el efecto de sellado del elemento de sellado debe durar durante toda la vida útil pretendida (vida de almacenamiento mínima) de los alimentos.

[0012] Los objetivos subyacentes de la presente invención se resuelven con los compuestos exentos de PVC definidos en las reivindicaciones independientes. En las reivindicaciones secundarias se definen diseños ventajosos.

3. Sumario de la invención

[0013] En general, de acuerdo con la invención, como material de sellado o sellador se usan compuestos poliméricos. En este caso, un compuesto se interpreta como una mezcla de sustancias que, además de por lo menos un polímero, incluye también otras sustancias. Estas pueden incluir, por ejemplo, otros polímeros, diluyentes, lubricantes, antioxidantes, pigmentos y otros aditivos.

[0014] Los compuestos exentos de PVC según la invención se pueden fluidificar suficientemente a través de calentamiento. Esta es la única manera de que el sellador se pueda aplicar a la pieza de partida del cierre de envases por medio de extrusión o un proceso similar en el área del elemento de sellado a producir.

[0015] A continuación, el compuesto exento de PVC aplicado en el interior del cierre de envases se puede conformar mecánicamente obteniendo el elemento de sellado deseado. Una vez que se ha enfriado, el compuesto aplicado puede conservar su forma y, cuando se cierre, puede encajar de manera ajustada contra la abertura del envase que se va a cerrar con el cierre de envases.

[0016] El compuesto exento de PVC se puede usar, preferentemente, en la producción de cualquier tipo de cierre de envases, por ejemplo, para la producción de elementos de sellado en tapones de rosca con leva, tapas de rosca, tapones de corona giratorios, tapones de rosca para botellas y cierres Press-on Twist-off®.

[0017] Por lo tanto, el compuesto exento de PVC de acuerdo con la invención es, en particular, un material de sellado adecuado para cierres de envases, que

- resulta sencillo de procesar,
- permite un alto rendimiento en producción industrial,
- se puede usar bajo condiciones de pasteurización y/o esterilización,
- no presenta ningún riesgo para la salud, incluso con sustancias de carga grasas,
- se basa, en gran medida o completamente, en polímeros no reticulados y está exento completamente o, en todo caso, sustancialmente, de sustancias que presentan un riesgo para la salud (tales como plastificantes, etcétera),
- es rentable, y/o
- permite la producción de cierres de envases que, cuando se cierran, presentan un efecto de barrera para los gases, un efecto de válvula de alivio de presión y/o una retención del vacío.

[0018] Hablando en términos generales, un material de sellado de acuerdo con la invención comprende una mezcla de componentes químicamente diferentes, que comprenden por lo menos tres polímeros diferentes y componentes adicionales, tales como lubricantes, estabilizantes y posiblemente componentes adicionales con la finalidad de establecer las propiedades deseadas.

[0019] Un campo especial de aplicación para la invención es el de los cierres Press-on Twist-off®, que, por ejemplo, son muy populares en la alimentación para bebés.

[0020] Por definición, un “*cierre Press-on Twist-off®*” es un cierre que se presiona sobre el envase cuando se cierra por primera vez (“*Press-on*”), pero que debe girarse cuando se retira (“*Twist-off*”). Esto se sitúa en contraposición con los tapones de rosca, que requieren un movimiento de giro tanto cuando se cierra el envase como cuando se abre.

[0021] El principio básico de los cierres para envases Press-on Twist-off® se describe, por ejemplo, en la memoria descriptiva de patente US 3.270.904, publicada en 1966:

Se aplica una masa de plástico a las paredes laterales del cierre de envases, deformándose dicha masa de plástico al cerrarse el envase de tal manera que se forman roscas que interaccionan con los elementos roscados del envase (véase la columna 2, línea 16 del documento US 3.270.904). Por contraposición a los tapones roscados y a los tapones de rosca de tipo leva, el cuerpo principal (metálico) del cierre de envases como tal no presenta ninguna rosca; la rosca queda formada exclusivamente por el material polimérico del sellador. Debido a las roscas formadas cuando se presiona el cierre del envase, es absolutamente necesario un movimiento de giro para retirar el cierre del envase. En un cierre de envases Press-on Twist-off® (en el documento US 3.270.904 denominado *Press-on Turn-off Cap*), la masa de plástico aplicada en el interior del cierre de envases cumple, por lo tanto, una función tanto de sellado como de sujeción (véase la “*dual function*” descrita en la columna 2, líneas 4 a 10 del documento US 3.270.904).

[0022] Hasta el momento, todavía siguen usándose compuestos basados en PVC a nivel industrial para dichos cierres de envases.

[0023] Aunque la funcionalidad básica de los cierres de envases Press-on Twist-off® ha sido conocida durante décadas, a día de hoy su producción rentable (es decir, rápida) sigue planteando un desafío considerable para la industria del envasado. Aquellos versados en la materia tienen que afrontar las siguientes tareas en particular:

- El sellador aplicado en el interior del cierre de envases debe entrar en contacto necesariamente con los alimentos del envase que se va a cerrar. Dado el hecho de que la migración de componentes del inserto de sellado del cierre de envases hacia los alimentos no solamente no es deseable, sino que además está regulada estrictamente por disposiciones estatutarias (véase el primer párrafo de la página 15 de la descripción de la presente solicitud), la selección de materiales de sellado que se pueden concebir en teoría ya queda limitada desde el principio. Durante años se ha buscado un sustituto para los compuestos de PVC sin éxito.

Para alimentos para bebés, resultan especialmente adecuados los envases exentos de melamina. Normalmente, los cierres de envases correspondientes requieren un recubrimiento exento de melamina en el interior. Son adecuadas, por ejemplo, las lacas de poliéster. A continuación, el material de sellado debe poder pegarse en un grado suficiente a dichos barnices.

- El material de sellado aplicado en el interior de la placa de cubrición sirve para sellar herméticamente el envase que se va a cerrar, es decir, tiene necesariamente una función de sellado. Por contraposición, el material de sellado aplicado a las paredes laterales del cierre del envase sirve para interaccionar con los elementos roscados, especialmente cuando el mismo se abre, y, por lo tanto, tiene, predominantemente, una función de palanca (véase la Fig. 2 del documento US 3.270.904). Teniendo en cuenta estas funciones diferentes, parecería oportuno usar dos materiales diferentes con propiedades materiales personalizadas para la función respectiva. No obstante, una realización de este tipo se podría producir únicamente con unos gastos considerables y, por lo tanto, no resulta en absoluto interesante considerando aspectos económicos. Las elevadas velocidades de producción que se desean se logran únicamente si el material es el mismo en el interior de la placa de cubrición y en las paredes laterales del cierre del envase.
- Para la función de sellado, se requiere un material al menos parcialmente elástico, que pueda producir el encaje ajustado requerido en el borde del envase, una retención de vacío y, posiblemente, también un efecto de barrera contra la entrada de contaminantes, oxígeno, etcétera.
- Por contraposición, para la función de sujeción se requiere un material bastante rígido/duro, ya que, de otro modo, el cierre del envase se podría desprender sin ningún movimiento de giro o los elementos roscados del cierre no podrían resistir las fuerzas de destorsión. Por lo tanto, el uso del mismo material tanto para la función de sujeción como para la función de sellado plantea un desafío significativo para aquellos versados en la materia.
- Debe resultar posible dar al material de sellado la forma requerida en la pieza de partida del cierre, en particular, a través de estampado o moldeo por inyección. Al hacerlo, el anillo de sellado debe formarse de tal manera que, cuando se cierre el envase, el mismo se apoye de manera ajustada contra el borde de abertura del envase. Al mismo tiempo, el material que forma la rosca interna cuando se presiona el cierre, también debe distribuirse en la pared lateral interior (falda) del cierre. Con este fin, el componente fluido, suficientemente calentado, debe poder

fluir uniformemente a la temperatura de estampado en sentido lateral en torno a la estampa hacia el espacio entre la estampa y la pared lateral del cierre.

- La elección del material de sellado correcto se ve complicada, además, por las propiedades térmicas requeridas. Cuando se aplica la tapa, el material de sellado debe ser suficientemente deformable para formar los elementos roscados del envase que se va a cerrar. No obstante, el material de sellado debe resistir condiciones de pasteurización y/o esterilización y, por tanto, puede, por ejemplo, ser fluido únicamente hasta cierto punto.

[0024] Resulta claramente evidente que la provisión de un cierre para envases Press-on Twist-off® exento de PVC le plantea a la persona versada en la materia una tarea mucho más desafiante que la provisión de un cierre para envases diferente.

[0025] En la técnica anterior, ya se han descrito compuestos exentos de PVC para ciertos cierres, los cuales, sin embargo, no se han usado a un nivel industrial.

[0026] Por ejemplo, el documento WO 2009/059788 da a conocer un compuesto con un copolímero de etileno-octeno, mezclado con etileno-acetato de vinilo (EVA) y polipropileno (PP). No obstante, en la práctica se ha demostrado que estos compuestos con un alto contenido de EVA (en este caso: 40%) son menos preferidos. La invención comprende, preferentemente, compuestos con un contenido de EVA inferior al 40%, y, de manera particular, preferentemente compuestos que no contienen EVA.

[0027] A partir de la solicitud de patente internacional PCT/EP2009/008273, se conoce un compuesto que contiene dos polímeros, a saber un copolímero en bloque de etileno-octeno (39,1%) y un copolímero aleatorio de etileno-octeno (60%) con un valor medido de 85 en la escala de dureza Shore A y 25 en la escala de dureza Shore D.

[0028] Incluso esta formulación sigue sin cumplir todos los requisitos, en particular, para cierres Press-on Twist-off®, que pueden resistir un postratamiento de pasteurización o incluso esterilización del envase lleno y cerrado. Por contraposición, la invención introduce compuestos, que se pueden usar para lograr de manera mucho más adecuada requisitos de acuerdo con la reivindicación, por ejemplo, elementos de sellado para cierres Press-on Twist-off®. A partir del documento JP 2000 239481 se conoce un cierre para envases, con un inserto de sellado realizado con un compuesto polimérico exento de PVC que comprende un TPE, un homopolímero de PP y una TPO.

[0029] A partir del documento EP 2 223984 se conoce un cierre para envases con un inserto de sellado realizado con un compuesto polimérico exento de PVC que comprende un PP, un OBC y un EVA (14% VA).

4. Definiciones

[0030] En el contexto de la presente invención, el término "*compuestos exentos de PVC*" significa un compuesto que comprende menos de un 1% en peso, preferentemente menos de un 0,5% en peso, incluso más preferentemente menos de un 0,1% en peso o menos de un 1% en peso de PVC y, con la mayor preferencia (dentro de los límites de una determinación analítica) no comprende PVC en absoluto (basándose todos los valores en el peso total del compuesto exento de PVC). En el contexto de la presente invención, se considera que son "*compuestos exentos de PVC*" únicamente aquellos compuestos que se pueden usar como selladores en cierres para envases. Por ejemplo, un adhesivo fundible o un polímero puro no es un "*compuesto exento de PVC*" en el contexto de la presente invención, ni siquiera si no contiene PVC.

[0031] En el contexto de la presente invención, el término "*plástico*" se refiere a un material que comprende por lo menos un polímero sintético o semisintético.

[0032] En el contexto de la presente invención, el término "*copolímero en bloque*" se refiere a un copolímero consistente en secuencias o bloques más largos de cada monómero (por ejemplo, AAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBBB...). Dependiendo del número de bloques, se les hace referencia también como copolímeros dibloque, tribloque, etcétera.

[0033] En el contexto de la presente invención, el término "*aleación elastomérica*" se refiere a una mezcla que comprende una matriz plástica y un elastómero, posiblemente dispersado en la misma. La matriz plástica puede ser, por ejemplo, un termoplástico.

[0034] En el contexto de la presente invención, el término "*termoplástico*" se refiere a un material plástico que se puede deformar plásticamente por calentamiento, siempre que la temperatura alcanzada mediante el calentamiento se sitúe dentro de un intervalo de temperaturas específico del material. Hasta un límite superior específico del material, un termoplástico se puede calentar y enfriar de manera reversible sin descomposición térmica.

[0035] En el contexto de la presente invención, el término "*elastómero*" se refiere a un plástico dimensionalmente estable que, típicamente, tiene la capacidad de deformarse elásticamente a temperatura ambiente. Típicamente, el

punto de transición vítrea de un elastómero está por debajo de la temperatura ambiente. Típicamente, los elastómeros como tales no se pueden fundir.

5. Descripción detallada de la invención

[0036] En general, los compuestos según la invención comprenden por lo menos dos polímeros química y físicamente diferentes, y, además,

- un tercer polímero que es diferente química y físicamente con respecto a los dos polímeros antes mencionados; y/o
- valores medidos de entre 40 y 95 en la escala de dureza Shore A, y, preferentemente, entre 45 y 90, más preferentemente entre 50 y 85 (en particular entre 70 y 85) tanto a 30 min/20°C como a 24 h/20°C y, preferentemente, una deformación remanente por compresión CS (en porcentaje, análoga a la ASTM D 395-97, método B a 22 h/70°C) entre 40 y 95, más particularmente entre 50 y 90, preferentemente entre 50 y 80, más preferentemente entre 50 y 70 y particularmente entre 50 y 60. De acuerdo con la invención, se desea que la CS esté por debajo de 20 a 22 h/20°C y por debajo de 95 a 22 h/100°C, especialmente por debajo de 90 y especialmente, de manera preferente, entre 80 y 90.

5.1 Realizaciones preferidas con 3 polímeros

[0037] Según la invención, el sellador exento de PVC es una mezcla que comprende por lo menos tres plásticos diferentes, a los que se hace referencia, en la presente, en lo sucesivo, como plástico 1, plástico 2 y plástico 3.

[0038] El compuesto exento de PVC según la invención comprende:

- Plástico 1
- Plástico 2
- Plástico 3
- opcionalmente, plástico 4,
- opcionalmente, por lo menos un componente líquido
- opcionalmente, por lo menos un lubricante
- opcionalmente, por lo menos un estabilizante,
- opcionalmente, por lo menos un pigmento, y/o
- opcionalmente, por lo menos una sustancia de carga

[0039] El plástico 1 comprende un polímero termoplástico esencialmente no elástico, a saber polipropileno (PP).

[0040] A continuación, los otros plásticos son preferentemente elastómeros termoplásticos o polímeros termoplásticos elásticos.

[0041] Habitualmente, se hace una distinción entre dos tipos de termoplásticos elásticos: (A) copolímeros en bloque y (B) aleaciones elastoméricas.

[0042] En el contexto de la presente invención, los términos "plástico 1", "plástico 2" y "plástico 3" deben interpretarse en un sentido amplio. El plástico 1, el plástico 2 y el plástico 3 pueden ser sustancias puras (por ejemplo, un copolímero en bloque, un homopolímero, etcétera) o mezclas (por ejemplo, una mezcla polimérica, una aleación polimérica, etcétera). Si el plástico 1, 2 y/o 3 es una mezcla polimérica o aleación polimérica, el compuesto exento de PVC según la invención comprende más de 3 tipos diferentes de polímeros.

[0043] Se ha demostrado sorprendentemente ahora que el problema subyacente de la presente invención se puede resolver en realizaciones preferidas de la invención con un compuesto exento de PVC que comprenda el plástico 1, el plástico 2 y el plástico 3, los cuales se seleccionan de manera específica y adecuada de entre el gran número de dichos plásticos conocidos.

[0044] Según la invención, el **plástico 1** es un polímero (o una mezcla polimérica) que tiene, principalmente, las propiedades de un termoplástico y comprende un termoplástico típico, a saber polipropileno.

[0045] Por contraposición, el **plástico 2** es, preferentemente, un elastómero termoplástico. En una realización particularmente preferida, el plástico 3 es un material, tal como, por ejemplo, SEBS.

[0046] Según la invención, el **plástico 3** es un termoplástico elástico que representa un compromiso equilibrado entre un elastómero y un termoplástico, es decir, un POE.

[0047] En una realización preferida de la invención, el compuesto según la invención no comprende compuestos en los que los componentes principales poliméricos consisten en entre un 39 y un 40% de copolímero en bloque de etileno-octeno y entre un 45 y un 60% de copolímero aleatorio de etileno-octeno, en particular, si hay también un contenido de PP de hasta un 10% de PP.

[0048] En ciertas realizaciones de la invención, el componente polimérico principal es un elastómero termoplástico o un termoplástico elástico, seleccionado, en particular, de SEBS, elastómeros basados en propileno y terpolímeros.

[0049] En la Figura 1 se muestra esquemáticamente una realización preferida de la presente invención.

5.1.1 Relaciones entre el plástico 1, el plástico 2 y el plástico 3

[0050] La selección de los plásticos 1, 2 y 3 de acuerdo con la invención puede diferir de manera considerable en función del campo de aplicación. No obstante, con independencia del tipo de cierre para envases, a los plásticos 1, 2 y 3 se les aplica por lo menos una de las siguientes relaciones.

[0051] En realizaciones preferidas de la invención, se aplican varias incluso la totalidad de las siguientes relaciones:

Temperatura mínima a la que es posible una deformación plástica:

Plástico 1 < plástico 3 < plástico 2

Temperatura vítrea (T_g).

Plástico 1 > plástico 3 > plástico 2

Dureza Shore A.

Plástico 1 > plástico 3 > plástico 2

Módulo de elasticidad

Plástico 1 > plástico 3 > plástico 2

Deformación remanente por compresión (22 h / 70°C)

Plástico 1 > plástico 3 > plástico 2

5.1.2 Elección del plástico 1, del plástico 2 y del plástico 3

[0052] El plástico 1, el plástico 2 y el plástico 3 son, preferentemente, plásticos conocidos, disponibles comercialmente. Sobre la base de la información anterior sobre la deformación remanente por compresión, la dureza Shore A, la temperatura vítrea, etcétera, aquellos versados en la materia pueden identificar plásticos, polímeros, aleaciones poliméricas, etcétera, adecuados, comercialmente disponibles.

[0053] Los siguientes productos comerciales pueden considerarse como plástico 1: polipropileno catalizado con metaloceno, tal como, por ejemplo, Metocene® HM.

[0054] Pueden considerarse como plástico 2 los siguientes productos comerciales, entre otros: SEBS, por ejemplo, Taipol® ó Kraton®; OBCs, tales como, por ejemplo, Infuse®.

[0055] Pueden considerarse como plástico 3 los siguientes productos comerciales, entre otros: termoplásticos elásticos, es decir, POEs, tales como Engage®, Vistamaxx®.

5.1.3 Cantidades

[0056] Las proporciones en peso de los plásticos 1, 2 y 3 en el compuesto exento de PVC según la invención pueden variar en función del uso.

[0057] Típicamente, la proporción en peso del **plástico 1** varía entre por encima del 0% en peso y el 80% en peso, con respecto al peso total del compuesto exento de PVC según la invención. Preferentemente, la proporción en peso del plástico 1 varía entre el 10% en peso y el 70% en peso, con respecto al peso total del compuesto exento de PVC según la invención. Con la mayor preferencia, la proporción en peso del plástico 1 varía entre el 10% en peso y el 50% en peso, con respecto al peso total del compuesto exento de PVC según la invención. Típicamente, la proporción en peso del **plástico 2** varía entre por encima del 0% en peso y el 100% en peso, más particularmente, el 70% en peso, con respecto al peso total del compuesto exento de PVC según la invención. Preferentemente, la proporción en peso del plástico 2 varía entre el 10% en peso y el 50% en peso, con respecto al peso total del compuesto exento de PVC según la invención. Con la mayor preferencia, la proporción en peso del plástico 2 varía entre el 20% en peso y el 35% en peso, con respecto al peso total del compuesto exento de PVC según la invención.

[0058] Típicamente, la proporción en peso del **plástico 3** varía entre el 10% en peso y el 50% en peso, con respecto al peso total del compuesto exento de PVC según la invención. Preferentemente, la proporción en peso del plástico 3 varía entre el 15% en peso y el 40% en peso, con respecto al peso total del compuesto exento de PVC según la invención. Con la mayor preferencia, la proporción en peso del plástico 3 varía entre el 20% en peso y el 40% en peso, con respecto al peso total del compuesto exento de PVC según la invención.

[0059] Aquellos versados en la materia entenderán que la suma del porcentaje en peso del plástico 1, del plástico 2 y del plástico 3 no puede superar el 100% en peso. Si la suma del porcentaje en peso del plástico 1, del plástico 2 y del plástico 3 es inferior al 100% en peso, el compuesto exento de PVC comprende otros componentes.

5.1.4 Otros componentes opcionales

[0060] Opcionalmente, el compuesto según la invención puede comprender un componente líquido, tal como aceite mineral blanco, en particular en el caso de compuestos que comprendan un elastómero termoplástico, tal como SEBS. Dichos compuestos pueden ser esterilizables, pero resultan menos adecuados para sustancias de carga grasas.

[0061] Adicionalmente, el compuesto según la invención puede incluir lubricantes. La finalidad del lubricante es reducir la resistencia a la destorsión.

[0062] Adicionalmente, si fuera necesario, se proporcionan componentes comunes, tales como estabilizantes, pigmentos, sustancias de carga, etcétera, en las proporciones pequeñas habituales.

5.1.5 Realizaciones ejemplificativas

[0063]

Realización ejemplificativa 1

Plástico 1	Polipropileno	10% en peso
Plástico 2	Copolímero en bloque de olefinas	48,8% en peso
Plástico 3	Elastómero de poliolefina	40% en peso
Lubricante		0,6% en peso
Estabilizante		0,3% en peso
Pigmento		0,3% en peso

Dureza Shore A (24 h / 20°C) = 78
CS (22 h / 70°C) = 59

[0064] Este sellador resulta altamente adecuado para sustancias de carga grasas y se puede pasteurizar, aunque no esterilizar. Se puede usar con resistencia a una temperatura de hasta 98°C, sin resistencia hasta un máximo de 105°C.

Realización ejemplificativa 2

Plástico 1	Polipropileno	26% en peso
Plástico 2	SEBS	27% en peso
Plástico 3	Elastómero de poliolefina	38% en peso
Agente de unión	Poliéster	8% en peso
Lubricante		0,5% en peso
Estabilizante		0,2% en peso
Pigmento		0,3% en peso

[0065] Este sellador es adecuado para tapones de PT. Es adecuado para sustancias de carga grasas y se puede esterilizar. Shore A (24 h / 20°C) = 78
CS (22 h / 70°C) = 69

Realización ejemplificativa 3

Plástico 1	Polipropileno	35% en peso
Plástico 2	Copolímero en bloque de olefinas + SEBS	44% en peso
Plástico 3	Elastómero de poliolefina	20% en peso
Lubricante		0,5% en peso
Estabilizante		0,5% en peso

Shore A (24 h / 20°C) = 90

[0066] Esta realización es adecuada para sustancias de carga grasas y se puede esterilizar. Es adecuada para tapones de PT.

5 **[0067]** La idoneidad en relación con la esterilización se puede determinar por medio de pruebas apropiadas sobre el sellador.

10 **[0068]** La predicción de esta idoneidad es posible usando el Análisis Térmico Dinámico-Mecánico (DMTA) ampliamente conocido. En principio, se determina la curva de calentamiento para (la tangente de) el ángulo de fase delta; su punto de inflexión debería estar claramente (de manera habitual por lo menos 10°C) por encima de la temperatura de esterilización pretendida.

REIVINDICACIONES

1. Cierre para envases realizado con metal o plástico para un envase destinado a alojar alimentos o bebidas, con un inserto de sellado realizado con un material de sellado que comprende por lo menos un polímero mezclado con otras sustancias, caracterizado por que el material de sellado está compuesto de tal manera que el inserto de sellado resiste una esterilización a temperaturas por encima de 100°C y hasta 132°C, y por que el material de sellado presenta una curva de calentamiento para la tangente del ángulo de fase (delta) en un análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA), situándose el punto de inflexión por encima de la temperatura de esterilización requerida, con lo cual
 - el material de sellado no contiene PVC y esencialmente ningún polímero reticulado,
 - el material de sellado está esencialmente exento de componentes que son líquidos a la temperatura de aplicación;
 - el material de sellado da valores medidos de entre 40 y 95 en la escala de dureza Shore A, y
 - el material de sellado comprende por lo menos tres polímeros diferentes, siendo el primero polipropileno, mientras que el segundo polímero es un POE, y el tercer polímero es un elastómero termoplástico (TPE).
2. Cierre para envases según la reivindicación 1, caracterizado por que el punto de inflexión se sitúa en una región (en particular aproximadamente sinusoidal) de la curva de calentamiento, que se corresponde con el reblandecimiento del material de sellado en conjunto y está, preferentemente, por lo menos 10°C por encima de la temperatura de esterilización pretendida.
3. Cierre para envases según la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, caracterizado por que el punto de inflexión se sitúa en un intervalo de temperaturas de la curva de calentamiento en el cual ya se han completado esencialmente transiciones de fase de componentes individuales a temperaturas inferiores.
4. Cierre para envases según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde el inserto de sellado del cierre para envases está dispuesto de tal manera que, en el estado cerrado, sella la abertura del envase, en donde el cierre para envases está realizado, preferentemente, con metal.
5. Cierre para envases según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el cierre para envases se corresponde con un diámetro interior del cierre para envases superior a 2,5 cm, preferentemente superior a 3 cm, más preferentemente de por lo menos 3,5 cm, de manera particularmente preferente de por lo menos 3,8 cm y posiblemente superior a 4 cm.
6. Cierre para envases según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el cierre para envases está configurado como una cubierta de rosca para una botella, vaso o similar.
7. Cierre para envases según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde el cierre para envases es una tapa con uñas de cierre, un cierre Press-On Twist-Off®, una tapa de encaje por clic a presión, un tapón engarzable o desechable (por ejemplo, Pano AK) o un cierre metálico del tipo aplicado con rodillos conformadores.
8. Cierre para envases según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el inserto de sellado está diseñado como un inserto interior en la superficie interior y, en el caso de los cierres Press-On Twist-Off®, también en la falda del cierre para envases ("anillo contorneado"), y está configurado preferentemente en una forma de anillo o disco circular.
9. Cierre para envases según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material de sellado está configurado de tal manera que el inserto de sellado se puede usar durante un tratamiento térmico (con o sin presión) del envase lleno con fines de esterilización (por encima de 98°C, preferentemente por encima de 105°C, de manera particularmente preferente por encima de 120°C y especialmente entre 121°C y 132°C).
10. Cierre para envases según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el cierre para envases en el estado cerrado tiene un efecto de barrera contra gases, una retención de vacío y/o un efecto de válvula de alivio.
11. Cierre para envases según una de las reivindicaciones anteriores, por el cual el material de sellado contiene no más de un 10% de componentes que son líquidos a temperatura ambiente, y especialmente no contiene componentes que son líquidos a temperatura ambiente dentro de los límites de determinación.
12. Cierre para envases según la reivindicación 11, por el cual el material de sellado contiene menos de un 4% de diluyentes y preferentemente no contiene diluyentes (en particular aceite mineral blanco), y preferentemente no contiene plastificantes, en particular ningún ftalato.

13. Cierre para envases según una de las reivindicaciones anteriores, donde el material de sellado presenta valores de medición entre 40 y 95 en la escala de dureza Shore A, y en la prueba de deformación remanente por compresión según la ASTM D395-97 método B a 22 h/70°C, el material de sellado presenta una deformación remanente por compresión (CS) de entre el 25 y el 90%, preferentemente entre el 55 y el 90%.
5
14. Cierre para envases según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material de sellado contiene entre un 0,1 y un 80%, preferentemente entre un 20 y un 60% y de manera particularmente preferente entre un 40 y un 50%, de por lo menos un copolímero en bloque, por el cual el copolímero en bloque es preferentemente un interpolímero de etileno con por lo menos una alfa-olefina C₃-C₂₀ ó un copolímero de etileno con una alfa-olefina C₃-C₂₀, opcionalmente en combinación con otros monómeros insaturados, por lo cual el copolímero en bloque tiene preferentemente una densidad de 0,85 a 1,1 g/cm³ y preferentemente tiene un índice de fluidez (MFI) de 0,01 g/10 min a 1.000 g/10 min, en particular un MFI de 1 g/10 min a 100 g/10 min, con una carga de 5 kg a 190°C, y está realizado de manera particularmente preferente con un etileno y un alqueno, en particular seleccionado de propeno, buteno, hexeno y octeno y específicamente octeno.
10
15. Cierre para envases según la reivindicación 14, caracterizado por que el material de sellado contiene entre un 0,1% y un 80%, preferentemente entre un 20 y un 60%, de manera particularmente preferente entre un 40 y un 50% de por lo menos un copolímero aleatorio, por el cual el copolímero aleatorio es preferentemente un interpolímero lineal de etileno y una alfa-olefina C₃-C₂₀ ó un interpolímero ramificado de etileno y una alfa-olefina C₃-C₂₀, y preferentemente tiene una densidad de 0,80 a 1,1 g/cm³ y preferentemente un índice de fluidez (MFI) de 0,15 g/10 min a 100 g/10 min.
15
16. Cierre para envases según una de las reivindicaciones 14 y 15, caracterizado por que el copolímero aleatorio comprende dos alquenos, en particular seleccionados de etileno, propeno, buteno, hexeno y octeno, y en particular etileno y octeno, por el cual el copolímero se polimeriza preferentemente por medio de catálisis con metalocenos.
20
17. Cierre para envases según una de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado por que la composición contiene hasta un 50%, en particular hasta un 25% de poliolefinas, y, preferentemente, comprende por lo menos un polímero basado en propileno con un intervalo de fusión por encima de 90°C.
25
18. Cierre para envases según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material de sellado tiene valores de medición entre 65 y 90 en la escala de dureza Shore A y preferentemente entre 75 y 90 en la escala de dureza Shore A y/o la deformación remanente por compresión del material de sellado a 22 h/70°C está entre el 55% y el 75% y en particular en aproximadamente el 70%.
30
19. Cierre para envases según una de las reivindicaciones anteriores, donde el material de sellado, sobre la base de su peso total, contiene menos de un 10% en peso, de manera particularmente preferente menos de un 5% en peso, de polímero reticulado y, específicamente, no contiene en absoluto ningún polímero reticulado.
35
20. Cierre para envases según una de las reivindicaciones anteriores, con un contenido de Poliéster en el material de sellado.
40
21. Uso de un cierre para envases según una de las reivindicaciones anteriores, donde el material de sellado está esencialmente exento de componentes que son líquidos a la temperatura de aplicación (en particular aceites), para sustancias de carga grasas, donde la migración de componentes del material de sellado a las sustancias de carga cumple con las regulaciones del Reglamento (EC) n.º 1935/2005, preferentemente también el Reglamento (EC) n.º 2023/2006, y las Directivas 2002/72/EC y 2007/19/EC, y de manera particularmente preferente el Reglamento (EU) n.º 10/2011.
45
22. Envase, en particular frasco con cubierta de rosca, para bebidas o alimentos, con un cierre para envases según una de las reivindicaciones anteriores.
50

Fig. 1

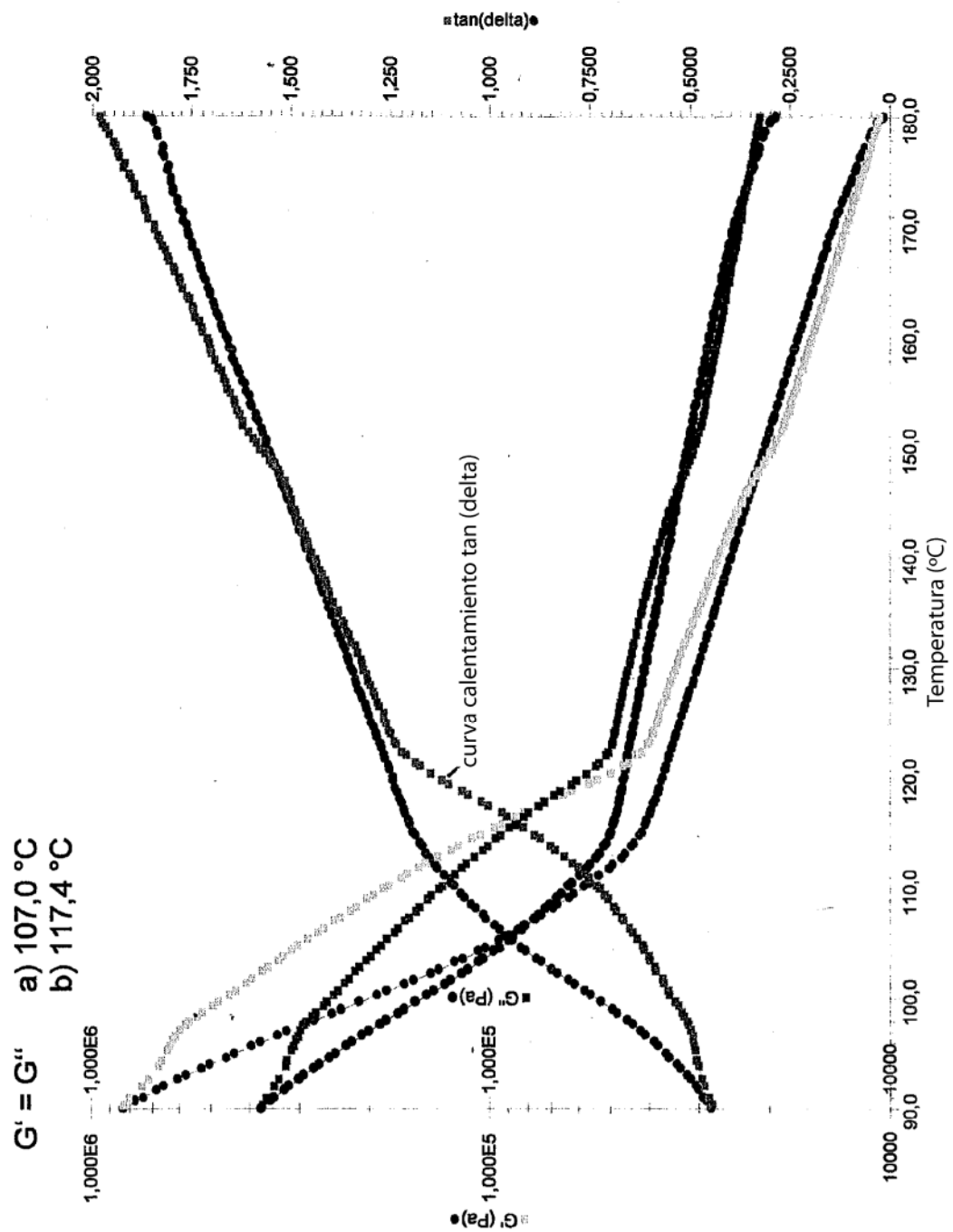


Fig. 2

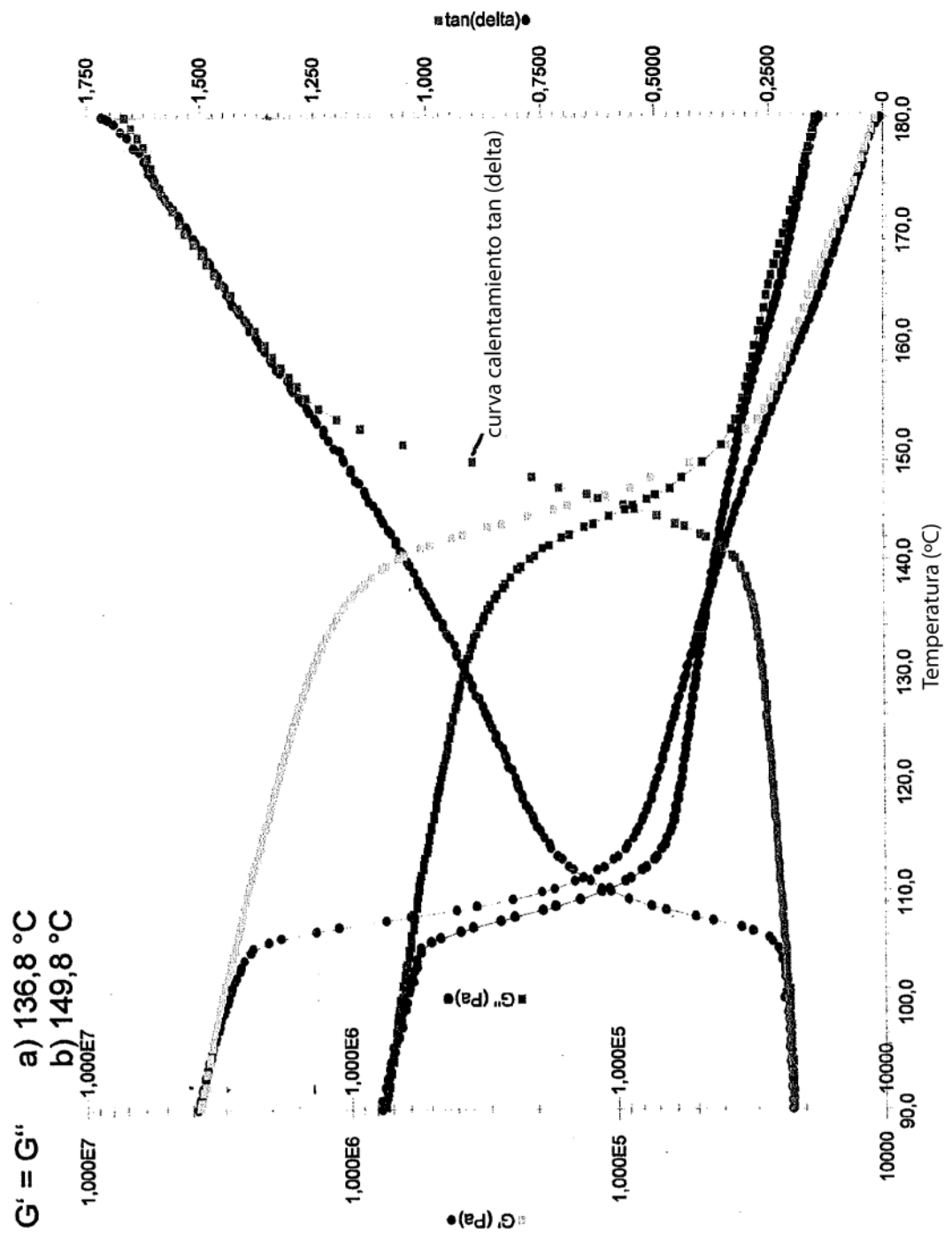


Fig. 3

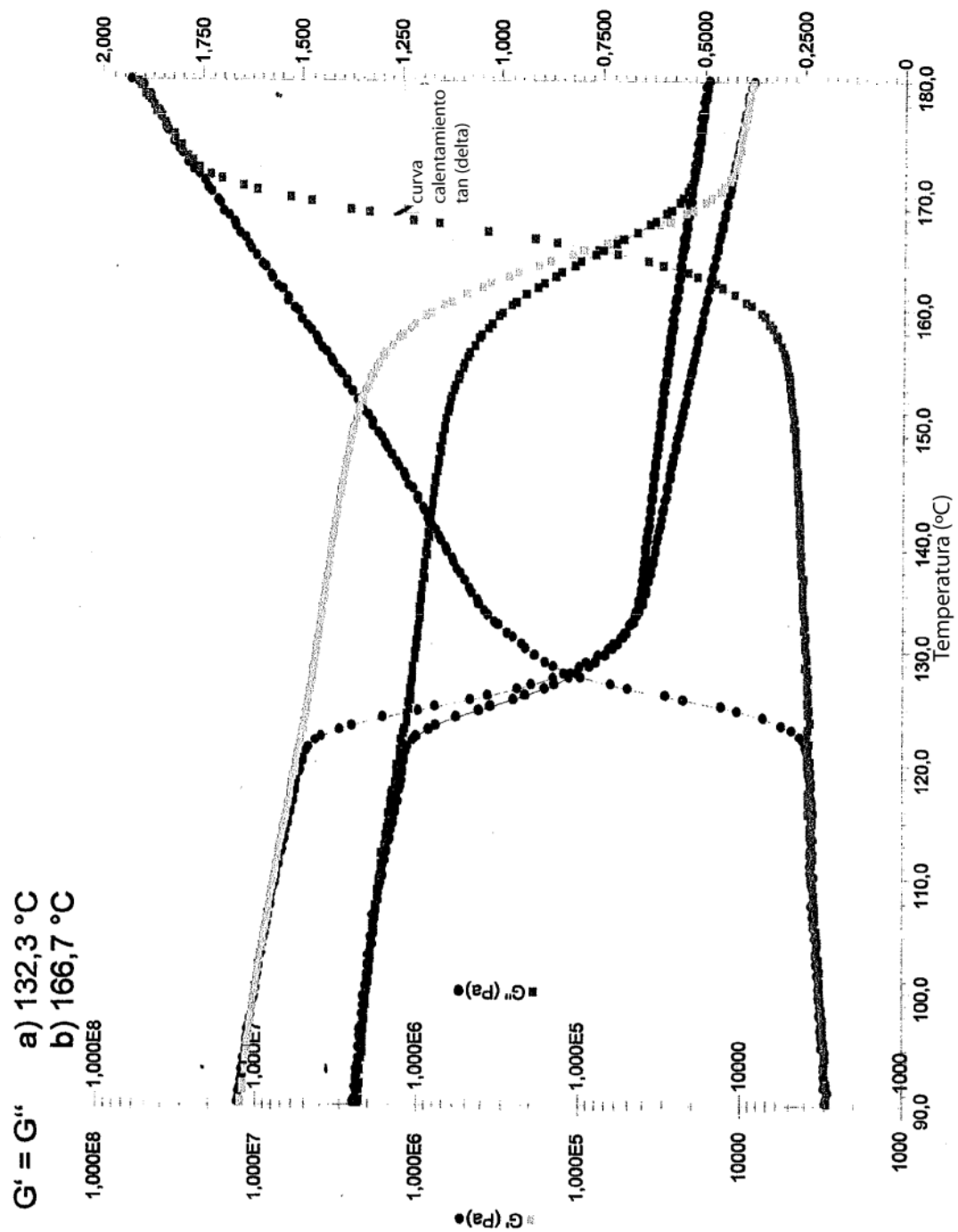


Fig. 4

