

Material de sellado a base de (co)polímero de buteno para cierres de recipientes

La invención se refiere a un cierre de recipiente, en particular un cierre al vacío con bloqueo giratorio, que comprende un elemento de sellado que contiene o consiste en un compuesto polimérico. Más específicamente, la invención se refiere a cierres de recipientes con un inserto de sellado a base de polímero para frascos y otros recipientes para contener bebidas y productos alimenticios. Los cierres de recipientes están libres de sustancias halogenadas y también son adecuados para aplicaciones exigentes.

Alimentos y bebidas se envasan en varios tipos de recipientes para su transporte y almacenamiento. Estos recipientes con frecuencia deben ser sellables para que el contenido no se escape y también estén protegidos del ingreso de sustancias no deseadas que pueden contaminar o dañar el contenido. En muchas aplicaciones no solo los contaminantes sólidos o líquidos son un problema. Si el contenido es sensible a las sustancias gaseosas, también se debe evitar su ingreso. Esto se consigue mediante un cierre de recipiente adecuadamente diseñado.

Los recipientes de metal y/o plástico se conocen desde hace mucho tiempo. En forma de tapones de rosca, tapones giratorios y tapones de corona, por ejemplo, se utilizan para sellar recipientes como frascos, botellas y similares. Dichos recipientes tienen una abertura que debe cerrarse con el cierre de recipiente. Los cierres al vacío por giro (turn-lock), que incluyen los cierres twist-off® y a presión, ocupan un lugar especial en este sentido, ya que deben garantizar la retención del vacío durante períodos de hasta tres años en lugar de la estanqueidad por sobrepresión.

El recipiente debe estar suficientemente sellado para evitar que el contenido se escape y para protegerlo del ingreso de sustancias indeseables, incluidas sustancias gaseosas como oxígeno, tricloroanisol y otras, o la pérdida de vacío.

La estanqueidad necesaria generalmente se logra mediante un inserto de sellado hecho de un material que es lo suficientemente fuerte por un lado, pero también elástico por el otro, y está dispuesto en el cierre de recipiente de tal manera que entra en contacto con la boca

del recipiente cuando el cierre de recipiente se pone sobre el recipiente. En la mayoría de los casos, el inserto de sellado tiene forma de disco o de anillo y está dispuesto en el interior del cierre de recipiente. Cuando el recipiente está cerrado, se apoya contra la abertura del recipiente y es presionado contra la abertura por el cierre de recipiente, que se caracteriza porque su dureza junto con su elasticidad proporciona el sellado. Un buen inserto de sellado compensa las irregularidades que siempre están presentes en la abertura del recipiente. Cuanto más irregular sea la abertura del recipiente, mayores serán las exigencias impuestas al inserto de sellado.

Un factor clave para cumplir con estos requisitos es la elección adecuada del material para el inserto de sellado. Muchos materiales conocidos son adecuados para aplicaciones relativamente simples, pero menos o nada para sellos más exigentes.

El inserto de sellado también debe cumplir otros requisitos, como ser pasteurizable o incluso esterilizable para muchas aplicaciones. Debe ser capaz de soportar una presión interna considerable (por ejemplo, en bebidas carbonatadas), pero ceder de forma controlada cuando se supera esta presión (efecto de válvula de sobrepresión). En cambio, en el caso de los cierres al vacío con giro (turn-lock), el inserto de sellado también debe soportar la sobrepresión externa durante determinados procesos de pasteurización y esterilización y mantener el vacío creado en el recipiente después del enfriamiento.

Si el cierre de recipiente es un cierre de bloqueo giratorio, el inserto de sellado no debe ofrecer demasiada resistencia a la torsión del cierre de recipiente en la boca al abrir.

Además, el inserto de sellado debe ser lo más fácil posible de fabricar y conectar al cierre de recipiente. Se sabe de cortes de insertos de sellado en forma de disco de bandas o películas que luego se unen al cierre del recipiente ("moldeo fuera del revestimiento") o, como se prefiere a menudo, insertarlos en el cierre del recipiente de forma fluida, donde se les da forma y se solidifican ("moldeo dentro del revestimiento"). El moldeo dentro del revestimiento también permite producir insertos de sellado en forma de anillo en lugar de en forma de disco.

En el caso de los insertos de sellado a base de polímeros, esto se hace convencionalmente

introduciendo plastisol, seguido de conformación y gelificación (curado por calentamiento) o, en el caso de materiales termoplásticos, introduciendo el material en un estado fluido calentado, seguido de conformación y enfriamiento.

Si bien los insertos de sellado que contienen PVC se usaban ampliamente en el pasado, el PVC y otros materiales que contienen halógenos son ahora objeto de considerable preocupación. Se consideran potencialmente dañinos para la salud y también son difíciles de eliminar. En muchos países, el uso de tales materiales que contienen halógenos está controlado o incluso prohibido por leyes o regulaciones.

Por lo tanto, existe una necesidad considerable de recipientes que no contengan materiales halogenados, sin tener que renunciar a las ventajas que ofrecen los insertos de sellado que contienen PVC como, por ejemplo, en términos de procesamiento, propiedades de sellado, costos y similares.

Ya hay varias propuestas para esto en el estado de la técnica.

Por ejemplo, se sabe desde hace décadas que se fabrican insertos de sellado para tapones de rosca a base de polímeros que no contienen halógenos.

Los polímeros típicos en estos compuestos son termoplásticos, en especial poliolefinas, elastómeros termoplásticos, termoplásticos elásticos y cauchos sintéticos. Los aditivos típicos son plastificantes, aceites, lubricantes, antioxidantes, estabilizadores, pigmentos, rellenos y similares.

Muchos insertos de sellado conocidos se basan en poliolefinas, en su mayoría derivadas de PP, PE y sus copolímeros.

Los insertos de sellado con bases en poli(co)butenos, por otro lado, se han propuesto con mucha menos frecuencia.

EP 3 302 918 ya divulga compuestos poliméricos con bases en copolímeros especiales de 1-buteno, entre otras cosas, pero estos no contienen polímeros de barrera. También se dice

que estos compuestos son adecuados para sellar insertos para cierres de recipientes, pero todos son muy duros.

En este contexto, es un objeto de la invención proponer un cierre mejorado de recipiente, particularmente en lo que respecta a las propiedades del elemento de sellado, cuyo sello se basa en polímeros de buteno.

La combinación de características en la reivindicación independiente sirve para alcanzar este objetivo.

Los desarrollos ventajosos de la invención se definen en las reivindicaciones dependientes.

Los recipientes de acuerdo con la invención, en particular los cierres de bloqueo giratorio al vacío, están provistos de un elemento de sellado que contiene o consiste en un compuesto polimérico libre de PVC que comprende al menos un polímero a base de polibuteno; al menos un polímero derivado de monómeros de isobutileno con enlaces 1,2 al menos parcialmente; al menos un polímero a base de (co)PP y, opcionalmente, otros componentes y aditivos.

En modalidades preferidas de la invención, el polímero a base de polibuteno es un copolímero, en particular con etileno, es decir, un copolímero PB/PE. Estos copolímeros se conocen en el estado de la técnica y están disponibles comercialmente, por ejemplo, en LyondellBasell.

En otras modalidades también se puede incluir propileno, por ejemplo.

El polímero a base de polibuteno está presente de preferencia en el elemento de sellado en una proporción de 50 al 75% en peso, con base en el peso total de los componentes del polímero en el elemento de sellado. Por lo tanto, suele formar el componente principal del sello de acuerdo con la invención.

En modalidades preferidas de la invención, el polímero a base de polibuteno tiene una

dureza Shore A inferior a 85.

En modalidades preferidas de la invención, el polímero derivado de monómeros de isobutileno con enlaces 1,2 es un copolímero, de preferencia un copolímero en bloque. De preferencia, este copolímero comprende unidades a base de isopreno y/o estireno. El polímero con enlaces 1,2 también puede tener enlaces 1,4 además de los enlaces 1,2.

El polímero con enlaces 1,2 puede tener propiedades de barrera que, en particular, limitan el paso del oxígeno.

En este caso, el polímero con enlaces 1,2 tiene de preferencia una tasa de transmisión de oxígeno (OTR) a 23 °C y una humedad del 100% de ≤ 5000 , de preferencia un máximo de 2500 y, de especial preferencia un máximo de 1000 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$, estandarizado a un espesor de capa de 100 μm .

De preferencia, el polímero con enlaces 1,2 es un copolímero de isobutileno/isopreno o un copolímero de isobutileno/estireno, en especial de preferencia seleccionado de entre:

- SEEPS con alto contenido de vinilo, con un contenido de vinilo de más de 50% en peso, con base en el peso total de SEEPS;
- SEPS con alto contenido de vinilo con un contenido de vinilo de más de 50% en peso, con base en el peso total de SEPS;
- IIR (caucho isobutileno-isopreno; caucho butílico);
- SIBS (copolímero de bloque de estireno-isobutileno-estireno);
- PIB (poliisobutileno); y mezclas de estos,

que se caracteriza porque el copolímero tiene de preferencia una dureza Shore A entre 20 y 65 y está presente de preferencia en un contenido de 10 a 30% en peso, con base en el peso total de los polímeros en el material de sellado.

De preferencia, el polímero con enlaces 1,2 es similar al caucho.

Por "alto contenido de vinilo", nos referimos, de acuerdo con US 1,0457,805 B2, a los

copolímeros de bloque de estireno cuyo contenido de vinilo antes de la hidrogenación es superior a 50 mol%. Después de la hidrogenación, el copolímero naturalmente contiene pocos dobles enlaces alifáticos o ninguno.

Sin embargo, también nos referimos a estos copolímeros de bloque de estireno como de “alto contenido de vinilo” porque pueden derivarse de precursores con un contenido de vinilo así de alto.

Por “similares al caucho” nos referimos a polímeros que se asemejan a los cauchos sintéticos conocidos por tener propiedades mecánicas que son esenciales para las funciones de sellado (como dureza o blandura y elasticidad). Las sustancias de referencia adecuadas son el caucho butílico (IIR) o los copolímeros de bloque de estireno, como SBS o SEBS, por ejemplo, productos disponibles en el mercado.

El copolímero de bloque de estireno tiene de preferencia un contenido de estireno inferior a 25% en peso, con base en el peso total del copolímero de bloque de estireno.

Especialmente adecuados son los copolímeros de bloque de estireno hidrogenado con bloques intermedios de butadieno (con enlaces 1,2 y/o 1,4), por ejemplo, SEBS con alto contenido de vinilo y SE(E)PS con alto contenido de vinilo.

Estos polímeros difieren entre sí en términos de los bloques medios moleculares, que están compuestos por las secuencias hidrogenadas de butadieno (1,2 y/o 1,4 unido) y/o isopreno.

Dichos copolímeros se pueden obtener, por ejemplo, de Kraton Corp., TSRC Corp., Kuraray o Dynasol. Los productos adecuados típicos son Kraton G1645, Kraton G1643, Vector 8245 o Calprene H6180, y si es necesario mejorar las barreras al oxígeno, materias primas como la serie Hybrar 7000, en la que se copolimeriza isopreno además de butadieno.

En modalidades preferidas del cierre de recipiente de acuerdo con la invención, el copolímero de bloque de estireno con alto contenido de vinilo está presente en una

proporción de 10 a 40% en peso, con base en el peso total de los componentes del polímero en el elemento de sellado.

El copolímero de bloque de estireno es de preferencia relativamente blando y tiene una dureza Shore A inferior a 65.

En modalidades preferidas de la invención, el copolímero de bloque de estireno tiene un MFI (190 °C, 5 kg) de ≥ 0 g/10 min, que se caracteriza porque los materiales de acuerdo con la invención pueden no fundirse o son solo parcialmente termoplásticos.

En estas y otras modalidades preferidas de la invención, el polímero con base en (co)PP contiene o consiste en un homopolímero de PP o un copolímero de PP con una dureza Shore D de más de 65, que se caracteriza porque el contenido de este polímero en el material de sellado está de preferencia entre 10 y 20% en peso, con base en el peso total de los polímeros en el material de sellado.

Como alternativa, el polímero a base de (co)PP comprende un copolímero de PP con una dureza Shore D de menos de 40 o consiste en un copolímero de PP de este tipo, que se caracteriza porque el contenido de este polímero en el material de sellado está de preferencia entre 10 y 40% en peso, en función del peso total de los polímeros en el material de sellado.

En modalidades preferidas, el copolímero de PP comprende al menos un terpolímero, un copolímero que contiene buteno-propeno y/o etileno, opcionalmente con proporciones de hexeno u octeno, o consiste en ellos.

El material de sellado tiene de preferencia una dureza total Shore A de ≤ 80 , medida después de 10 días a 23 °C, y una tasa de transmisión de oxígeno (OTR) medida a 23 °C y una humedad del 100% de ≤ 5000 cm³/m².d.bar, estandarizada a un espesor de capa de 100 μ m.

El material de sellado de acuerdo con la invención, o el elemento de sellado hecho de él, es por lo tanto de preferencia relativamente blando y, por lo tanto, adecuado para el uso

previsto.

Además de los componentes mencionados, el compuesto puede comprender otros componentes que sirven para ajustar sus propiedades de sellado, mejorar su procesamiento o servir para otros fines.

Las modalidades preferidas del material de sellado comprenden al menos un relleno mineral, en particular talco, en especial en un contenido de hasta 20% en peso, con base en el peso total del elemento de sellado.

Otras modalidades de la invención utilizan al menos un plastificante, en particular aceite blanco o un aceite sintético a base de poliolefina, de preferencia en un contenido de hasta 10% en peso, con base en el peso total del elemento de sellado. En cualquier caso, esto no suele ser problemático si el material de relleno en el recipiente no es graso o aceitoso. De lo contrario, se debe tener cuidado para garantizar que el contenido de aceite en el sello no provoque problemas de migración, lo que puede resultar en la eliminación parcial o total de los componentes del compuesto (por ejemplo, aceite) que contribuyen a dichos problemas de migración.

Los siguientes ejemplos prácticos A1 a A11 ilustran la invención:

El copolímero PB-1-Et utilizado en los ejemplos, excepto el ejemplo A7, tenía un contenido de Et de ~ 15% de acuerdo con lo determinado por $^1\text{H-NMR}$.

El copolímero de Pb-1-Et utilizado en el Ejemplo A7 tenía un contenido de Et de ~ 6% determinado por $^1\text{H-NMR}$.

Estos copolímeros se obtuvieron de LyondellBasell bajo los nombres Purell KT MR 07 y Koattro DP 8310 M.

El SIBS utilizado fue Sibstar 102T-FD de Kaneka.

El IIR utilizado fue X_Butyl RB 101-3 de Arlanxco.

El SEEPS utilizado fue Hybrar 7311 de Kuraray.

El coPP aleatorio utilizado fue RD 204 CF de Borealis.

El homo-PP utilizado fue HD 204CF de Borealis.

El coPP heterofásico utilizado fue Dupure SL50 de Ducor Petrochemicals.

El módulo de elasticidad de los materiales en cuestión se midió de acuerdo con la norma DIN 53504 después de 48 horas de almacenamiento en probetas S2 perforadas a partir de placas prensadas. Para determinar el módulo de elasticidad se utilizó una velocidad de ensayo de 200 mm/min y un intervalo entre 0,05 y 0,25% de alargamiento.

Ejemplos

Ejemplos	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11
Copolímero Pb-1-Et	52,00 %	72,00 %	52,00 %	72,00 %	32,00 %	42,00 %		62,00 %	72,00 %	72,00 %	72,00 %
Copolímero Pb-1-Et (de bajo Et)							72,00 %				
SIBS	30,00 %				10,00 %	30,00 %	10,00 %	10,00 %	10,00 %	10,00 %	10,00 %
IIR		10,00 %	30,00 %								
SEEPS alto en vinilo				10,00 %							
coPP aleatorio	14,85 %	14,85 %	14,85 %	14,85 %	54,85 %	24,85 %	14,85 %	14,85 %	14,85 %		
homoPP										14,85 %	
coPP heterofásico											14,85 %
Aceite blanco								10,00 %			
Lubricantes	2,50%	2,50%	2,50%	2,50%	2,50%	2,50%	2,50%	2,50%	2,50%	2,50%	2,50%
Estabilizadores	0,35%	0,35%	0,35%	0,35%	0,35%	0,35%	0,35%	0,35%	0,35%	0,35%	0,35%
Bióxido de titanio	0,30%	0,30%	0,30%	0,30%	0,30%	0,30%	0,30%	0,30%	0,30%	0,30%	0,30%
	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Almacenamiento Shore A, 5s, 30 min	56	53	55	51	93	74	87/D32	49	54	57	50
Almacenamiento Shore A, 5s, 10 d	72	72	69	71	D40	82	D42	62	74	75	74
MFR [g/10min], 190 °C, 5 kg	3	5	4	5	7	4	11	10	5	5	5
OTR [cm³.100µm/m².d.b]	2926	4025	2800	4582	1875	2370	1575	5100	3805	4173	4446

ar], 100% humedad relativa											
Módulo de elasticidad después de 48 horas de almacenamiento de espécimen de prueba S2 longitudinalmente Basado en DIN 53504	22,3	19,7	18,1	14,2	220,0	33,9	194,0	15,9	16,3	17,0	17,6

Resumen

Un cierre de recipiente, en particular un cierre al vacío con bloqueo giratorio, que comprende un elemento de sellado que contiene o consiste en un compuesto polimérico (sin PVC). El compuesto polimérico comprende al menos un polímero a base de polibuteno; al menos un polímero derivado de monómeros de isobutileno con enlaces 1,2 al menos parcialmente; al menos un polímero a base de (co)PP y, opcionalmente, otros componentes y aditivos.