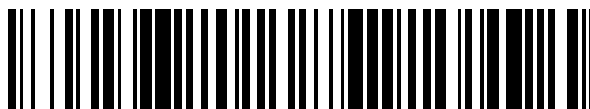


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 108**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/06** (2006.01)

**B29C 45/00** (2006.01)

**B65D 39/04** (2006.01)

**C08F 297/04** (2006.01)

**C08J 9/12** (2006.01)

**B65D 39/00** (2006.01)

**C08J 9/00** (2006.01)

**C08L 23/00** (2006.01)

**C08L 23/02** (2006.01)

**C08L 53/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2010** **E 10820700 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014** **EP 2484717**

54 Título: **Tapón de recipiente que comprende artículo moldeado de espuma**

30 Prioridad:

**30.09.2009 JP 2009225749**

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

**10.03.2015**

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)**  
**1621, Sakazu**  
**Kurashiki-shi, Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

**SASAKI, HIROMITSU**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 531 108 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

Tapón de recipiente que comprende artículo moldeado de espuma

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un tapón de recipiente que comprende un artículo moldeado de espuma excelente en cuanto a uniformidad de tamaño de célula de espuma, que se obtiene sometiendo a formación de espuma una mezcla de composición elastomérica termoplástica y un agente de formación de espuma, en el que el tapón de  
10 recipiente tiene una propiedad de barrera frente a oxígeno gas y excelente propiedad de apertura.

**Técnica anterior**

Un tapón de resina sintética puede solucionar los problemas asociados al corcho natural, tales como olor a corcho y contaminación bacteriana, se puede controlar de forma apropiada la dureza y el peso específico, y tiene una propiedad sellante suficiente y propiedad de apertura, y de este modo el tapón de resina sintética se ha usado  
15 ampliamente en los últimos años como sustituto para los tapones de corcho.

Como tapón de resina sintética, se proponen los que contienen material en forma de espuma obtenido sometiendo a formación de espuma una composición que contiene un producto hidrogenado de un copolímero de bloques que tiene un bloque polimérico que principalmente contiene un compuesto vinílico aromático y un bloque polimérico que contiene un dieno conjugado.

Por ejemplo, el Documento de Patente 1 divulga un tapón de recipiente que contiene, en al menos una parte que se pone en contacto con una superficie interna de la boca de recipiente, un material elástico que es un material en forma de espuma de tipo de célula independiente que tiene una proporción de expansión de 1,01 a 4 veces, que contiene un producto hidrogenado de un copolímero de bloques de un hidrocarburo aromático de alqueno y un dieno conjugado, o una mezcla de copolímero de bloques hidrogenado y una poliolefina. Se afirma que el tapón de  
25 recipiente tiene unas características de deformación mecánica-tensión por compresión que están próximas a las del corcho húmedo, y es excelente en cuanto a estanqueidad al aire y propiedad de barrera frente a gases, en comparación con el corcho natural.

El Documento de Patente 2 divulga un tapón de botella sintético que contiene un material en forma de espuma de una composición elastomérica termoplástica que contiene un copolímero de bloques termoplástico, un agente de formación de espuma, y opcionalmente un plastificante, en la que la composición además contiene una poliolefina ramificada que tiene un índice de flujo en masa fundida de 0,05 a 400. Se divulga además que el copolímero de bloques termoplástico contiene un bloque polimérico vítreo que contiene un monómero vinílico aromático, y un bloque polimérico elástico que contiene un dieno conjugado.

Se afirma como característica típica que el tapón de botella sintético divulgado en el Documento de Patente 2 no contiene aceite como plastificante, y que su densidad apropiada proporciona una inserción del tapón excelente y una propiedad de apertura con propiedades físicas similares a las del corcho.

El Documento de Patente 3 divulga un cierre moldeado para un recipiente de líquidos, que contiene un elastómero termoplástico y un agente de formación de espuma. Se divulga que tras insertar el cierre moldeado en un recipiente, el cierre moldeado inhibe la permeabilidad sustancial de oxígeno al interior del recipiente, no absorbe oxígeno procedente del contenido del recipiente, se extrae del recipiente con un sacacorchos sin expansión sustancial, rotura o colapso, evita sustancialmente la putrefacción del contenido del recipiente, permite la colocación horizontal del recipiente inmediatamente después de insertar el cierre moldeado en el recipiente y mantiene de forma permanente una materia impresa sobre la superficie del cierre moldeado. Como elastómero termoplástico, sirvan de ejemplos los copolímeros de bloques de estireno, tales como copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno, un copolímero de estireno-butadieno-estireno y un copolímero de estireno-isopreno-estireno.

El Documento de Patente 4 divulga una composición de resina apta para formación de espuma y termoplástica que contiene 100 partes en masa de una composición de resina, que se obtiene por medio de mezcla de 50 a 200 partes de un agente de reblandecimiento para caucho no aromático y de 5 a 50 partes en masa de una poli(resina de etileno) polimerizada con un catalizador de metaloceno con 100 partes en masa de un copolímero de bloques hidrogenado obtenido por medio de hidrogenación de un copolímero de bloques que tiene uno o más bloques poliméricos A que contienen principalmente un compuesto vinílico aromático y uno o más bloques poliméricos B que contienen principalmente un compuesto de dieno conjugado, y de 0,5 a 10 partes en masa de un agente químico de formación de espuma que tiene una temperatura de descomposición de 160 °C o menos, y uno de sus materiales con forma de espuma. Se afirma que la composición resulta excelente en cuanto a propiedad de formación de espuma y flexibilidad tras la formación de espuma, y puede presentar un peso reducido con una elevada proporción de expansión.

**Documentos de la técnica relacionada**

## Documentos de Patente

- 5 Documento de Patente 1: JP-A-58-134863  
 Documento de Patente 2: JP-A-2003-503288  
 Documento de Patente 3: JP-A-9-500074  
 Documento de Patente 4: JP-A-2007-91974

**10 Sumario de la invención****Problemas a solucionar por medio de la invención**

- 15 No obstante, los tapones de resina sintética divulgados en los Documentos de Patente 1 a 3 resultan actualmente insuficientes en cuanto a propiedad de barrera frente a oxígeno gas, y desde este punto de vista existe cierto margen de mejora. La composición de resina termoplástica apta para formación de espuma y el material con forma de espuma divulgado en el Documento de Patente 4 no muestran nada sobre la propiedad de barrera frente a oxígeno gas ni sobre la aplicación a un tapón de recipiente.

- 20 Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar un tapón de recipiente que contenga un artículo moldeado de espuma, excelente en cuanto a uniformidad del tamaño de la célula de espuma, que se obtiene sometiendo a formación de espuma una mezcla de composición elastomérica termoplástica y un agente de formación de espuma, en la que el tapón de recipiente tiene una buena propiedad de barrera frente a oxígeno gas y excelente propiedad de apertura.

**25 Medios para solucionar los problemas**

- 30 Como resultado de investigaciones formales llevadas a cabo por los inventores para solucionar los problemas, se ha descubierto que se pueden solucionar los problemas por medio de un tapón de recipiente que contiene un artículo de espuma moldeado que tiene una proporción de expansión particular, que se obtiene por medio de adición de una cantidad particular de un agente de formación de espuma a una composición elastomérica termoplástica que contiene proporciones particulares de un agente de reblandecimiento y una poli(resina de olefina) en un copolímero de bloques hidrogenado particular.

- 35 La presente invención se refiere a los siguientes puntos (1) a (3).

- (1) Una tapón de recipiente que contiene un artículo moldeado de espuma que tiene una proporción de expansión de 1,1 a 2,5 veces, obteniéndose el artículo con forma de espuma sometiendo a formación de espuma una mezcla que contiene:

- 40 una composición elastomérica termoplástica que contiene 100 partes en masa de (a) un copolímero de bloques hidrogenado, es decir, un producto hidrogenado de un copolímero de bloques que contiene (A) un bloque polimérico que contiene una unidad estructural procedente de un compuesto vinílico aromático y (B) un bloque polimérico que contiene una unidad estructural procedente de isopreno o una mezcla de isopreno y butadieno, que tiene un contenido total de una unidad de enlace-3,4 y una unidad de enlace-1,2 de un 45 % o más, tiene un peso molecular superior máximo (Mp) obtenido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel en términos de patrón de poliestireno de 250.000 a 500.000 y está en forma de polvo que tiene una densidad aparente de 0,10 a 0,40 g/ml,  
 45 de 5 a 150 partes en masa de (b) un agente de reblandecimiento,  
 50 y  
 de 5 a 150 partes en masa de (c) una poli(resina de olefina); y

- (d) un agente de formación de espuma añadido en una cantidad de un 0,1 a un 3 % en masa basado en la masa total de la composición elastomérica termoplástica.

- 55 (2) El tapón de recipiente de acuerdo con el punto (1), en el que el bloque polimérico (B) del copolímero de bloques hidrogenado (a) contiene una unidad estructura derivada de isopreno.

- 60 (3) El tapón de recipiente de acuerdo con el punto (1) o (2), en el que el contenido del agente de reblandecimiento (b) es de 70 a 120 partes en masa, y el contenido de poli(resina de olefina) (c) es de 30 a 100 partes en masa, por cada 100 partes en masa del copolímero de bloques hidrogenado (a).

**Ventajas de la invención**

- 65 De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un tapón de recipiente que contenga un artículo moldeado de espuma, excelente en cuanto a uniformidad de tamaño de célula de espuma, que se obtiene sometiendo a formación de espuma una mezcla de composición elastomérica termoplástica y un agente de

formación de espuma, en el que el tapón de recipiente tiene una buena propiedad de barrera frente a oxígeno gas y una propiedad de apertura excelente.

#### Realizaciones para llevar a cabo la invención

La composición elastomérica termoplástica que constituye el artículo moldeado de espuma usado en el tapón de recipiente de la presente invención contiene 100 partes en masa del copolímero (a) de bloques hidrogenado particular descrito a continuación, de 5 a 150 partes en masa de agente de reblandecimiento (b), y de 5 a 150 partes en masa de la poli(resina de olefina) (c). Se somete a formación de espuma una mezcla obtenida añadiendo una cantidad particular de agente de formación de espuma (d) a la composición elastomérica termoplástica, proporcionando de este modo el tapón de recipiente de la presente invención que contiene un artículo moldeado de espuma que tiene una proporción de expansión particular.

A continuación, se describen los componentes con detalle.

#### Composición Elastomérica Termoplástica

##### Copolímero de Bloques Hidrogenado (a)

El copolímero de bloques hidrogenado (a) usado en la presente invención es un producto hidrogenado de un copolímero de bloques que contiene (A) un bloque polimérico que contiene una unidad estructural procedente de un compuesto vinílico aromático y (B) un bloque polimérico que contiene una unidad estructural procedente de isopreno o una mezcla de isopreno y butadieno, que presenta un contenido total de unidad de enlace-3,4 y unidad de enlace-1,2 de un 45 % o más, y el copolímero (a) de bloques hidrogenado tiene un peso molecular superior máximo (Mp) obtenido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel en términos de patrón de poliestireno de 250.000 a 500.000, y está en forma de un polvo que tiene una densidad aparente de 0,10 a 0,40 g/l.

Una unidad de enlace-3,4 y una unidad de enlace-1,2 de una unidad estructural procedente de isopreno y una unidad de enlace-1,2 de una unidad estructural procedente de butadieno son denominadas en la presente memoria como "unidades de enlace vinílicas", y su contenido total se denomina como "contenido de enlace vinílico".

El bloque polimérico (A) del copolímero (a) de bloques hidrogenado principalmente contiene una unidad estructural procedente de un compuesto vinílico aromático (es decir, una unidad de compuesto vinílico aromático). El término "principalmente" significa en la presente memoria que la cantidad de unidad de compuesto vinílico aromático es preferentemente de un 90 % en masa o más, más preferentemente de un 95 % en masa o más, y aún más preferentemente de un 100 % en masa, basado en la masa de bloque polimérico (A).

Ejemplos de compuesto vinílico aromático que constituye el bloque polimérico (A) incluyen estireno,  $\alpha$ -metilestireno,  $\beta$ -metilestireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 4-t-butilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, monofluoroestireno, difluoroestireno, monocloroestireno, dicloroestireno, metoxiestireno, vinilnaftaleno y vinilantraceno.

El bloque polimérico (A) puede contener una unidad estructural procedente únicamente de un tipo de compuesto vinílico aromático y puede contener unidades estructurales procedentes de dos o más tipos del mismo. Entre estos, preferentemente el bloque polimérico (A) está formado principalmente por una unidad estructural procedente de estireno. El término "principalmente" significa que la cantidad de unidad estructural procedente de estireno es preferentemente de un 90 % en masa o más, más preferentemente de un 95 % en masa o más, y más preferentemente de un 100 % en masa o más, basado en la masa del bloque polimérico (A).

El bloque polimérico (A) puede contener, además de la unidad estructural procedente del compuesto vinílico aromático, una pequeña cantidad de una unidad estructural procedente de otros monómeros copolimerizables. En este caso, la proporción de la unidad estructural procedente de otros monómeros copolimerizables es preferentemente de un 10 % en masa o menos, y más preferentemente de un 5 % en masa o menos, basado en la masa del bloque polimérico (A). Ejemplos de los otros monómeros copolimerizables incluyen monómeros copolimerizables capaces de experimentar polimerización iónica, tales como 1-butenio, penteno, hexeno, butadieno, isopreno y éter metílico y vinílico. En el caso de que la unidad estructural procedente del compuesto vinílico aromático y la unidad estructural procedente de los otros monómeros copolimerizables estén presentes, su modo de enlace puede ser cualquier modo que incluya un modo aleatorio, un modo de variación progresiva y similar.

El bloque polimérico (B) del copolímero (a) de bloques hidrogenado contiene principalmente una unidad estructural procedente únicamente de isopreno o una mezcla de isopreno y butadieno. El término "principalmente" de la presente memoria significa que la cantidad de unidad estructural procedente únicamente de isopreno o una mezcla de isopreno y butadieno es preferentemente de un 90 % en masa o más, más preferentemente de un 95 % en masa o más, y aún más preferentemente de un 100 % en masa, basado en la masa del bloque polimérico (B).

El aumento del contenido de la unidad de enlace-1,2 en las unidades estructurales procedentes de los otros dienos conjugados diferentes únicamente de isopreno o una mezcla de isopreno y butadieno, por ejemplo, en unidades estructurales procedentes únicamente de butadieno, falla a la hora de mejorar la propiedad de barrera frente a oxígeno gas, y por tanto, tiene menos importancia práctica.

En el caso de que el bloque polimérico (B) contenga principalmente la unidad estructural procedente únicamente de isopreno, las unidades estructurales contienen un grupo 2-metil-2-buten-1,4-diilo ( $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2-$ , es decir, la unidad de enlace-1,4), un grupo isopropenilmetileno ( $-\text{CH}(\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-$ , es decir, la unidad de enlace-3,4) y un grupo 1-metil-2-viniletileno ( $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-$ , es decir, la unidad de enlace-1,2). En la presente invención, es necesario que el contenido de enlace vinílico de las unidades estructurales totales del bloque polimérico (B) sea de un 45 % o más. Preferentemente, el contenido de enlace vinílico es de un 47 % o más, más preferentemente de un 50 % o más, y aún más preferentemente de un 53 % o más. El límite superior del contenido de enlace vinílico no está particularmente limitado y, en general, es preferentemente de un 95 % o menos, más preferentemente de un 90 % o menos, aún más preferentemente de un 80 % o menos, y de forma particularmente preferida un 70 % o menos. En consideración de lo anterior, preferentemente el contenido de enlace vinílico es de un 47 a un 90 %, más preferentemente de un 50 a un 90 %, aún más preferentemente de un 50 a un 80 %, todavía más preferentemente de un 50 a un 70 %, todavía más preferentemente de un 53 a un 90 %, todavía más preferentemente de un 53 a un 80 %, y todavía más preferentemente de un 53 a un 70 %.

Cuando el contenido de enlace vinílico se encuentra dentro del intervalo, el tamaño de célula de espuma del artículo de espuma moldeado obtenido por medio de adición del agente (d) de formación de espuma se hace uniforme, y el tapón de recipiente de la presente invención tiene una buena propiedad de barrera frente a oxígeno gas.

El contenido de enlace vinílico referido en la presente memoria es un valor obtenido por medio de medición del espectro RMN- $^1\text{H}$  de acuerdo con el método descrito en los ejemplos.

En el caso de que el bloque polimérico (B) principalmente consista en la unidad estructural procedente de una mezcla de isopreno y butadieno, sus unidades estructurales contienen un grupo 2-metil-2-buten-1,4-diilo, un grupo isopropenilmetileno y un grupo 1-metil-1-viniletileno procedente de isopreno, y un grupo 2-buten-1,4-diilo ( $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ , es decir, la unidad de enlace-1,4) y un grupo viniletileno ( $-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})-\text{CH}_2-$ , es decir, la unidad de enlace-1,2) procedente de butadieno. En la presente invención, es necesario que el contenido de enlace vinílico en las unidades estructurales totales del bloque polimérico (B) sea de un 45 % o más. Preferentemente, el contenido de enlace vinílico es de un 47 % o más, más preferentemente de un 50 % o más, aún más preferentemente de un 53 % o más, y de forma particularmente preferida de un 55 % o más. El límite superior del contenido de enlace vinílico no está particularmente limitado y, en general, es preferentemente de un 95 % o menos, más preferentemente de un 90 % o menos, aún más preferentemente de un 80 % o menos, y de forma particularmente preferida de un 70 % o menos. En consideración de lo anterior, el contenido de enlace vinílico es preferentemente de un 47 a un 90 %, más preferentemente de un 50 a un 90 %, aún más preferentemente de un 50 a un 70 %, aún más preferentemente de un 53 a un 90 %, aún más preferentemente de un 53 a un 80 %, aún más preferentemente de un 53 a un 70 %, y de forma particularmente preferida de un 55 a un 70 %.

En el bloque copolimérico, el modo de unión de la unidad estructural procedente de isopreno y la unidad estructural procedente de butadieno pueden ser cualquiera de un modo aleatorio, un modo de bloque y un modo de variación progresiva.

En el caso de que el bloque polimérico (B) contenga la unidad estructural procedente de una mezcla de isopreno y butadieno, la proporción de la unidad de isopreno basada en el total de la unidad de isopreno y la unidad de butadieno es preferentemente de un 10 % en moles o más, más preferentemente de un 30 % en moles o más, y aún más preferentemente de un 40 % en moles o más, desde el punto de vista de mantener una buena propiedad de barrera frente a oxígeno gas del tapón de recipiente de la presente invención.

El bloque polimérico (B) puede contener, además de la unidad estructural procedente de isopreno o una mezcla de isopreno y butadieno, una pequeña cantidad de una unidad estructural procedente de otros monómeros copolimerizables dentro del intervalo que no impida la finalidad de la invención. En este caso, la proporción de la unidad estructural derivada de los monómeros copolimerizables es preferentemente de un 30 % en masa o menos, más preferentemente de un 10 % en masa o menos, y aún más preferentemente de un 5 % en masa o menos, basado en la masa del bloque polimérico (B). Ejemplos de otros monómeros copolimerizables incluyen monómeros copolimerizables capaces de experimentar polimerización aniónica, tal como un compuesto vinílico aromático, por ejemplo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 1,3-dimetilestireno, difenilestireno, 1-vinilnaftaleno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno y 4-(fenilbutil)estireno. Estos otros monómeros copolimerizables se pueden usar individualmente o como combinación de dos o más de sus tipos. En el caso de que el bloque polimérico (B) contenga la unidad estructural procedente de los otros monómeros copolimerizables además de la unidad estructural procedente de isopreno o una mezcla de isopreno y butadieno, su modo de unión puede ser cualquiera de modo aleatorio, modo de variación progresiva y similares.

- En el copolímero de bloques hidrogenado (a) usado en la presente invención, los dobles enlaces insaturados (es decir, enlaces dobles carbono-carbono) del bloque polimérico (B) están total o parcialmente hidrogenados para proporcionar la resistencia térmica favorable y resistencia a la intemperie. En este caso, el grado de hidrogenación del bloque polimérico (B) es preferentemente de un 50 % en moles o más, más preferentemente de un 60 % en moles o más, aún más preferentemente de un 70 % en moles o más, todavía más preferentemente de un 80 % en moles o más y de forma particularmente preferida de un 90 % en moles o más. El grado de hidrogenación referido en la presente memoria también se puede denominar como "grado de hidrogenación del copolímero de bloques hidrogenado (a)".
- El grado de hidrogenación de los dobles enlaces insaturados del bloque polimérico (B) de la presente memoria es un valor obtenido del modo que se describe en los ejemplos, de manera que el contenido de los dobles enlaces insaturados del bloque polimérico (B) se mide con un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN-<sup>1</sup>H) antes y después de la hidrogenación, y el grado de hidrogenación se obtiene a partir de los valores medidos.
- El copolímero (a) de bloques hidrogenado puede tener un tipo o dos o más tipos de grupos funcionales, tales como un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo anhídrido, un grupo amino y un grupo epoxi, en algunos casos, dentro de la cadena molecular y/o en los extremos moleculares, a menos que las ventajas de la presente invención se vean impedidas de forma considerable.
- El copolímero (a) de bloques hidrogenado es un producto hidrogenado de un copolímero de bloques que contiene al menos un bloque de cada uno de bloque polimérico (A) y bloque polimérico (B). Preferentemente, el copolímero (a) de bloques hidrogenado es un producto hidrogenado de un copolímero de bloques que contiene al menos dos bloques de bloque polimérico (A) y al menos un bloque del bloque polimérico (B). El modo de unión del bloque polimérico (A) y el bloque polimérico (B) no está particularmente limitado, y puede ser cualquiera de modos de unión lineal, ramificado, radial y combinado incluyendo dos o más de ellos. Preferentemente, el modo de unión es un modo de unión lineal, y son preferentemente modos de unión representados por medio de (A-B)<sub>i</sub>, A-(B-A)<sub>m</sub> y B-(A-B)<sub>n</sub> (en el que A representa el bloque polimérico (A); B representa el bloque polimérico (B); y 1, m y n representan cada uno de forma independiente un número entero de 1 o más), y desde el punto de vista de elasticidad de caucho, la flexibilidad y similares del artículo moldeado de espuma resultante, siendo el modo de unión preferentemente un modo de unión representado por (A-B)<sub>i</sub> o A-(B-A)<sub>m</sub>, y aún más preferentemente una estructura de di-bloques representada por A-B o una estructura de tri-bloques representada por A-B-A.
- En el caso en el que el copolímero de bloques (a) contenga dos o más bloques de los bloques poliméricos (A) o dos o más bloques de los bloques poliméricos (B), los bloques poliméricos plurales (A) o bloques poliméricos (B) pueden ser bloques que tengan la misma estructura o bloques que tengan estructuras diferentes. Por ejemplo, en los dos bloques poliméricos (A) de la estructura de tribloque representada por A-B-A, los compuestos vinílicos que los constituyen pueden ser iguales o diferentes unos de otros.
- El contenido del bloque polimérico (A) del copolímero (a) de bloques hidrogenado es preferentemente de un 5 a un 70 % en masa, más preferentemente de un 15 a un 50 % en masa, y aun más preferentemente de un 15 a un 35 % en masa, basado en el copolímero (a) de bloques hidrogenado. Cuando el contenido del bloque polimérico (A) se encuentra dentro del intervalo, la composición elastomérica termoplástica resultante puede ser excelente en cuanto a elasticidad y flexibilidad. El contenido del bloque polimérico (A) del copolímero (a) de bloques hidrogenado de la presente memoria es un valor obtenido de acuerdo con el método descrito para los ejemplos.
- En el copolímero (a) de bloques hidrogenado, el peso molecular superior máximo del bloque polimérico (A) es preferentemente de 10.000 a 60.000, más preferentemente de 15.000 a 45.000, aún más preferentemente de 25.000 a 40.000 y de forma particularmente preferida de 30.000 a 40.000, y el peso molecular superior máximo del bloque polimérico (B) antes de la hidrogenación es preferentemente de 130.000 a 450.000 y más preferentemente de 180.000 a 430.000.
- El peso molecular superior máximo (Mp) del copolímero (a) de bloques hidrogenado total tras la hidrogenación es de 250.000 a 500.000, preferentemente de 280.000 a 500.000, más preferentemente de 300.000 a 500.000, aún más preferentemente de 310.000 a 500.000, todavía más preferentemente de 310.000 a 400.000 y de forma particularmente preferida de 310.000 a 350.000. Cuando el peso molecular superior máximo (Mp) del copolímero (a) de bloques hidrogenado está dentro del intervalo, se puede obtener fácilmente el copolímero (a) de bloques hidrogenado que está en forma de polvo que tiene una densidad aparente de 0,10 a 0,40 g/ml, y el copolímero (a) de bloques puede resultar excelente en cuanto a la absorción del agente de reblandecimiento (b). Además, la composición elastomérica termoplástica resultante puede resultar excelente en cuanto a retención del agente de reblandecimiento (b). Por consiguiente, el tapón de recipiente de la presente invención que contiene un artículo moldeado de espuma obtenido sometiendo a formación de espuma la composición elastomérica termoestable puede estar libre de sangrado o similar del agente de reblandecimiento (b).
- El peso molecular superior máximo (Mp) referido en la presente memoria es un valor obtenido por medio de un método de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) en términos de patrón de poliestireno, como se describe en los ejemplos.

Es importante que el copolímero (a) de bloques hidrogenado esté en forma de polvo que tiene una densidad aparente de 0,10 a 0,40 g/ml, desde el punto de vista de absorción del agente de reblandecimiento (b), y la densidad aparente es más preferentemente de 0,15 a 0,35 g/ml. Cuando la densidad aparente es menor de 0,10 g/ml, la aptitud de manipulación puede verse deteriorada, y cuando supera 0,40 g/ml la absorción del agente de reblandecimiento (b) puede verse deteriorada, y puede ocurrir que no se obtengan las propiedades y características deseadas. La densidad aparente referida en la presente memoria es un valor obtenido de tal forma que el copolímero (a) de bloques hidrogenado en forma de polvo se pesa y se coloca en un cilindro de medición para mediar el volumen, y se divide la masa de copolímero (a) de bloques hidrogenado entre el volumen para proporcionar la densidad aparente, como se describe en los ejemplos.

#### Método de Producción de Copolímero (a) de Bloques Hidrogenado

Ejemplos del método de producción del copolímero (a) de bloques hidrogenado incluyen un método de polimerización iónica, tal como polimerización aniónica y polimerización catiónica, un método de polimerización de sitio único y un método de polimerización por radicales. En el caso de emplear un método de polimerización aniónica, por ejemplo se polimerizan un compuesto vinílico aromático e isopreno (o una mezcla de isopreno y butadieno) de forma secuencial en un disolvente orgánico que es inerte frente a la reacción de polimerización, tal como n-hexano o ciclohexano, con un compuesto de alquil litio o similar usado como iniciador de polimerización, produciendo de este modo un copolímero de bloques que tiene una estructura y peso molecular deseados, y posteriormente se termina la polimerización por medio de adición de un compuesto de hidrógeno activo, tal como un alcohol, un ácido carboxílico o agua, produciendo de este modo el copolímero de bloques. Generalmente, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 0 a 80 °C durante un periodo de 0,5 a 50 horas.

Tras el aislamiento del copolímero de bloques resultante o preferentemente sin aislamiento del copolímero de bloques, posteriormente se lleva a cabo la reacción de hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación en un disolvente orgánico que sea inerte frente a la reacción de polimerización, proporcionando de este modo el copolímero (a) de bloques hidrogenado.

Ejemplos del compuesto de alquil litio como iniciador de polimerización incluyen un compuesto de alquil litio que tenga un grupo alquilo residual que contenga de 1 a 10 átomos de carbono, y sus ejemplos preferidos incluyen metil litio, etil litio, butil litio y pentil litio. La cantidad de iniciador usada, tal como los compuestos de alquil litio, se puede determinar dependiendo del peso molecular superior máximo (Mp) del copolímero (a) de bloques hidrogenado deseado, y preferentemente es de alrededor de 0,01 a 0,2 partes en masa por cada 100 partes en masa de los monómeros totales objeto de polimerización.

Con el fin de que la unidad estructural procedente de isopreno o una mezcla de isopreno y butadieno en el bloque polimérico (B) del copolímero (a) de bloques hidrogenado tenga un contenido de enlace vinílico de un 45 % o más, se puede usar una base de Lewis como co-catalizador en la polimerización. Ejemplos de base de Lewis incluyen un compuesto de éter, tal como éter dimetilico y éter dimetilico de dietilen glicol; un compuesto de amina, tal como trietilamina, N, N, N', N'-tetrametiletildiamina (TMEDA) y N-metilmorfolina; un compuesto aromático heterocíclico que contiene nitrógeno, tal como piridina; un sulfóxido, tal como dimetilsulfóxido; y una cetona, tal como acetona y metil etil cetona. Las bases de Lewis se pueden usar individualmente o como combinación de dos o más de ellas. Entre éstas, la base de Lewis es preferentemente un compuesto de éter y un compuesto de amina, y más preferentemente THF y TMEDA.

Preferentemente la cantidad de base de Lewis usada es de aproximadamente 0,1 a 1.000 moles, más preferentemente de 0,1 a 100 moles, y aún más preferentemente de 1 a 100 moles, por cada 1 mol de átomos de litio del compuesto de alquil litio. La cantidad se puede controlar de forma apropiada dentro del intervalo, controlando de este modo el contenido de enlace vinílico de forma arbitraria. En caso de usar un compuesto de éter, en particular, su cantidad es preferentemente de 30 a 100 moles, y más preferentemente de 40 a 100 moles, basado en 1 mol de átomos de litio del compuesto de alquil litio.

Como reacción de hidrogenación se puede emplear preferentemente un método tal que el copolímero de bloques se disuelva antes de la hidrogenación en un disolvente orgánico que sea inerte frente a la reacción y al catalizador de hidrogenación, tal como n-hexano o ciclohexano, y se hace reaccionar hidrógeno molecular con ello en presencia del catalizador de hidrogenación. Ejemplos del catalizador de hidrogenación incluyen níquel Raney; un catalizador heterogéneo que contenga un metal, tal como Pt, Pb, Ru, Rh o Ni, colocado sobre un soporte, tal como carbono, alúmina o tierras diatomeas; un catalizador Ziegler, tal como una combinación de un compuesto de metal de transición con un compuesto de alquil aluminio o un compuesto de alquil litio; y un catalizador de metaloceno. La reacción se puede llevar a cabo en condiciones de presión de hidrógeno de preferentemente 0,1 a 20 MPa, y más preferentemente de 0,1 a 10 MPa, y una temperatura de preferentemente 20 a 250 °C, más preferentemente de 50 a 200 °C, y más preferentemente de 100 a 200 °C, durante un periodo de preferentemente 0,1 a 100 horas.

El copolímero (a) de bloques hidrogenado en forma de polvo que tiene una densidad aparente de 0,10 a 0,10 g/ml especificado en la presente invención se puede producir, por ejemplo, de la siguiente forma. Se calienta la solución de reacción, a partir de la cual se ha retirado el catalizador de hidrogenación por medio de filtración tras completar la

reacción de hidrogenación, hasta preferentemente una temperatura de 40 a 150 °C, y más preferentemente de 60 a 150 °C, y dependiendo de la necesidad se mezcla con un tensioactivo, tal como una sal de ácido graso o un derivado de polioxialquileo y posteriormente se introduce en agua caliente a una temperatura de 80 a 130 °C con una tasa de 100 partes en masa por hora, y simultáneamente se introduce vapor de 1 MPa en el mismo a una tasa de 40 a 60 partes en masa por hora. Se lleva a cabo la separación de vapor a una temperatura desde el punto de ebullición del disolvente orgánico inerte, tal como un hidrocarburo saturado, o en el caso en el que el disolvente orgánico inerte y agua experimenten azeotropía, desde la temperatura azeotrópica hasta 150 °C, y posteriormente se deshidrata el copolímero con un deshidratador de compresión hasta un contenido de agua de un 55 % en masa o menos, y preferentemente un 45 % en masa o menos (base húmeda (WB) en lo sucesivo el mismo) y posteriormente se seca a una temperatura de 60 a 100 °C con un dispositivo de secado por extrusión con husillo, un dispositivo de secado con expansor, un dispositivo de secado por conducción térmica, un dispositivo de aire caliente o similar, produciendo de este modo el copolímero (a) de bloques hidrogenado deseado en forma de polvo que tiene un contenido de agua de un 0,1 % en masa o menos.

#### Agente de Reblandecimiento (b)

La composición elastomérica termoplástica usada en la presente invención contiene (b) un agente de reblandecimiento para proporcionar flexibilidad, aptitud de procesado para el moldeo y similar. Ejemplos de agente de reblandecimiento (b) incluyen un aceite de proceso de la serie de parafina, serie de nafteno o serie aromática; un derivado de ácido ftálico, tal como ftalato de dioctilo y ftalato de dibutilo; un aceite blanco; un aceite mineral; un oligómero líquido de etileno y una  $\alpha$ -olefina; parafina líquida; polibuteno; poliisobutileno de bajo peso molecular (que tiene un peso molecular superior máximo de 400 a 90.000); y un polidieno líquido, tal como un polibutadieno líquido, poliisopreno líquido, un copolímero líquido de poli(isopreno-butadieno), un copolímero líquido de poli(estireno-butadieno) y un copolímero líquido de poli(estireno-isopreno) y uno de sus productos hidrogenados. Estos materiales se pueden usar individualmente o como combinación de dos o más de sus tipos.

Entre estos, se prefiere un aceite de proceso de la serie de parafina, un oligómero líquido de etileno y una  $\alpha$ -olefina y una parafina líquida, desde el punto de vista de compatibilidad con el copolímero (a) de bloques hidrogenado.

El contenido de agente de reblandecimiento (b) es de 5 a 150 partes en masa por cada 100 partes en masa del copolímero (a) de bloques hidrogenado, y es preferentemente de 30 a 150 partes en masa, más preferentemente de 50 a 150 partes en masa y aún más preferentemente de 60 a 130 partes en masa, y de forma particularmente preferida de 70 a 120 partes en masa, desde el punto de vista de aptitud de procesado para el moldeo. Cuando el contenido de agente de reblandecimiento (b) es menor de 5 partes en masa por cada 100 partes en masa del copolímero (a) de bloques hidrogenado, la composición elastomérica termoplástica resultante puede verse deteriorada en cuanto a flexibilidad y aptitud de procesado para el moldeo, y cuando supera 150 partes en masa, el tapón de recipiente de la presente invención puede verse deteriorado en cuanto a la propiedad de barrera frente a oxígeno gas.

#### Poli(resina de olefina) (c)

La composición elastomérica termoplástica usada en la presente invención contiene (c) una poli(resina de olefina) desde el punto de vista de mejora de la aptitud de moldeo, resistencia mecánica del artículo moldeado de espuma resultante y similares. Ejemplos de poli(resina de olefina) (c) incluyen polietileno, tal como polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, polietileno de baja densidad y polietileno lineal de baja densidad, un homopolímero de propileno, tal como homopolipropileno, un copolímero de bloques de propileno y etileno (polipropileno en forma de bloques), un copolímero aleatorio de propileno y etileno (polipropileno aleatorio) y un copolímero de propileno o etileno y una  $\alpha$ -olefina. Ejemplos de la  $\alpha$ -olefina incluyen una  $\alpha$ -olefina que tiene 20 o menos átomos de carbono, tal como 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno, que se puede usar individualmente o como combinación de dos o más de sus tipos.

Entre las poli(resinas de olefina) (c) anteriores, se prefieren homopolipropileno y polietileno de alta densidad, desde el punto de vista de mantener la propiedad de barrera frente a oxígeno gas del tapón de recipiente de la presente invención dentro de un intervalo favorable.

El contenido de la poli(resina de olefina) (c) es de 5 a 150 partes en masa por cada 100 partes en masa del copolímero (a) de bloques hidrogenado, y es preferentemente de 10 a 120 partes en masa, más preferentemente de 20 a 100 partes en masa, y aún más preferentemente de 30 a 100 partes en masa. Cuando el contenido de la poli(resina de olefina) es menor de 5 partes en masa por cada 100 partes en masa del copolímero (a) de bloques hidrogenado, se puede rebajar la resistencia mecánica del artículo moldeado de espuma obtenido a partir de la composición elastomérica termoplástica, y cuando supera 150 partes en masa, se puede aumentar la dureza del artículo moldeado de espuma obtenido a partir de la composición elastomérica termoplástica para deteriorar la flexibilidad, y la elasticidad del caucho, y de este modo la capacidad de envasado como tapón de recipiente puede verse deteriorada.



## Aditivo: Adherente

- La composición elastomérica termoplástica usada en la presente invención puede ser, dependiendo de la necesidad, una composición elastomérica termoplástica que contenga un adherente en un intervalo tal que las ventajas de la presente invención no se vean impedidas de forma considerable. El adherente puede ser cualquier material que se haya usado como adherente, sin limitación particular. Sus ejemplos incluyen una resina de colofonia, tal como colofonia de goma, colofonia de aceite de sebo, colofonia de madera, colofonia hidrogenada, colofonia desproporcionada, colofonia polimerizada y éster de colofonia, por ejemplo, ésteres de glicerina y sus ésteres de pentaeritritol; una resina de terpeno, tal como una resina de terpeno que principalmente contiene  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, dipenteno o similares, una resina de terpeno modificada aromática, una resina de terpeno hidrogenada y una resina de fenol y terpeno; una resina de petróleo, que puede ser hidrogenada, tal como una resina de petróleo (serie C5) alifática (hidrogenada), una resina de petróleo (serie C9) aromática (hidrogenada), una resina de petróleo (serie de copolímero C5-C9) de copolímero (hidrogenada), una resina de petróleo de dicitropentadieno (hidrogenada) y una resina de hidrocarburo saturado alicíclico; una resina de estireno, tal como poli- $\alpha$ -metilestireno, un copolímero de  $\alpha$ -metilestireno-estireno, un copolímero de monómero de estireno-monómero alifático, un copolímero de monómero de estireno- $\alpha$ -metilestireno-monómero alifático y un copolímero de monómero de estireno-monómero aromático (excluyendo un monómero de estireno); una resina de fenol; una resina de xileno; y resinas sintéticas, tales como resina de cumarona-indeno. Entre estas, se prefiere una resina de terpeno hidrogenada, una resina de hidrocarburo saturado alicíclico y una resina de petróleo (serie C5) alifática (hidrogenada), desde el punto de vista de evitar la coloración del artículo moldeado de espuma obtenido por medio de formación de espuma de la composición elastomérica termoplástica. Estos materiales se pueden usar individualmente o como combinación de dos o más de sus tipos.
- En el caso en el que la composición elastomérica termoplástica de la presente invención contenga el adherente, su cantidad es preferentemente de 10 a 150 partes en masa, más preferentemente de 30 a 130 partes en masa, aún más preferentemente de 50 a 120 partes en masa, y de forma particularmente preferida de 50 a 90 partes en masa, por cada 100 partes en masa del copolímero (a) de bloques hidrogenado. Cuando el contenido del adherente es de 10 partes en masa o más por cada 100 partes en masa del copolímero (a) de bloques hidrogenado, el artículo moldeado de espuma puede tener una buena propiedad de barrera frente a oxígeno gas y cuando el contenido es de 150 partes en masa o menos, la adherencia de la composición elastomérica termoplástica resultante no se vuelve demasiado elevada, proporcionando de este modo una buena aptitud de procesado y aptitud de moldeado.
- Preferentemente, el punto de reblandecimiento del adherente es de 50 a 150 °C, y más preferentemente de 100 a 150 °C, desde el punto de vista de la propiedad de barrera frente a oxígeno gas.

## Otros aditivos

- La composición elastomérica termoplástica usada en la presente invención puede contener varios aditivos, dependiendo de la necesidad, en dicho intervalo que no impida considerablemente las ventajas de la presente invención. Ejemplos de los aditivos incluyen un lubricante, un antioxidante, un estabilizador térmico, un agente resistente a la luz, un agente resistente a la intemperie, un inactivador de metal, un absorbedor de rayos ultravioletas, un estabilizador de luz, un inhibidor de cobre, una carga, un agente de refuerzo, un agente antiestático, un agente antimicrobinario, un agente antifúngico, un dispersante, un colorante, un caucho, tal como un copolímero de isobutileno-isopreno y un caucho de silicona y una resina termoplástica, tal como un copolímero de etileno-acetato vinílico y una resina de ABS.
- Entre estos, un lubricante tiene la función de mejorar la fluidez de la composición elastomérica termoplástica, y evitar su deterioro térmico. Ejemplos de lubricante que se puede usar en la presente invención incluyen un aceite de silicona, un lubricante de hidrocarburo, tal como cera de parafina, micro cera y poli(cera de etileno), estearato de butilo, monoglicérido de ácido esteárico, tetraestearato de pentaeritritol y estearato de estearilo.

Ejemplos de carga incluyen negro de carbono, arcilla, fibras de vidrio y fibras de carbono.

## 55 Agente de Formación de Espuma (d)

- En la presente invención, se somete a formación de espuma la mezcla que contiene de un 0,1 a un 3 % en masa del agente (d) de formación de espuma, basado en la masa total de la composición elastomérica termoplástica, proporcionando de este modo un tapón de recipiente que contiene el artículo moldeado de espuma que tiene una proporción de expansión de 1,1 a 2,5 veces.

- Ejemplos del agente de formación de espuma (d) incluyen un agente inorgánico de formación de espuma, tal como carbonato de amonio, hidrógeno carbonato de amonio, hidrógeno carbonato de sodio, nitrito de amonio, borohidruro de sodio y un compuesto de azida; un agente orgánico de formación de espuma, tal como un compuesto de N-nitroso, por ejemplo, N,N'-dinitrosopentametilentetramina y N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalimida, un compuesto

azo, por ejemplo, azobisisobutironitrilo, azodicarbonamida y azodicarboxilato de bario, un alcano fluorado, por ejemplo, tricloromonofluorometano y dicloromonofluorometano, un compuesto de sulfonil-hidrazina, por ejemplo, p-toluensulfonil hidrazida, difenilsulfona-3,3'-disulfonil hidrazida, 4,4'-oxibis(bencenosulfonil hidrazida) y alquilbis(sulfonil hidrazida), un compuesto de sulfonilsemicarbazida, por ejemplo, p-toluilsulfonilsemicarbazida y 4,4'-oxibis(bencenosulfonilsemicarbazida) y un compuesto de triazol, por ejemplo, 5-morfolil-1,2,3,4-tiatriazol; y partículas finas termoexpansibles que contienen un compuesto termoexpansible, tal como isobutano y pentano, encapsulado en microcápsulas formadas por una resina termoplástica de cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, un éster de acrilato, un éster de metacrilato o similar. Estos materiales se pueden usar individualmente o en forma de combinación de dos o más de sus tipos.

Ejemplos de productos comercialmente disponibles de las partículas finas termoexpansibles incluyen "Microsphere" (un nombre comercial, microcápsulas con resina epoxi encapsulada), producidas por Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd., "Fillite" (un nombre comercial, microglobos inorgánicos), producido por Japan Fillite Co., Ltd., y "Expancel" (un nombre comercial, microglobos orgánicos) producido por Akzo Nobel Co., Ltd.. Entre los agentes de formación de espuma, se prefieren un agente inorgánico de formación de espuma, un compuesto azo y un compuesto de sulfonilhidrazina, desde el punto de vista de seguridad para el cuerpo humano.

La proporción de contenido de agente (d) de formación de espuma en la mezcla es de un 0,1 a un 3 % en masa, basado en la masa total de composición elastomérica termoplástica que se ha descrito anteriormente, y es preferentemente de un 0,3 a un 2,8 % en masa, más preferentemente de un 0,3 a un 2,0 % en masa, y de forma particularmente preferida de un 0,5 a un 2,0 % en masa. La masa total de la composición elastomérica termoplástica no incluye la masa del agente (d) de formación de espuma.

Cuando la proporción de contenido del agente de formación de espuma de la mezcla es menor de un 0,1 % en masa, el artículo moldeado de espuma puede tener una proporción de expansión insuficiente, lo que puede tener como resultado una pobre elasticidad del caucho en algunos casos, y cuando se supera un 3 % en masa, las células de formación de espuma pueden crecer de forma excesiva y fallar a la hora de proporcionar células independientes de espuma apropiadas, deteriorando de este modo la propiedad de retención de sabor y la propiedad de barrera frente a oxígeno gas.

Como agente de formación de espuma, un lote maestro que contenga el agente (d) de formación de espuma anteriormente mencionado con una resina termoplástica, tal como una poliolefina, se encuentra comercialmente disponible y se puede usar en la presente memoria. En este caso, el contenido de agente (d) de formación de espuma se calcula a partir de un valor obtenido por medio de multiplicación de la masa del lote maestro por la proporción en contenido de agente de formación de espuma.

En el caso de que se produzca el artículo moldeado de espuma, se puede usar un agente de nucleación dependiendo de la necesidad. Ejemplos de agente de nucleación incluyen un óxido metálico, un óxido compuesto, un carbonato de metal, un sulfato de metal y un hidróxido de metal, tal como talco, sílice, alúmina, mica, titania, óxido de zinc, zeolita, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sulfato de bario e hidróxido de aluminio. En el caso de usar el agente de nucleación, generalmente su cantidad es preferentemente de 0,1 a 3 partes en masa, y más preferentemente de 0,1 a 2 partes en masa, por cada 100 partes en masa de la composición elastomérica termoplástica, de modo que se puede controlar fácilmente el diámetro de célula de las células de espuma del artículo moldeado de espuma, y el artículo moldeado de espuma puede tener una flexibilidad apropiada.

El método de adición del agente de nucleación no se encuentra particularmente limitado, y sus ejemplos incluyen un método de mezcla en seco con la composición elastomérica termoplástica, y un método de amasado en masa fundida con los componentes tras producir la composición elastomérica termoplástica.

#### Método de Producción de la Composición Elastomérica Termoplástica

El método de producción de la composición elastomérica termoplástica usada en la presente invención no se encuentra particularmente limitado, y sus ejemplos incluyen (i) un método de mezcla preliminar del copolímero (a) de bloques hidrogenado, el agente de reblandecimiento (b), la poli(resina de olefina) (c) y, dependiendo de la necesidad, los aditivos, y posteriormente amasarlos en masa fundida con un extrusor, tal como un extrusor de husillo sencillo, un extrusor de husillo múltiple, un mezclador de Banbury, un mezclador de Brabender, rodillos abiertos y un amasador, o una máquina de amasado, y (ii) un método para alimentar el copolímero (a) de bloques hidrogenado, el agente de reblandecimiento (b), la poli(resina de olefina) (c) y, dependiendo de la necesidad, los aditivos, a partir de puertos de carga separados del extrusor o amasador anteriormente mencionado, y amasado de los mismos en masa fundida.

Ejemplos de método de mezcla preliminar incluyen métodos de uso de mezcladores, tales como un mezclador de Henschel, un mezclador de alta velocidad, un mezclador-V, un mezclador de tiras, un mezclador de tambor y un mezclador cónico.

## Método de Formación de Espuma y Método de Producción del Tapón de Recipiente

Ejemplos del método de formación de espuma de la mezcla de la composición elastomérica termoplástica y el agente (d) de formación de espuma incluyen un método químico de formación de espuma por medio de descomposición o reacción química del agente (d) de formación de espuma y un método de combinación del método químico y un método físico, tal como formación de espuma supercrítica y formación de espuma con agua.

El método de producción del tapón de recipiente no está particularmente limitado, y se puede emplear el método que se usa de forma común para el moldeo de espuma, tal como moldeo de espuma por inyección y moldeo de espuma por extrusión.

El tapón de recipiente de la presente invención se puede obtener, por ejemplo, por medio de moldeo de espuma por inyección de una mezcla obtenida por medio de mezcla en seco del agente (d) de formación de espuma con la composición elastomérica termoplástica, en una boquilla que tiene una cavidad de forma deseada. Como alternativa, el tapón de recipiente que contiene un artículo moldeado de espuma y que tiene una forma deseada también se puede obtener por medio de moldeo de espuma por extrusión de la mezcla para dar lugar a una forma arbitraria, tal como una forma columnar, y cortar el artículo moldeado para dar lugar a la forma deseada. Además, el agente (d) de formación de espuma se puede amasar en masa fundida con los componentes tras producir la composición elastomérica termoplástica, y posteriormente se puede moldear-espuma la mezcla. En este caso, la temperatura de amasado es preferentemente más baja que la temperatura de descomposición del agente de formación de espuma.

Entre estos métodos de moldeo de espuma, se prefiere el moldeo de espuma por inyección y el moldeo de espuma por extrusión, desde el punto de vista de productividad, y se prefieren particularmente el moldeo de espuma por inyección desde el punto de vista de mantener la buena propiedad de barrera frente a oxígeno gas del tapón de recipiente que contiene el artículo moldeado de espuma resultante.

## Propiedades y Características del Tapón de Recipiente

El tapón de recipiente obtenido de este modo contiene el artículo moldeado de espuma que tiene una proporción de expansión de 1,1 a 2,5 veces, preferentemente de 1,3 a 2,2 veces, y más preferentemente de 1,4 a 1,9 veces.

Cuando la proporción de expansión está dentro del intervalo, se forman células de espuma independientes, uniformes y finas, y el tapón de recipiente resultante que contiene el artículo moldeado-espuma resulta excelente en cuanto a propiedad de barrera frente a oxígeno gas y propiedad de retención de forma tras la apertura. Cuando la proporción de expansión es menor de 1,1 veces, el tapón de recipiente resultante tiene flexibilidad pobre, lo que hace que la inserción y la apertura del tapón resulten difíciles, y cuando la proporción de expansión supera 2,5 veces, las células de formación de espuma se unen para formar células con tamaño grande y no uniforme, lo que puede dar como resultado una propiedad deteriorada de barrera frente a oxígeno gas del tapón de recipiente resultante.

El tapón de recipiente de la presente invención se obtiene por medio del uso de la composición elastomérica termoplástica y, de este modo, resulta excelente en particular con respecto a la propiedad de barrera frente a oxígeno gas. Específicamente, la tasa de transmisión de oxígeno (unidad:  $\text{ml } 44,2 \text{ mm/m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ ) medida de acuerdo con JIS K7126-1 (método de presión diferencial) de una muestra de película, que se produce por medio del método descrito en los ejemplos con la composición elastomérica termoplástica antes del moldeo de espuma, es preferentemente de 3 a 25, más preferentemente de 3 a 22,6, aún más preferentemente de 4 a 20,4, y de forma particularmente preferida de 4 a 19. Cuando la tasa de transmisión de oxígeno de la composición elastomérica termoplástica medida en las condiciones está dentro del intervalo, el tapón de recipiente se puede usar de forma favorable.

## Ejemplos

Se describe la presente invención con más detalle con referencia a los ejemplos siguientes. Las propiedades y características de los Ejemplos de Referencia, Ejemplos y Ejemplos Comparativos se evaluaron de las siguiente forma.

### (1) Contenido de Bloque Polimérico (A) del Copolímero de Bloques Hidrogenado

Se disolvió el copolímero de bloques (a) o (a') tras la hidrogenación en  $\text{CDCl}_3$  y se midió el espectro RMN- $^1\text{H}$  (aparato: JNM-lambda 500 (producido por JEOL, Ltd., temperatura de medición:  $50^\circ\text{C}$ ) y se calculó el contenido de bloque polimérico (A) a partir de la intensidad de pico procedente de estireno.

### (2) Peso Molecular Superior Máximo (Mp)

Se midió el peso molecular superior máximo (Mp) de cada uno de bloque polimérico (A) antes de la hidrogenación y copolímero (a) de bloques hidrogenado o (a') tras la hidrogenación, en términos de poliestireno por medio de

medición de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC).

Aparato: Cromatógrafo de Permeabilidad de Gel "HLC-8020" (producido por Tosoh Corporation)

Columnas: G4000HXL (producida por Tosoh Corporation) x 2 eluyentes: tetrahidrofurano, caudal: 1 ml/min

Volumen de inyección: 150 µl

5 Concentración: 5 mg/10 ml (copolímero de bloques/tetrahidrofurano). Temperatura de la columna: 40 °C

Curva de calibración: preparada con método de detección de patrón de polietileno: refractometría diferencial (RI)

(3) Grado de Hidrogenación de Copolímero de Bloques Hidrogenado (a) o (a')

10 Se midió el valor de yodo del copolímero de bloques antes y después de la hidrogenación, y se calculó el grado de hidrogenación (5) del copolímero (a) de bloques hidrogenado (a) o (a') a partir de los valores medidos.

grado de hidrogenación (%) =  $(1 - (\text{valor de yodo del copolímero de bloques tras la hidrogenación} / \text{valor de yodo del copolímero de bloques antes de la hidrogenación})) \times 100$

15 (4) Contenido de Enlace vinílico del Bloque Polimérico (B)

Se disolvió el copolímero de bloques antes de la hidrogenación en  $\text{CDCl}_3$  y se midió el espectro RMN-1H (aparato: JNM-lambda 500 (producido por JEOL, Ltd., temperatura de medición: 50 °C) y se calculó el contenido de enlace vinílico (es decir, el contenido total de la unidad de enlace-3,4 y la unidad de enlace-1,2) a partir de la proporción del área de pico total de la unidad estructural derivada de isopreno, butadieno o la mezcla de isopreno y butadieno, y el área de pico correspondiente a la unidad de enlace 3,4 y la unidad de enlace-1,2 de la unidad estructural de isopreno, la unidad de enlace-1,2 de la unidad estructural de butadieno, o estas unidades de enlace en el caso de la mezcla de isopreno y butadieno.

25 (5) Densidad Aparente

Se pesó el copolímero (a) o (a') de bloques hidrogenado en forma de polvo y se colocó en un cilindro de medición para medir el volumen, y se dividió la masa del copolímero (a) o (a') de bloques hidrogenado entre el volumen para proporcionar la densidad aparente.

(6) Tasa de Transmisión de Oxígeno (Propiedad de Barrera de Oxígeno Gas)

35 Se midió la tasa de transmisión de oxígeno de la composición elastomérica termoplástica antes del moldeo de espuma por medio de un método de cromatografía de gases de tipo presión diferencial de acuerdo con JIS K7126-1 (método de presión diferencial).

40 Específicamente, se moldearon por compresión las pellas de la composición elastomérica termoplástica obtenida en los Ejemplos o Ejemplos Comparativos, con una máquina de moldeo por compresión a 230 °C durante 2 minutos, produciendo de este modo una pieza de ensayo de película con un espesor de 300 µm, y se midió la pieza de ensayo con un dispositivo de medición de permeabilidad de gas ("GTR-10", Yanagimoto Mfg. Co., Ltd.) a una presión de oxígeno de 0,25 MPa, una temperatura de medición de 35 °C y una humedad de medición de un 0 % de HR.

45 La unidad de la tasa de transmisión de oxígeno de la presente memoria es un valor convertido a  $\text{ml} \cdot 44,2 \text{ mm/m}^2 \cdot \text{día-atm}$  en consideración del volumen de las botellas de vino comunes, es decir, 21,6 mm de diámetro y 44,2 de altura.

50 (7) Proporción de Expansión

Se produjo una pieza de ensayo columnar que tenía un diámetro de 21,6 mm y una altura de 44,2 mm por medio de moldeo por inyección de pellas de la composición elastomérica termoplástica obtenida en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos o una mezcla obtenida por medio de mezcla en seco de las pellas y el agente de formación de espuma, con una máquina de moldeo por inyección ("IS-55EPN, producida por Toshiba Machine Co., Ltd.) a 195 °C, y se midió la proporción de expansión (veces) del artículo moldeado de espuma de acuerdo con la siguiente expresión.

60 Se midió la densidad de la composición elastomérica termoplástica antes de la formación de espuma de acuerdo con JIS K6350 con un dispositivo electrónico de medición de peso específico, MD-200S (producido por Mirage Trading Co., Ltd.).

Proporción de expansión (veces) =  $\text{volumen de la pieza de ensayo columnar (16,19 cm}^3) \times \text{densidad de la composición elastomérica termoplástica antes de la formación de espuma (g/cm}^3) / \text{peso de la pieza de ensayo (g)}$ .

65

## (8) Uniformidad del Tamaño de Célula de Espuma

Se evaluó la uniformidad de tamaño de célula de espuma de la pieza de ensayo columnar obtenida en el método descrito en el punto (7) del artículo moldeado de espuma. Se cortó la pieza de ensayo columnar en la dirección de la altura con una cuchilla, y se observó visualmente la uniformidad del tamaño de célula de espuma y se evaluó de acuerdo con el siguiente patrón.

A: tamaño de célula uniforme con células dispersadas con forma de espuma independientes de los finos

C: artículo moldeado de espuma con forma muy diferente de la forma de la boquilla obtenido debido a una formación de espuma insuficiente o excesiva.

## (9) Propiedad de apertura

Se revistió la pieza de ensayo columnar obtenida en el método descrito en el punto (7) con 0,1 g de aceite de silicona (KF-36-300Cs, producido por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) y se insertó en una botella de vino que tenía un tamaño de boca de 19,5 mm con un máquina manual de colocación de corchos en botellas, hasta que se introdujo toda la pieza de ensayo columnar en el interior de la botella, y la superficie superior de la pieza de ensayo y la boca de la botella formaron una superficie plana. Trascurridas 48 horas, se introdujo un abridor sacacorchos para botellas de vino en la pieza de ensayo columnar, y posteriormente se midió la fuerza necesaria para sacar la pieza de ensayo (fuerza de apertura) tirando del abridor sacacorchos con un dispositivo de ensayo de tracción ("Instron 5566", producido por Instron Japan Co., Ltd.), estando la parte inferior fijada a la botella de vino, y se evaluó de acuerdo con el siguiente patrón. Cuando la fuerza de apertura fue menor de 20 kgf, pueden producirse fugas del contenido de líquido, y cuando supera 30 kgf, la pieza de ensayo columnar puede resultar difícil de extraer y se puede romper, resultando ambos casos desfavorables.

A: La fuerza de apertura fue de 20 a 30 kgf.

B: La fuerza de apertura fue de 20 a 30 kgf, pero la pieza de ensayo columnar se rompió de forma parcial.

C: La fuerza de apertura fue menor de 20 kgf o superó 30 kgf.

## Ejemplo de Referencia 1 (Producción de Copolímero (a)-1 de Bloques Hidrogenado)

Se introdujeron 1,84 kg de estireno y 55,8 kg de ciclohexano como disolvente en un recipiente resistente a la presión sustituido con nitrógeno seco. A la solución, se añadieron 45 ml de sec-butil litio (solución de 10 % en masa de ciclohexano) como iniciador, que se polimerizó a 60 °C durante 1 hora. Tras añadir 305 g de tetrahidrofurano como base de Lewis a la mezcla de reacción, se añadieron a la misma 8,57 kg de isopreno, seguido de polimerización durante 2 horas, y posteriormente se añadieron de forma adicional 1,84 kg de estireno a la misma, seguido de polimerización durante 1 hora, proporcionando de este modo una solución de reacción que contenía un copolímero de tribloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno. Tras recoger una pequeña parte de la solución de reacción para el análisis, se añadió a la misma carbono sobre paladio (cantidad transportada de paladio: 5 % en masa) como catalizador de hidrogenación en una cantidad de un 5 % en masa basado en el copolímero, y se llevó a cabo la hidrogenación en condiciones de una presión de hidrógeno de 2 MPa y una temperatura de 150 °C durante 5 horas. Tras enfriar y liberar la presión, se retiró el carbono sobre paladio por medio de filtración, y posteriormente se calentó de nuevo el filtrado a 80 °C y se alimentó a agua caliente a 110 °C a una tasa de 100 kg/h. Simultáneamente, se alimentó a la misma una corriente de 1 MPa a una tasa de 50 kg/h, llevando a cabo de este modo una separación de vapor a una temperatura en el interior del recipiente de reacción de  $110 \pm 2$  °C. Se deshidrató la suspensión resultante con una deshidratador de compresión hasta un contenido de agua de 45 %, y posteriormente se secó a 120 °C con un dispositivo de secado de placas, proporcionando de este modo un producto hidrogenado de un copolímero de tribloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno que tenía un contenido de agua de un 0,1 % en masa en forma de polvo (que se denomina a continuación como copolímero (a)-1 de bloques hidrogenado). El copolímero (a)-1 de bloques hidrogenado resultante tuvo un grado de hidrogenación de un 97,2 %, un contenido de bloque polimérico (A) de un 29,4 % en masa, un peso molecular superior máximo de bloque polimérico (A) de 37.500, un peso molecular superior máximo (Mp) del copolímero (a)-1 de bloques hidrogenado de 315.000, un contenido de enlace vinílico del bloque polimérico (B) de un 55,2 % y una densidad aparente de 0,22 g/ml.

Los datos de propiedades del copolímero (a)-1 de bloques hidrogenado se muestran en la Tabla 1.

## Ejemplo de Referencia 2 (Producción de Copolímero (a)-2 de Bloques Hidrogenado)

Se llevaron a cabo la reacción de polimerización, la reacción de hidrogenación, la retirada de catalizador y el secado de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 1, exceptuando el uso de 55,8 kg de ciclohexano como disolvente, 58 ml de sec-butil litio (solución de ciclohexano de un 10 % en masa) como iniciador, 330 g de tetrahidrofurano como base de Lewis, y como monómeros objeto de polimerización, 1,96 kg de estireno, 8,32 kg de una mezcla de isopreno y butadieno (isopreno/butadieno = 55/45 (proporción molar)) y 1,96 kg de estireno, que se añadieron secuencialmente para la polimerización, proporcionando de este modo un producto hidrogenado de copolímero de tribloques de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno, proporcionando de este modo un producto hidrogenado de un copolímero de tribloques poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno (que se denomina a continuación como copolímero (a)-2 de bloques hidrogenado). El copolímero (a)-2 de bloques hidrogenado resultante tuvo un grado de hidrogenación de un 98,3 %, un contenido de bloque polimérico (A) de un

31,3 % en masa, un peso molecular superior máximo del bloque polimérico (A) de 31.000, un peso molecular superior máximo (Mp) del copolímero (a)-2 de bloques hidrogenado de 310.000, un contenido de enlace vinílico del bloque polimérico (B) de un 60,1 % y una densidad aparente de 0,23 g/ml.

5 Los datos de propiedades del copolímero de bloques hidrogenado (a)-2 se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo de Referencia 3 (Producción de Copolímero (a')-3 de Bloques Hidrogenado)

10 La reacción de polimerización, la reacción de hidrogenación, la retirada de catalizador y el secado se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 1 exceptuando el uso de 55,8 kg de ciclohexano como disolvente, 58 ml de sec-butil litio (solución en ciclohexano de un 10 % en masa) como iniciador, 132 g de tetrahidrofurano como base de Lewis, y como monómeros objeto de polimerización, 2,02 kg de estireno, 8,20 kg de butadieno y 2,02 kg de estireno, que se añadieron secuencialmente para la polimerización, proporcionando de este modo un producto hidrogenado de copolímero de tribloque poliestireno-polibutadieno-poliestireno (que se denomina a continuación como copolímero (a')-3 de bloques hidrogenado). El copolímero (a')-3 de bloques hidrogenado resultante tuvo un grado de hidrogenación de un 99,4 %, un contenido de bloque polimérico (A) de un 32,2 % en masa, un peso molecular superior máximo del bloque polimérico (A) de 31.000, un peso molecular superior máximo (Mp) del copolímero (a')-3 de bloques hidrogenado de 312.000, un contenido vinílico del bloque polimérico (B) de un 40,2 % y una densidad aparente de 0,22 g/ml.

20 Los datos de propiedades del copolímero de bloques hidrogenado (a')-3 se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo de Referencia 4 (Producción de Copolímero (a')-4 de Bloques Hidrogenado)

25 La reacción de polimerización, la reacción de hidrogenación, la retirada de catalizador y el secado se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 1 exceptuando el uso de 55,8 kg de ciclohexano como disolvente, 52 ml de sec-butil litio (solución en ciclohexano de un 10 % en masa) como iniciador, no se añadió tetrahidrofurano, y como monómeros objeto de polimerización, 1,84 kg de estireno, 8,57 kg de isopreno y 1,84 kg de estireno, que se añadieron secuencialmente para la polimerización, proporcionando de este modo un producto hidrogenado de copolímero de tribloque poliestireno-poliisopreno-poliestireno (que se denomina a continuación como copolímero (a')-4 de bloques hidrogenado). El copolímero (a')-4 de bloques hidrogenado resultante tuvo un grado de hidrogenación de un 98,5 %, un contenido de bloque polimérico (A) de un 29,4 % en masa, un peso molecular superior máximo del bloque polimérico (A) de 29.600, un peso molecular superior máximo (Mp) del copolímero (a')-4 de bloques hidrogenado de 316.000, un contenido vinílico del bloque polimérico (B) de un 7,3 % y una densidad aparente de 0,23 g/ml.

Los datos de propiedades del copolímero de bloques hidrogenado (a')-4 se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo de Referencia 5 (Producción de Copolímero (a')-5 de Bloques Hidrogenado)

40 La reacción de polimerización, la reacción de hidrogenación, la retirada de catalizador y el secado se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 1 exceptuando el uso de 55,8 kg de ciclohexano como disolvente, 52 ml de sec-butil litio (solución en ciclohexano de un 10 % en masa) como iniciador, no se añadió tetrahidrofurano, y como monómeros objeto de polimerización, 1,84 kg de estireno, 8,57 kg de isopreno y 1,84 kg de estireno, que se añadieron secuencialmente para la polimerización, proporcionando de este modo un producto hidrogenado de copolímero de tribloque poliestireno-poliisopreno-poliestireno (que se denomina a continuación como copolímero (a')-4 de bloques hidrogenado). El copolímero (a')-4 de bloques hidrogenado resultante tuvo un grado de hidrogenación de un 98,5 %, un contenido de bloque polimérico (A) de un 29,4 % en masa, un peso molecular superior máximo del bloque polimérico (A) de 29.600, un peso molecular superior máximo (Mp) del copolímero (a')-4 de bloques hidrogenado de 316.000, un contenido vinílico del bloque polimérico (B) de un 7,3 % y una densidad aparente de 0,23 g/ml.

Los datos de propiedades del copolímero de bloques hidrogenado (a')-4 se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

|                                                         | Ejemplo de Referencia 1           | Ejemplo de Referencia 2 | Ejemplo de Referencia 3 | Ejemplo de Referencia 4 | Ejemplo de Referencia 5 |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                                                         | Copolímero de bloques hidrogenado |                         |                         |                         |                         |
|                                                         | (a)-1                             | (a)-2                   | (a')-3                  | (a')-4                  | (a')-5                  |
| Contenido de bloque polimérico (A) (% en masa)          | 29,4                              | 31,3                    | 32,2                    | 29,4                    | 28,5                    |
| Peso molecular superior máximo de bloque polimérico (A) | 37.500                            | 31.000                  | 31.000                  | 29.600                  | 16.000                  |

|                                                                         |          |                      |           |          |          |
|-------------------------------------------------------------------------|----------|----------------------|-----------|----------|----------|
| Compuesto procedente de la unidad estructural del bloque polimérico (B) | isopreno | isopreno y butadieno | butadieno | isopreno | isopreno |
| Contenido de enlace vinílico del bloque polimérico (B) (%)              | 55,2     | 60,1                 | 40,2      | 7,3      | 58,2     |
| Peso molecular superior máximo de copolímero de bloques hidrogenado     | 315.000  | 310.000              | 312.000   | 316.000  | 135.000  |
| Grado de hidrogenación de copolímero de bloques hidrogenado (%)         | 97,2     | 98,3                 | 99,4      | 98,5     | 97,0     |
| Densidad aparente de copolímero de bloques hidrogenado (g/ml)           | 0,22     | 0,23                 | 0,22      | 0,23     | 0,48     |

Ejemplos 1 a 8 y Ejemplos Comparativos 1 a 12

- 5 Se alimentaron los componentes diferentes del agente (d) de formación de espuma de las formulaciones mostradas en las Tablas 2 y 3 (unidad: partes en masa), previamente mezclados, en un dispositivo de extrusión de husillo gemelar ("TEM-35B", producido por Toshiba Machine Co., Ltd.) y se amasaron en masa fundida y se sometieron a extrusión en condiciones de una temperatura de cilindro de 200 °C y un número de revoluciones de husillo de 200 rpm para dar lugar a hebras, que se cortaron con un dispositivo de formación de pellas conectado al dispositivo de extrusión de husillo gemelar, produciendo de este modo pellas de las composiciones elastoméricas termoplásticas.
- 10 Se produjo una pieza de ensayo de película con las pellas resultantes de la composición elastomérica termoplástica y se midió la tasa de transmisión de oxígeno (unidad: ml · 44,2 mm/m<sup>2</sup>·día·atm) de acuerdo con la manera mencionada. Los resultados se muestran en la Tablas 2 y 3.
- 15 Posteriormente, se midió la proporción de expansión de las pellas de la composición elastomérica termoplástica o una mezcla obtenida por medio de mezcla en seco del agente (d) de formación de espuma con las pellas, se evaluó el tamaño de célula de espuma, y se midió la fuerza de apertura, de acuerdo con la forma anteriormente mencionada. Los resultados se muestran en la Tablas 2 y 3.
- 20 Los componentes mostrados en la Tabla 2 y 3 son los siguientes: Agente de Reblandecimiento (b): Aceite de Proceso Diana PW-90 (aceite de proceso de parafina, producido por Idemitsu Kosan Co., Ltd.). Poli(resina de olefina) (c)-1: homopolipropileno, J107G, producida por Prime Polymer Co., Ltd. (MFR: 30 g por cada 10 minutos, 230 °C, 21,2 N de carga). Poli(resina de olefina) (c)-2: polietileno de alta densidad, HJ490, producida por Japan Polyolefins Co., Ltd. (MFR: 20 g por cada 10 minutos, 190 °C, 21,2 N de carga).
- 25 Agente (d)-1 de Formación de Espuma: hidrógeno carbonato de sodio, Cellborn SC-P, producido por Eiwa Chemical Ind. Co., Ltd. Agente (d)-2 de Formación de Espuma: Hydrocerol BIH10E (producido por Clariant Japan Co., Ltd, lote maestro de agente de formación de espuma y polietileno de baja densidad (contenido de agente de formación de espuma: 10 % en masa)). Agente (d)-3 de Formación de Espuma: microglobos orgánicos, Expancel 930 MB120 (producido por Akzo Nobel Co., Ltd., lote maestro de producto seco y no expandido y copolímero de etileno-acetato vinílico (contenido de agente de formación de espuma: 15 % en masa)).
- 30 Adherente: resina de terpeno hidrogenada, Clearon P-115, producida por Yasuhara Chemical Co., Ltd.
- 35 En el caso de usar el lote maestro como agente de formación de espuma en las Tablas 2 y 3, la cantidad de agente (d) de formación de espuma mixto (% en masa) basado en la masa total de la composición elastomérica termoplástica se calculó por medio de multiplicación de la masa del lote maestro por el contenido del agente de formación de espuma.

Tabla 2

|                                                         | Ejemplo |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------------------------------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                                         | 1       | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   |
| Composición Elastomérica Termoplástica (partes en masa) |         |     |     |     |     |     |     |     |
| Copolímero (a)-1 de bloques hidrogenado                 | 100     | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |     |     |
| Copolímero (a)-2 de bloques hidrogenado                 |         |     |     |     |     |     | 100 | 100 |
| Agente de reblandecimiento (b)                          | 100     | 100 | 115 | 115 | 80  | 80  | 100 | 115 |
| Poli(resina de olefina) (c)-1                           | 40      | 60  | 100 |     | 100 |     | 60  | 100 |
| Poli(resina de olefina) (c)-2                           |         |     |     | 100 |     | 100 |     |     |
| Adherente                                               |         |     |     |     | 70  | 70  |     |     |
| Agente de Formación de Espuma (% en masa)               |         |     |     |     |     |     |     |     |

# ES 2 531 108 T3

|                                     |                                            |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------------|--------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Agente (d)-1 de formación de espuma |                                            | 1,5  | 1,5  |      |      |      |      | 1,5  |      |
| Agente (d)-2 de formación de espuma |                                            |      |      | 0,45 | 0,4  | 0,45 | 0,45 |      | 0,45 |
| Agente (d)-3 de formación de espuma |                                            |      | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,3  |
| Propiedades y Características       | Proporción de expansión (veces)            | 1,85 | 1,85 | 1,83 | 1,64 | 1,74 | 1,75 | 1,85 | 1,80 |
|                                     | Uniformidad del tamaño de célula de espuma | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    |
|                                     | Tasa de transmisión de oxígeno             | 23,6 | 20,8 | 18,2 | 13,4 | 8,2  | 6,2  | 21,0 | 20,3 |
|                                     | Propiedad de apertura                      | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    |



Tabla 3

|                                                                              |  | Ejemplo Comparativo |      |           |      |      |      |      |      |      |      |           |      |
|------------------------------------------------------------------------------|--|---------------------|------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|-----------|------|
|                                                                              |  | 1                   | 2    | 3         | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11        | 12   |
| Composición Elastomérica Termoplástica (partes en masa)                      |  |                     |      |           |      |      |      |      |      |      |      |           |      |
| Copolímero (a)-1 de bloques hidrogenado                                      |  | 100                 | 100  | 100       | 100  | 100  |      |      |      |      |      |           |      |
| Copolímero (a)-2 de bloques hidrogenado                                      |  |                     |      |           |      |      |      |      |      |      |      |           |      |
| Copolímero (a)-3 de bloques hidrogenado                                      |  |                     |      |           |      |      | 100  | 100  | 100  |      |      |           | 100  |
| Copolímero (a')-4 de bloques hidrogenado                                     |  |                     |      |           |      |      |      |      |      | 100  | 100  |           |      |
| Copolímero (a'')-5 de bloques hidrogenado                                    |  |                     |      |           |      |      |      |      |      |      |      | 100       |      |
| Agente de reblandecimiento (b)                                               |  | 100                 | 100  | 100       | 200  | 100  | 100  | 100  | 115  | 100  | 115  | 100       | 200  |
| Poli(resina de olefina) (c)-1                                                |  | 60                  | 60   | 60        | 40   | 200  | 40   | 60   | 100  | 60   | 100  | 60        | 40   |
| Poli(resina de olefina) (c)-2                                                |  |                     |      |           |      |      |      |      |      |      |      |           |      |
| Adherente                                                                    |  |                     |      |           |      |      |      |      |      |      |      |           |      |
| Agente de Formación de Espuma (% en masa)                                    |  |                     |      |           |      |      |      |      |      |      |      |           |      |
| Agente (d)-1 de formación de espuma                                          |  |                     | 5,0  |           | 1,5  |      | 1,5  |      |      |      |      |           | 1,5  |
| Agente (d)-2 de formación de espuma                                          |  |                     |      | 1,0       |      | 0,45 |      |      | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45      |      |
| Agente (d)-3 de formación de espuma                                          |  |                     |      | 3,0       | 0,3  | 0,3  |      | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,3       | 0,3  |
| Proporción de expansión (veces)                                              |  | 1,00                | 3,72 | (*)1      | 1,92 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,80 | 1,80 | 1,80 | (*)1      | 1,94 |
| Uniformidad del tamaño de célula de espuma                                   |  | C                   | C    | C         | A    | C    | C    | C    | C    | C    | C    | C         | A    |
| Tasa de transmisión de oxígeno                                               |  | 20,8                | 20,8 | 20,8      | 36,2 | 11,1 | 30,8 | 26,1 | 21,4 | 23,0 | 20,9 | 20,9      | 36,6 |
| Propiedad de apertura                                                        |  | C                   | C    | no medido | A    | C    | A    | B    | B    | A    | C    | no medido | A    |
| (*)1: fallo de moldeo, no moldeable debido a la formación de espuma excesiva |  |                     |      |           |      |      |      |      |      |      |      |           |      |

A partir de la Tabla 2, se entiende que los artículos moldeados de espuma obtenidos en los Ejemplos 1 a 8 tienen un tamaño de célula de espuma uniforme, son excelentes en cuanto a propiedad de barrera frente a oxígeno gas, y de este modo resultan útiles como tapón de recipiente. Además, son excelentes en cuanto a propiedad de apertura y, de este modo, resultan apropiados como tapones para botellas de vino.

5 Se entiende a partir de la Tabla 3 que el artículo moldeado obtenido en el Ejemplo Comparativo 1 no se somete a formación de espuma, debido a la ausencia de agente de formación de espuma, y de este modo tiene una propiedad de apertura deteriorada.

10 En el Ejemplo Comparativo 2, la cantidad de agente (d) de formación de espuma mezclada es demasiado grande, y de este modo el artículo moldeado de espuma resultante tiene una proporción de expansión más grande que el intervalo especificado de la presente invención y tamaño de célula de espuma no uniforme. Su propiedad de apertura de ve deteriorada.

15 En el Ejemplo Comparativo 3, se usan dos tipos de agentes (d) de formación de espuma en combinación, pero su cantidad es demasiado grande y, de este modo, no se obtiene un artículo moldeado de espuma favorable debido a la excesiva formación de espuma.

20 En los Ejemplos Comparativos 4 y 12, el contenido de agente (b) de reblandecimiento es mayor que el intervalo especificado en la presente invención, y de este modo los artículos moldeados de espuma tienen una tasa de transmisión de oxígeno grande y una propiedad de barrera frente a oxígeno deteriorada.

25 En el Ejemplo Comparativo 5, el contenido de poli(resina de olefina) (c) es mayor que el intervalo especificado en la presente invención, y de este modo el artículo moldeado de espuma resultante no tiene un tamaño de célula de espuma uniforme. La propiedad de apertura se vio deteriorada.

30 En los Ejemplos Comparativos 6 a 8, el bloque polimérico (B) que constituye el copolímero (a')-3 de bloques hidrogenado como componente de la composición elastomérica termoplástica está constituido por butadieno, y de este modo los artículos moldeados de espuma tienen una tasa de transmisión de oxígeno y una propiedad de barrera frente a oxígeno gas deteriorada en los Ejemplos Comparativos 6 y 7, y tiene un tamaño de célula de espuma no uniforme en todos los artículos moldeados de espuma de los Ejemplos Comparativos 6 a 8. Los artículos moldeados de espuma obtenidos en los Ejemplos Comparativos 7 y 8 se ven deterioradas en cuanto a la propiedad de apertura.

35 En los Ejemplos Comparativos 9 y 10, el contenido de enlace vinílico del bloque polimérico (B) que constituye el copolímero (a')-4 de bloques hidrogenado como componente de la composición elastomérica termoplástica es de un 7,3 %, que es más pequeño que el valor especificado en la presente invención, y de este modo los artículos moldeados de espuma resultantes tiene un tamaño de célula de espuma no uniforme. El artículo moldeado de espuma obtenido en los Ejemplos Comparativos 10 se ve deteriorado en cuanto a su propiedad de apertura.

40 En el Ejemplo Comparativo 11, el peso molecular superior máximo (Mp) del copolímero (a')-5 de bloques hidrogenado como componente de la composición elastomérica termoplástica es de 135.000, que es menor que el valor especificado en la presente invención, y su densidad aparente es de 0,48 g/ml, que se encuentra fuera del intervalo especificado en la presente invención. De este modo, tiene lugar una excesiva formación de espuma durante el moldeo, y no se puede moldear un artículo moldeado cuyas propiedades sean susceptibles de medición.

#### **Susceptibilidad de Aplicación Industrial**

50 El tapón de recipiente de la presente invención que contiene un artículo moldeado de espuma excelente en cuanto a uniformidad de tamaño de célula de espuma resulta excelente en cuanto a propiedad de barrera frente a oxígeno gas y propiedad de apertura, y de este modo se aplica de manera favorable a un tapón para recipientes de alimentos y recipientes de bebidas, y en particular a un tapón para botellas de vidrio, tales como botellas de vino.

# REIVINDICACIONES

- 5 1. Un tapón de recipiente que comprende un artículo moldeado de espuma que tiene una proporción de expansión de 1,1 a 2,5 veces, obteniéndose el artículo moldeado de espuma sometiendo a formación de espuma una mezcla que contiene:  
  
10 una composición elastomérica termoplástica que contiene 100 partes en masa de (a) un copolímero de bloques hidrogenado, es decir, un producto hidrogenado de un copolímero de bloques que contiene (A) un bloque polimérico que contiene una unidad estructural procedente de un compuesto vinílico aromático y (B) un bloque polimérico que contiene una unidad estructural procedente de isopreno o una mezcla de isopreno y butadieno, que tiene un contenido total de una unidad de enlace-3,4 y una unidad de enlace-1,2 de un 45 % o más, tiene un peso molecular superior máximo (Mp) obtenido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel en términos de patrón de poliestireno de 250.000 a 500.000 y está en forma de polvo que tiene una densidad aparente de 0,10 a 0,40 g/ml,  
15 de 5 a 150 partes en masa de (b) un agente de reblandecimiento, y de 5 a 150 partes en masa de (c) una poli(resina de olefina); y  
  
20 (d) un agente de formación de espuma añadido en una cantidad de un 0,1 a un 3 % en masa basado en la masa total de la composición elastomérica termoplástica.  
  
2. El tapón de recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el bloque polimérico (B) del copolímero (a) de bloques hidrogenado contiene una unidad estructural procedente de isopreno.  
  
25 3. El tapón de recipiente de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el contenido de agente de reblandecimiento (b) es de 70 a 120 partes en masa, y el contenido de poli(resina de olefina) (c) es de 30 a 100 partes en masa, por cada 100 partes en masa del copolímero (a) de bloques hidrogenado.