

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 350**

51 Int. Cl.:

B65D 39/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.06.2013 PCT/EP2013/061433**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO2013182540**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2013 E 13728148 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2858912**

54 Título: **Cierre para un envase de almacenamiento de un producto**

30 Prioridad:

08.06.2012 US 201261657287 P

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

16.06.2017

73 Titular/es:

**NOMACORC LLC (100.0%)
400 Vintage Park Drive
Zebulon, NC 27597, US**

72 Inventor/es:

**DAVIDTS, SANDRA;
ZHA, WEIBIN;
CAMPBELL GLASGOW, KATHERINE y
THOMPSON, MALCOLM JOSEPH**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 617 350 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

Cierre para un envase de almacenamiento de un producto

5 **Campo de la invención**

La presente divulgación se refiere a un cierre para un envase que retiene un producto, a un método de preparación de un cierre para un envase que retiene un producto, a un cierre que se puede obtener mediante un método de la presente divulgación, y a un uso del cierre divulgado para cerrar herméticamente un envase que retiene un producto.

10

Antecedentes de la invención

En vista de la amplia variedad de productos que se venden para ser dispensados desde envases, particularmente envases con cuellos redondos que definen la boca de dispensado, se han desarrollado numerosas formas para fabricar los tapones de envases o medios de cierre para las bocas, incluyendo, por ejemplo, tapas roscadas, tapones, corchos y tapas tipo corona, entre otros. En general, los productos tales como vinagre, aceites vegetales, líquidos de laboratorio, detergentes, miel, condimentos, especias, bebidas alcohólicas, y similares, tienen necesidades similares con respecto al tipo y la forma de fabricación de los medios de cierre usados para los envases para estos productos. Sin embargo, el vino vendido en botellas representa el producto de más demanda en términos de la tecnología de cierre de botellas. En un intento de cumplir mejor con estas demandas, la mayoría de los cierres o tapones de las botellas de vino han sido producidos a partir de un material natural denominado "corcho".

15

20

25

30

Si bien el corcho natural sigue siendo un material dominante para los cierres de las botellas de vino, los cierres sintéticos para el vino se han hecho cada vez más populares en los últimos años, en gran parte debido a la escasez del material de corcho natural de alta calidad y la constatación de que el vino se ha deteriorado en muchos casos como resultado de la "contaminación por el corcho", un fenómeno que está asociado a los materiales de corcho naturales. Además, los cierres sintéticos tienen la ventaja de que mediante la tecnología de cierres, el contenido del material y las características físicas pueden ser diseñadas, controladas y refinadas para satisfacer las diversas demandas que impone sobre los cierres la amplia gama de los diferentes tipos de vino producidos en todo el mundo.

35

40

Una de las principales dificultades a las que está sometido cualquier cierre de botella en la industria del vino es la manera en la que el cierre se inserta en la botella. Normalmente, el cierre se coloca en un elemento de sujeción con mordazas ubicado por encima de la boca de la botella. El elemento de sujeción incorpora una pluralidad de elementos de mordaza separados e independientes que rodean periféricamente el elemento de cierre y se pueden mover entre sí para comprimir el elemento de cierre hasta un diámetro sustancialmente menor que su diámetro original. Una vez que el elemento de cierre se ha comprimido completamente, un émbolo mueve el elemento de cierre desde las mordazas directamente hacia el cuello de la botella, en donde el elemento de cierre es capaz de expandirse para acoplarse al diámetro interior del cuello y la boca de la botella, sellando de este modo la botella y su contenido.

45

50

En vista del hecho de que los elementos de mordaza son generalmente independientes entre sí y se pueden mover separadamente para permitir que el elemento de cierre se comprima hasta el diámetro sustancialmente reducido, cada elemento de mordaza comprende un borde afilado que se acopla directamente al elemento de cierre cuando el elemento de cierre se ha comprimido completamente. Las líneas de rotura están formadas frecuentemente en la superficie exterior del elemento de cierre, lo que impide que se logre un sellado completo, libre de fugas, cuando el elemento de cierre se expande para acoplarse al cuello de la botella. Esto puede ocurrir, por ejemplo, si los elementos de mordaza del equipo de embotellado están mal ajustados o desgastados. Así puede producirse una fuga del producto, particularmente de un producto líquido, del envase.

55

60

Otro problema en la industria del vino es la capacidad del tapón del vino de resistir una presión que se puede producir durante el almacenamiento del producto de vino después de haber sido embotellado y sellado. Debido a la expansión natural del vino durante los meses más cálidos, se crea una presión que puede dar como resultado que el tapón de la botella se desplace de la botella. Como resultado, por lo general es conveniente que el tapón de la botella empleado para productos de vino sea capaz de acoplarse mediante fricción de manera segura y ceñida al cuello de la botella para resistir cualquier formación de presión de este tipo.

65

Otro problema en la industria del vino es el deseo general de que el acoplamiento hermético y seguro del tapón con el cuello de la botella se logre rápidamente, si no casi inmediatamente después de que el tapón se haya insertado en el cuello de la botella. Durante el procesamiento normal del vino el tapón se comprime, como se aclaró anteriormente y se inserta en el cuello de la botella para permitir que el tapón se expanda en el lugar y selle la botella. Sin embargo, tal expansión se produce convenientemente de forma inmediata después su inserción en la botella, ya que muchos procesadores vuelcan la botella de lado o con el cuello hacia abajo después de haber

insertado el tapón en el cuello de la botella, permitiendo que la botella permanezca almacenada en esta posición durante períodos de tiempo prolongados. Si el tapón no puede expandirse rápidamente para llevar a cabo un contacto y acoplamiento de fricción seguro y ceñido con las paredes del cuello de la botella, es posible que se produzcan fugas de vino.

5 Además es conveniente que el cierre se pueda retirar de la botella usando una fuerza de extracción razonable. Aunque las fuerzas de extracción reales se extienden entre un amplio margen, la fuerza de extracción convencional aceptada generalmente es normalmente menor de 100 libras (445 Newtons).

10 Para obtener un tapón o cierre comercialmente viable, debe hallarse un equilibrio cuidadoso entre un sellado seguro y la provisión de una fuerza de extracción razonable para retirar el cierre de la botella. Como se cree que estas dos características son directamente opuestas, debe lograrse un equilibrio cuidadoso de tal modo que el tapón o el cierre sea capaz de sellar de forma segura el producto, en particular el vino de la botella, impidiendo o al menos reduciendo las fugas y la transmisión de gas, mientras que también se pueda retirar de la botella sin necesidad de ejercer una fuerza de extracción excesiva.

15 Además, por lo general es conveniente que el cierre tenga una baja permeabilidad al oxígeno. Demasiado oxígeno puede causar la contaminación prematura del vino. De hecho, la oxidación se puede producir durante un período de tiempo hasta hacer que la bebida no se pueda consumir. Así, es conveniente impedir de manera eficaz o reducir la posibilidad de que el oxígeno entre en la botella para prolongar y preservar la frescura y el periodo de caducidad del producto. Cualquier tapón o cierre de vino comercialmente viable debería por lo tanto tener, en general, un bajo coeficiente de transferencia de oxígeno (OTR).

20 Además de lo mencionado anteriormente, también es conveniente, por razones económicas y ambientales, reducir la cantidad total de material en un cierre sintético. Como el tamaño del cierre está determinado por el tamaño del cuello de la botella, la reducción de la cantidad de material se puede lograr principalmente reduciendo la densidad del cierre, en particular del elemento de núcleo, que generalmente tiene la forma de un material espumado que comprende celdas llenas de aire o gas. Sin embargo, la reducción de la densidad del elemento de núcleo generalmente aumenta la deformabilidad del elemento de núcleo y por lo tanto del cierre sintético, lo que a su vez da como resultado una peor capacidad de sellado y por lo tanto mayor posibilidad de fugas. Para evitar esto, se puede considerar una capa o lámina exterior más gruesa y/o densa, como la incorporación de un elemento central más rígido y/o más denso en el interior del elemento de núcleo. Sin embargo, cualquiera de estas propuestas aumenta la cantidad total de material, reduciendo o incluso eliminando de este modo cualesquiera ventajas logradas mediante la reducción de la densidad del núcleo.

25 Además, frecuentemente es conveniente que los cierres sintéticos se asemejen a los cierres de corcho naturales lo más minuciosamente posible en cuanto al aspecto. Tanto la superficie longitudinal como los extremos planos de los cierres de corcho cilíndricos tienen generalmente un aspecto irregular, por ejemplo, presentando irregularidades que existen de forma natural en cuanto al color, la estructura y el perfil. Se han desarrollado métodos para proporcionar cierres sintéticos con un aspecto físico similar al del corcho natural, por ejemplo, mezclando colores para producir un efecto de rayado en la parte exterior del cierre, a lo largo del eje cilíndrico, o para que los extremos de terminación planos estén provistos de un cierre sintético con un aspecto físico similar al corcho natural.

30 Además, frecuentemente es conveniente proporcionar indicios decorativos tales como letras y ornamentos sobre la superficie de los tapones de vino (por ejemplo, el adorno o el emblema de una bodega). Los corchos naturales se marcan por lo general mediante un método denominado habitualmente "marcado a fuego", es decir, mediante la aplicación de una herramienta de marcado a fuego. Alternativamente, los corchos naturales también pueden ser marcados mediante la aplicación de colores o tintes. Debido a las consideraciones para la seguridad de los alimentos, el marcado de los corchos naturales con colores o tintes solo se realiza, en general, sobre la superficie cilíndrica curva del corcho que no está en contacto directo con el vino. Por otro lado, el marcado en las superficies de terminación planas de los corchos naturales se efectúa, en general, únicamente mediante marcado a fuego, dado que este método no implica ningún problema de seguridad para los alimentos.

35 También se conoce el marcado de los cierres sintéticos. Los cierres sintéticos se marcan habitualmente mediante impresión con chorro de tinta usando tintes o colores especiales aprobados para el contacto indirecto con los alimentos. Como tales colores y tintes normalmente no están aprobados para el contacto directo con alimentos, el marcado de cierres sintéticos con colores o tintes solo se efectúa, por lo general, en la superficie cilíndrica curva del corcho que no está en contacto directo con el vino. Tal marcado puede realizarse en la superficie más externa o en una superficie interior que se cubre posteriormente con una capa exterior, preferentemente una capa sustancialmente transparente. El marcado en las superficies de terminación planas de los cierres sintéticos solo se conoce en general para los cierres moldeados por inyección, en donde el marcado se realiza durante el proceso moldeo del cierre proporcionando partes elevadas en las superficies de terminación planas.

40 Se encuentran disponibles métodos para marcar la superficie de terminación plana de los cierres sintéticos que han sido fabricados mediante extrusión, en particular por coextrusión. El marcado con láser, en teoría, podría ser un método factible, ya que permite evitar el contacto directo con los alimentos. Este método, sin embargo, es

inherentemente lento y costoso, ya que requiere el uso de aditivos de tinte especiales para láser. Además, se han planteado consideraciones con respecto a que el marcado con láser de las superficies de terminación planas de los cierres sintéticos pueda cambiar de forma negativa la estructura de espuma del elemento de núcleo, lo que, en consecuencia, puede afectar negativamente a las propiedades de permeación sensibles a gas de tales cierres.

Otro método implica la aplicación de una capa decorativa, en particular de una capa plástica decorativa, mediante medios de transferencia de calor y/o presión. Este método permite un marcado permanente de los cierres sintéticos sin dar lugar a problemas con respecto a la seguridad de los alimentos y sin impactar negativamente en la permeación del gas y/o las propiedades mecánicas de los cierres sintéticos, en particular de los cierres sintéticos coextruidos.

Por lo tanto, existe la necesidad de un cierre o tapón sintético que comprenda particularmente al menos una de las propiedades características descritas anteriormente, teniendo dicho cierre o tapón sintético un aspecto físico y/o características táctiles similares en al menos una o teniendo el tapón un aspecto físico y/o características táctiles similares en al menos un aspecto a un cierre de corcho natural, particularmente solo con una alteración mínima, particularmente sin alteraciones o incluso con mejoras sobre las otras propiedades del cierre, tales como, entre otros, OTR, fugas, facilidad de inserción y retirada, compresibilidad y recuperación de la compresión, compatibilidad con productos alimenticios.

Otros requerimientos y más específicos se harán evidentes en parte y se presentarán en parte a continuación.

El documento US 5.904.965 A divulga un cierre para un envase que retiene un producto diseñado para ser insertado y retenido de manera segura en una boca que forma un cuello de dicho envase, comprendiendo dicho cierre un elemento de núcleo que comprende al menos un polímero termoplástico y una capa periférica que rodea parcialmente y está estrechamente unida a una superficie del elemento de núcleo, comprendiendo dicha capa periférica al menos un copolímero en bloques de estireno, en el que el elemento de núcleo tiene una densidad preferente de aproximadamente 200 kg/m³ hasta 350 kg/m³, la capa periférica comprende preferentemente una densidad en el intervalo de aproximadamente 750 kg/m³ hasta 1.000 kg/m³ y la capa periférica tiene un espesor en el intervalo de 0,1 mm hasta 5 mm.

Sumario de la invención

Como resultará evidente a partir de la siguiente divulgación detallada, el cierre sintético de la presente divulgación puede ser empleado como un cierre o tapón de una botella para cualquier producto deseado. Sin embargo, por las razones detalladas anteriormente, los productos de vino exigen los estándares más complicados para el cierre de la botella. Por consiguiente, para demostrar claramente la aplicabilidad universal del cierre sintético de la presente divulgación, la siguiente divulgación se enfoca en la aplicabilidad y utilidad del cierre sintético de la presente divulgación como un cierre o tapón para botellas que contienen vino. Sin embargo, este análisis tiene únicamente propósitos ilustrativos y no pretende ser una limitación de la presente divulgación.

Como se comentó anteriormente, un cierre o tapón de botella para el vino tienen que ser capaces de cumplir con numerosas funciones individuales y distintas. Una función principal es la capacidad de resistir la presión que se forma debido a las variaciones de temperatura durante el almacenamiento, así como también impedir cualquier filtración o fuga del vino de la botella. Además, también debe implantarse un sello hermético para impedir un intercambio de gas indeseado entre las condiciones ambientales y el interior de la botella, de modo que se impide cualquier oxidación o permeación de gases indeseada del vino a la atmósfera. Además, los procedimientos de colocación de corchos únicos empleados en la industria del vino también exigen restricciones sustanciales sobre el cierre de la botella, requiriendo un cierre de botella que sea altamente comprimible, tenga una gran capacidad de recuperación inmediata de la compresión y pueda resistir cualquier efecto perjudicial causado por las mordazas de sujeción del equipo de cierre de la botella.

Aunque los productos sintéticos de la técnica anterior han sido producidos en un intento de satisfacer la necesidad de cierres de botella alternativos que se puedan emplear en la industria del vino, tales sistemas de la técnica anterior no suelen tener uno o más de los aspectos que en general se desean de un cierre de botella para productos de vino. Sin embargo, empleando la presente divulgación, muchas de las desventajas de la técnica anterior se han reducido, o incluso se han evitado, y se ha creado un cierre sintético efectivo, fácil de emplear y producido en masa.

En la presente divulgación, muchas de las desventajas de la técnica anterior pueden reducirse o incluso solucionarse logrando un cierre sintético para un envase que retiene un producto construido para ser insertado y retenido de forma segura en una boca que forma un cuello de dicho envase y un método para producir un cierre sintético de este tipo.

En un aspecto, la presente divulgación proporciona un cierre para un envase que retiene un producto diseñado para ser insertado y retenido de manera segura en una boca que forma el cuello de dicho envase como se define en la reivindicación 1. Comprendiendo dicho cierre al menos:

- a) un elemento de núcleo que comprende al menos un polímero termoplástico, y
- b) al menos una capa periférica que rodea al menos parcialmente y está estrechamente unida a al menos una superficie del elemento de núcleo, comprendiendo dicha al menos una capa periférica al menos un copolímero en bloques de estireno,

5 en el que
 el elemento de núcleo tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 100 kg/m³ hasta 350 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 150 kg/m³ hasta aproximadamente 320 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 200 kg/m³ hasta aproximadamente 310 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 210 kg/m³ hasta aproximadamente 300 kg/m³, más particularmente en el intervalo de aproximadamente 220 kg/m³ hasta aproximadamente 290 kg/m³, más particularmente en el intervalo de aproximadamente 230 kg/m³ hasta aproximadamente 280 kg/m³, y la capa periférica tiene una densidad en el intervalo de más de 350 kg/m³ hasta aproximadamente 1.500 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 450 kg/m³ hasta aproximadamente 1.300 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 550 kg/m³ hasta aproximadamente 1.250 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 650 kg/m³ hasta aproximadamente 1.200 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 700 kg/m³ hasta aproximadamente 1.150 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 750 kg/m³ hasta aproximadamente 1.100 kg/m³, y un espesor en el intervalo de 0,15 mm a menos de 0,50 mm, particularmente en el intervalo de 0,20 mm hasta aproximadamente 0,45 mm, particularmente en el intervalo de aproximadamente 0,25 mm hasta aproximadamente 0,45 mm, más particularmente, en el intervalo de aproximadamente 0,25 mm hasta aproximadamente 0,45 mm, más particularmente, en el intervalo de aproximadamente 0,30 mm hasta aproximadamente 0,45 mm, más particularmente, en el intervalo de aproximadamente 0,35 mm hasta aproximadamente 0,45 mm, por lo que los espesores ilustrativos son de aproximadamente 0,15 mm, aproximadamente 0,16 mm, aproximadamente 0,17 mm, aproximadamente 0,18 mm, aproximadamente 0,19 mm, aproximadamente 0,20 mm, aproximadamente 0,21 mm, aproximadamente 0,22 mm, aproximadamente 0,23 mm, aproximadamente 0,24 mm, aproximadamente 0,25 mm, aproximadamente 0,26 mm, aproximadamente 0,27 mm, aproximadamente 0,28 mm, aproximadamente 0,29 mm, aproximadamente 0,30 mm, aproximadamente 0,31 mm, aproximadamente 0,32 mm, aproximadamente 0,33 mm, aproximadamente 0,34 mm, aproximadamente 0,35 mm, aproximadamente 0,36 mm, aproximadamente 0,37 mm, aproximadamente 0,38 mm, aproximadamente 0,39 mm, aproximadamente 0,40 mm, aproximadamente 0,41 mm, aproximadamente 0,42 mm, aproximadamente 0,43 mm, aproximadamente 0,44 mm, aproximadamente 0,45 mm, aproximadamente 0,46 mm, aproximadamente 0,47 mm, aproximadamente 0,48 mm, o aproximadamente 0,49 mm, por lo que cualquiera de estos valores puede adoptarse como el límite inferior en combinación con cualquier otro valor más grande como límite superior de un intervalo a título de ejemplo de acuerdo con la presente divulgación.

35 El cierre de la presente divulgación comprende al menos una capa periférica que rodea al menos parcialmente y está estrechamente unida a al menos una superficie del elemento de núcleo. La al menos una capa periférica es generalmente deseable para obtener un cierre sintético de botella que es adecuado como un cierre o tapón para la industria del vino.

40 Debido a la operación de las mordazas cooperantes que se emplean para comprimir el tapón para su inserción en la botella, los bordes afilados de los elementos de mordaza se empujan para que hagan contacto estrecho con la superficie exterior del tapón. Se conoce que los cierres de la técnica anterior eran incapaces de resistir estas fuerzas de corte. Como resultado, se pueden formar cortes longitudinales, líneas o hendiduras de rotura en la superficie exterior del tapón, permitiendo que el líquido salga del interior al exterior de la botella. Esta desventaja, que existe con el corcho y los cierres sintéticos de la técnica anterior, puede reducirse o incluso eliminarse incorporando al menos una capa periférica de acuerdo con la presente divulgación. Además, mediante la formación de al menos una capa periférica como se divulga en el presente documento, la presente divulgación proporciona un cierre sintético de botella que contribuye a reducir o incluso superar las desventajas de la técnica anterior.

50 De acuerdo con un aspecto a título de ejemplo de la presente divulgación, se crea un cierre sintético de botella mediante una capa periférica que rodea periféricamente el elemento de núcleo en un interacoplamiento de unión estrecha con el mismo. En un aspecto a título de ejemplo de la presente divulgación, el cierre comprende una sola capa periférica que comprende al menos un copolímero en bloques de estireno. En otros aspectos a modo de ejemplo de la presente divulgación, el cierre comprende dos, tres o cuatro capas periféricas, rodeando cada una periféricamente el elemento de núcleo u otra capa periférica en interacoplamiento de unión estrecha con el mismo. Si están comprendidas dos, tres o cuatro capas periféricas, al menos una de estas, opcionalmente dos, tres o todas, pero en particular al menos la capa periférica más externa, comprende al menos un copolímero en bloques de estireno. Si están comprendidas dos, tres o cuatro capas periféricas, al menos una de estas, opcionalmente dos, tres o todas, pero en particular al menos la capa periférica más externa, comprende al menos la densidad y el espesor divulgados en el presente documento para al menos una capa periférica.

65 La presente divulgación proporciona particularmente un cierre que tiene al menos una capa periférica, particularmente una capa periférica más externa, con una superficie dura, resistente a las marcas y al desgaste. En este sentido, es ventajoso, de acuerdo con este aspecto de la presente divulgación, que dicha al menos una capa periférica comprenda una densidad en los intervalos divulgados.

Los espesores y densidades divulgados para la al menos una capa periférica son capaces de otorgar las características físicas deseadas, tales como la resistencia respecto a las condiciones de embotellado, al cierre de la presente divulgación. La al menos una capa periférica, particularmente la capa periférica exterior está formada, en particular, con una mayor densidad que el núcleo interior y con un espesor seleccionado. Se ha hallado que los intervalos divulgados son efectivos para un cierre que es completamente funcional y consigue todos los objetivos deseados. En particular, se ha hallado que proporcionando un cierre con las características divulgadas es posible reducir la densidad del elemento de núcleo y también reducir el espesor de la al menos una capa periférica en comparación con los cierres sintéticos conocidos, sin el deterioro, e incluso con mejoras, de las propiedades deseables.

De acuerdo con un aspecto particular de la presente divulgación, el al menos un polímero termoplástico del elemento de núcleo es diferente del al menos un copolímero en bloques de estireno de la al menos una capa periférica. En particular, de acuerdo con un aspecto a título de ejemplo de la presente divulgación, la composición del elemento de núcleo es diferente a la composición de la al menos una capa periférica. De acuerdo con un aspecto particular de la presente divulgación, el elemento de núcleo no comprende un copolímero en bloques de estireno o al menos no comprende el mismo copolímero en bloques de estireno que la al menos una capa periférica.

El al menos un copolímero en bloques de estireno de la capa periférica comprende al menos un bloque que comprende, particularmente se basa en unidades de monómeros de estireno polimerizadas. El al menos un copolímero en bloques de estireno de la capa periférica comprende ventajosamente al menos dos bloques, particularmente al menos tres bloques, o al menos cuatro bloques, al menos dos de los mismos, o al menos tres de los mismos, opcionalmente cada uno es diferente de al menos uno, o al menos dos, o de cada uno de los otros bloques comprendidos. Es posible que un tipo de bloque se repita en la secuencia de repetición más pequeña del copolímero en bloques. Así, por ejemplo, los copolímeros en bloques de estireno que se pueden considerar de acuerdo con la presente divulgación pueden tener las secuencias de repetición más pequeñas tales como AB, ABC, ABA, ABCD, ABCA, en donde A, B, C y D representan respectivamente bloques que comprenden, preferentemente se basan en, una secuencia de polímeros que tiene al menos una misma unidad de monómeros polimerizada respectiva. Si se repite un tipo de bloque en la secuencia de repetición más pequeña del copolímero en bloques, tal como se representa por el bloque A en las secuencias ABA y ABCA anteriores, este bloque de repetición es particularmente un bloque que comprende, particularmente se basa en, unidades de monómeros de estireno polimerizadas, en particular un bloque que consiste en unidades de monómeros de estireno polimerizadas. Las respectivas unidades de monómeros también se denominan unidades de repetición o unidades de repetición de monómeros. Los respectivos bloques de los copolímeros en bloque a título de ejemplo pueden tener cualquier longitud, tamaño o peso molecular, en particular se pueden basar en cualquier número de unidades de repetición de monómeros respectivas, en particular pueden consistir en cualquier número de respectivamente las mismas unidades de repetición de monómeros, para proporcionar un copolímero en bloques que tiene las propiedades adecuadas para otorgar las características físicas deseadas al cierre de la presente divulgación, tales como, por ejemplo, resistencia respecto a las condiciones de embotellado, facilidad de extracción, y similares. El al menos un copolímero en bloques de estireno puede ser además reticulado, en particular mediante al menos una de las unidades de monómeros de al menos uno de los respectivos bloques, o por un agente de reticulación que es diferente de las unidades de monómeros de los respectivos bloques, o por ambos.

El al menos un copolímero en bloques de estireno de la capa periférica puede distinguirse además por sus propiedades, tales como, por ejemplo, dureza, punto de ablandamiento, punto de fusión, peso molecular, pureza, viscosidad, particularmente viscosidad aparente, índice de polidispersión, relación de longitud de bloques, relación de volúmenes, grado de reticulación y similares.

El al menos un copolímero en bloques de estireno puede tener una dureza en el intervalo de aproximadamente 25 Shore A hasta aproximadamente 100 Shore A, particularmente en el intervalo de aproximadamente 30 Shore A hasta aproximadamente 95 Shore A, particularmente en el intervalo de aproximadamente 35 Shore A hasta aproximadamente 95 Shore A, particularmente en el intervalo de aproximadamente 35 Shore A hasta aproximadamente 90 Shore A, particularmente en el intervalo de aproximadamente 40 Shore A hasta aproximadamente 85 Shore A, particularmente en el intervalo de aproximadamente 40 Shore A hasta aproximadamente 80 Shore A, particularmente en el intervalo de aproximadamente 45 Shore A hasta aproximadamente 75 Shore A.

El al menos un copolímero en bloques de estireno puede tener una viscosidad, particularmente una viscosidad aparente medida de acuerdo con el método ASTM D3835 a 200 °C y una velocidad de corte de 206 s⁻¹, con una relación L/D de matriz de 30, en el intervalo de aproximadamente 200 Pa.s hasta aproximadamente 500 Pa.s, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 250 Pa.s hasta aproximadamente 450 Pa.s, o una viscosidad aparente medida de acuerdo con el método ASTM D3835 a 200 °C y una velocidad de corte de 1340,5 s⁻¹, con una relación L/D de matriz de 30, en el intervalo de aproximadamente 65 Pa.s hasta aproximadamente 110 Pa.s, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 70 Pa.s hasta aproximadamente 100 Pa.s.

El al menos un copolímero en bloques de estireno comprende bloques de poliestireno y bloques de uno o más polímeros adicionales. Es posible ajustar la morfología del copolímero ajustando las longitudes relativas de los

bloques respectivos. En un aspecto a título de ejemplo de la presente divulgación el al menos un copolímero en bloques de estireno puede tener una relación de longitud de bloque o una relación de volumen entre los bloques de poliestireno y otros bloques de polímeros de longitud del bloque de poliestireno : longitud del bloque de polímero adicional, en el intervalo de aproximadamente 10 : 90 hasta aproximadamente 50 : 50. Las relaciones de longitud de bloques a título de ejemplo, longitud del bloque de poliestireno : longitud del bloque del polímero adicional, o las relaciones de volumen correspondientes, son 10 : 90, 15 : 85, 20 : 80, 25 : 75, 30 : 70, 35 : 65, 40 : 60, 45 : 55 y 50 : 50. A título de ejemplo, si el copolímero en bloques de estireno es estireno-etileno-butadieno-estireno, la relación de la longitud del bloque o la relación de volumen se refiere a la relación entre el poliestireno y el polietilenobutadieno (PS : PEB). La relación usada puede ser seleccionada por el experto en la materia dependiendo de las propiedades deseadas del copolímero en bloques de estireno. De acuerdo con la presente divulgación, las relaciones de longitud de bloque de poliestireno : polímero adicional en el intervalo mayor de 50 : menor de 50 da como resultado un material que puede ser rígido y menos elástico en comparación con los copolímeros en bloques de estireno en el intervalo a título de ejemplo.

De acuerdo con un aspecto a título de ejemplo de la presente divulgación, el al menos un copolímero en bloques de estireno se prepara mediante polimerización viva, por ejemplo, mediante polimerización de radicales libres por transferencia de átomos (ATRP), transferencia de cadena por fragmentación-adición reversible (RAFT), polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP) y polimerizaciones aniónicas vivas o catiónicas vivas. Otros métodos conocidos son, por ejemplo, polimerización por desplazamiento de cadenas o acoplamiento entre precursores poliméricos y agentes de unión heterofuncionales. La polimerización viva tiene la ventaja de dar como resultado más bloques monodispersos, ayudando a crear una microestructura más regular. Si bien el método de preparación del al menos un copolímero en bloques de estireno no es decisiva, siempre que las propiedades del copolímero en bloques de estireno sean adecuadas para usar en al menos una capa periférica de la presente divulgación, en un aspecto particular, el al menos un copolímero en bloques de estireno se prepara mediante polimerización aniónica viva.

De acuerdo con un aspecto a título de ejemplo de la presente divulgación, el al menos un copolímero en bloques de estireno comprende al menos un bloque que comprende, particularmente basado en unidades de monómeros polimerizadas seleccionadas de entre el grupo que consiste en unidades de monómeros que son copolimerizables para formar un copolímero en bloques con estireno o con un polímero basado en estireno, en particular monómeros con insaturación etilénica, seleccionados particularmente entre el grupo que consiste en monómeros con insaturación monoetilénica y monómeros con insaturación dietilénica. El al menos un copolímero en bloques de estireno puede comprender, por ejemplo, además de al menos un bloque de estireno, al menos un bloque basado en grupos de monómeros con insaturación etilénica polimerizados, por ejemplo, al menos un bloque basado en grupos de monómeros con insaturación monoetilénica polimerizados, o al menos un bloque basado en grupos de monómeros con insaturación dietilénica polimerizados, o al menos un bloque basado en grupos de monómeros con insaturación monoetilénica polimerizados y al menos un bloque basado en grupos de monómeros con insaturación dietilénica polimerizados. Entre los ejemplos de otros bloques preferentes, además de al menos un bloque de estireno, están los bloques que comprenden, preferentemente basados en las unidades de monómeros polimerizadas seleccionadas entre el grupo que consiste en olefinas, acrilatos o metacrilatos, en particular olefinas, en particular olefinas seleccionadas entre el grupo que consiste en olefinas C₂, C₃, C₄, C₅ y/o C₆, en particular seleccionadas entre el grupo que consiste en olefinas C₂, C₃, C₄, C₅ y C₆, que tienen insaturación monoetilénica y olefinas C₂, C₃, C₄, C₅ y C₆, que tienen insaturación dietilénica. Las unidades de monómeros a título de ejemplo son etileno, propileno, 1-butileno, cis-2-buteno, trans-2-buteno, isobutileno, 1,3-butadieno, 1-pentileno, cis-2-penteno, trans-2-penteno, 2-metilbut-1-eno, 3-metilbut-1-eno (isopenteno), 2-metilbut-2-eno (isoamileno), 1,3-pentadieno (piperileno), 1,4-pentadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 2-metil-1-penteno, 2-metil-2-penteno, 3-metil-1-penteno, 3-metil-2-penteno, 4-metil-1-penteno, 4-metil-2-penteno, 2-etil-1-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 3,3-dimetil-1-buteno, 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 2-metilpenta-1,3-dieno, 2-metilpenta-1,4-dieno, 3-metilpenta-1,3-dieno, 3-metilpenta-1,4-dieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, así como también sus isómeros, en particular los isómeros cis y los isómeros trans.

Si las unidades de monómeros también deberían actuar como reticuladores, estas unidades de monómeros pueden comprender otros grupos y/o sustituyentes que son capaces de proporcionar una funcionalidad de reticulación, por ejemplo otros grupos que son copolimerizables con al menos una unidad de repetición de al menos un bloque, o que pueden formar asociaciones mediante fuerzas más débiles tales como unión de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals, por ejemplo, grupos con insaturación etilénica, grupos carbonilo, grupos hidroxilo, grupos catiónicos, tales como grupos de amonio cuaternario, grupos aniónicos, tales como C(O)O⁻ y similares. El al menos un copolímero en bloques de estireno puede ser hidrogenado.

De acuerdo con un aspecto a título de ejemplo de la presente divulgación, el al menos un copolímero en bloques de estireno está seleccionado entre el grupo que consiste en copolímeros en bloques estireno-etileno-butadieno-estireno, copolímeros en bloques estireno-etileno-butileno-estireno, copolímeros en bloques estireno-etileno-butileno, copolímeros en bloques estireno-butadieno-estireno, copolímeros en bloques estireno-butadieno, copolímeros en bloques estireno-isobutileno, copolímeros en bloques estireno-isopreno-estireno, copolímeros en bloques estireno-isopreno, copolímeros en bloques estireno-etileno-propileno-estireno, copolímeros en bloques

estireno-etileno-propileno y combinaciones de dos o más de los mismos. En aspectos particulares de la presente divulgación, el al menos un copolímero en bloques de estireno está seleccionado entre el grupo que consiste en copolímeros en bloques estireno-etileno-butadieno-estireno, copolímeros en bloques estireno-etileno-butileno-estireno, copolímeros en bloques estireno-etileno-propileno-estireno, copolímeros en bloques estireno-etileno-propileno y combinaciones de dos o más de los mismos. Entre los ejemplos de copolímeros en bloques de estireno comercialmente disponibles de acuerdo con la presente divulgación encontramos SBS, SIS, SEBS, SIBS, SEPS, SEEPS, MBS, que se pueden obtener, por ejemplo, con los nombres comerciales Styroflex® y Styrolux® (BASF Corporation de Wyandotte, Michigan, Estados Unidos), Septon® (Kuraray America, Inc., Houston, Texas, Estados Unidos), Maxelast® TPE (Nantong Polymax Elastomer Technology Co., Ltd), GLOBALPRENE® Polymers (LCY Chemical Corporation), Elexar® y Monprene® (Teknor Apex Company), Elastocon® series (Elastocon TPE Technologies, Inc.), TPR (Washington Penn), Evoprene™ (Alpha Gary), Versaflex®, OnFlex®, Versalloy®, Versollan®, Dynaflex® (GLS Thermoplastic Elastomers), Sevrene™ (Vichem Corporation), Vector™ (Dexco Polymers LP), Calprene® y Solprene® (Dynasol), Multiflex® TEA y Multiflex® TPE (Multibase, Inc.), Europrene® Sol T (Polimeri Europe), Sunprene™ (PolyOne), Leostomer® (Riken Technos Corporation), RTP 2700 y 6000 (RTP), Invision® (A. Schulman), Dryflex® (VTC Elastotechnik), Quintac® (Zeon), Megol® y Raplan® (API spa), Asaprene™ y Tufprene™ (Asahi Kasei), Thermolast® (Kraiburg TPE GmbH & Co. kg, Waldkraiberg, Alemania) o Kraton®, por ejemplo Kraton® D, Kraton® G o Kraton® FG (Kraton Polymers, Houston, Texas, Estados Unidos).

Es posible que la al menos una capa periférica consista en al menos un copolímero en bloques de estireno, en particular que consista en uno de los copolímeros en bloques de estireno mencionados en el presente documento o una combinación de dos o más de los copolímeros en bloques de estireno mencionados en el presente documento. Puede ser ventajoso además, por ejemplo, en términos de coste, peso, procesabilidad o propiedades de la al menos una capa periférica, combinar el al menos un copolímero en bloques de estireno con al menos un polímero adicional, en particular con al menos otro elastómero termoplástico.

De acuerdo con un aspecto particular del cierre de acuerdo con la presente divulgación, por lo tanto, la capa periférica comprende además al menos un polímero o copolímero adicional, particularmente al menos un elastómero termoplástico, que es diferente del al menos un copolímero en bloques de estireno.

De acuerdo con un aspecto a título de ejemplo del método de la presente divulgación, por lo tanto, el al menos un polímero o copolímero adicional se selecciona particularmente de entre el grupo que consiste en poliolefinas, poliuretanos, poliamidas, copoliésteres y vulcanizados, en particular poliolefinas termoplásticas, poliuretanos termoplásticos, poliamidas termoplásticas, copoliésteres termoplásticos y vulcanizados termoplásticos. En particular la al menos una capa periférica puede comprender uno o más materiales seleccionados de entre poliuretanos termoplásticos espumables, poliuretanos termoplásticos no espumables, olefinas termoplásticas, vulcanizados termoplásticos, caucho EPDM, poliolefinas, copolímeros en bloques olefinicos, particularmente poliolefinas flexibles, particularmente polietilenos y polipropilenos, particularmente polietilenos y polipropilenos de metaloceno, fluoroelastómeros, fluoropolímeros, poliolefinas fluoradas, particularmente polietilenos parcialmente fluorados o perfluorados, particularmente politetrafluoroetilenos, copolímeros en bloques olefinicos, poliuretanos tipo poliéter y mezclas o combinaciones de los mismos. Entre los ejemplos particulares del al menos un polímero o copolímero adicional para la al menos una capa periférica se encuentran el polietileno, particularmente polietileno de metaloceno, polipropileno, particularmente polipropileno de metaloceno, caucho EPDM, copolímeros en bloques estireno-butadieno, y combinaciones o mezclas de los mismos. Los términos "polietileno de metaloceno" y "polipropileno de metaloceno" respectivamente, significan polietileno y polipropileno obtenidos por polimerización catalizada por metaloceno. Si se desea, el material de la al menos una capa periférica es sustancialmente transparente. Además, el al menos un polímero adicional seleccionado para la al menos una capa periférica puede ser diferente del material del elemento de núcleo.

Para formar cierres sintéticos de botellas con todas las propiedades físicas y químicas inherentes deseables detalladas anteriormente, se ha hallado que es ventajoso que comprendan al menos una poliolefina, en particular al menos una poliolefina con catalizador de metaloceno, particularmente seleccionada de entre polietileno con catalizador de metaloceno y copolímeros de etileno con catalizador de metaloceno con una o más olefinas adicionales, por ejemplo con propileno, butileno, pentileno, hexano, hepteno, octeno, noneno, deceno, undecileno o dodecileno, como al menos un polímero adicional en al menos una capa periférica. Como se detalló en el presente documento, al menos una capa periférica puede comprender sustancialmente una poliolefina con catalizador de metaloceno, particularmente polietileno con catalizador de metaloceno o un copolímero de etileno con catalizador de metaloceno con una o más olefinas adicionales como se describe en el presente documento como al menos un polímero adicional o, si se desea, la poliolefina con catalizador de metaloceno puede combinarse con uno o más elastómeros termoplásticos, particularmente con uno o más elastómeros termoplásticos como se detalló anteriormente, como al menos un polímero adicional. En este sentido, se halló que es ventajoso que al menos una capa periférica comprenda particularmente uno o más polietilenos seleccionados entre el grupo que consiste en polietilenos de media densidad, polietilenos de densidad media baja, y polietilenos de densidad baja. Si la al menos una capa periférica comprende al menos una poliolefina, particularmente al menos una poliolefina con catalizador de metaloceno, esta está comprendida preferentemente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1 % a aproximadamente 100 % en peso, particularmente en el intervalo de aproximadamente 2 % a aproximadamente 95 % en peso, particularmente en el intervalo de aproximadamente 3 % a aproximadamente 90 % en peso,

particularmente en el intervalo de aproximadamente 4 % a aproximadamente 85 % en peso, particularmente en el intervalo de aproximadamente 5 % a aproximadamente 75 % en peso, particularmente en el intervalo de aproximadamente 5 % a aproximadamente 70 % en peso, particularmente en el intervalo de aproximadamente 5 % a aproximadamente 65 % en peso, particularmente en el intervalo de aproximadamente 10 % a aproximadamente 60 % en peso, particularmente en el intervalo de aproximadamente 10 % a aproximadamente 65 % en peso, basándose en el peso de toda la composición. La relación de pesos porcentual entre el copolímero en bloques de estireno y la poliolefina puede estar en el intervalo de aproximadamente 0 : 100 a aproximadamente 100 : 0, particularmente en el intervalo de aproximadamente 1 : 99 a aproximadamente 99,9 : 0,1, o en el intervalo de aproximadamente 5 : 95 a aproximadamente 99,5 : 0,5, o en el intervalo de aproximadamente 10 : 90 a aproximadamente 99 : 1, o en el intervalo de aproximadamente 20 : 80 a aproximadamente 98 : 2, o en el intervalo de aproximadamente 30 : 70 a aproximadamente 97 : 3, o en el intervalo de aproximadamente 40 : 60 a aproximadamente 96 : 4, o en el intervalo de aproximadamente 45 : 55 a aproximadamente 95 : 5. Las relaciones de pesos porcentuales a título de ejemplo entre el copolímero en bloques de estireno y la poliolefina son 99 : 1, 98 : 2, 97 : 3, 96 : 4, 95 : 5, 94 : 6, 93 : 7, 92 : 8, 91 : 9, 90 : 10, 89 : 11, 88 : 12, 87 : 13, 86 : 14, 85 : 15, 84 : 16, 83 : 17, 82 : 18, 81 : 19, 80 : 20, 75 : 25, 70 : 30, 65 : 35, 60 : 40, 55 : 45, 50 : 50, 45 : 55, 60 : 40. Se ha hallado que combinando al menos un copolímero en bloques de estireno con al menos una poliolefina, por ejemplo, al menos una poliolefina con catalizador de metaloceno se puede mejorar la adhesión de la al menos una capa periférica al núcleo y mejorar la recuperación del diámetro, es decir, la velocidad y el grado de expansión del diámetro del corcho después de liberarlo de la compresión, por ejemplo, la compresión durante el embotellado.

La adhesión de la capa periférica al núcleo puede determinarse midiendo la fuerza necesaria para desprender una tira de la capa periférica que está unida al núcleo. Una fuerza de desprendimiento más grande indica una mejor adhesión. En un aspecto a título de ejemplo de la presente divulgación, la adhesión medida de esta manera de acuerdo con el método de prueba descrito en el presente documento se encuentra en el intervalo de aproximadamente 5,00 N hasta aproximadamente 11,40 N, particularmente en el intervalo de aproximadamente 5,20 N hasta aproximadamente 11,00 N, particularmente en el intervalo de aproximadamente 5,40 N hasta aproximadamente 10,80 N, particularmente en el intervalo de aproximadamente 5,50 N hasta aproximadamente 10,70 N. Una mejor adhesión de la capa periférica al núcleo reduce o incluso impide la denominada "formación de labio" ("*liping*") durante el embotellado, en donde, por ejemplo, si el cierre no está perfectamente centrado, el borde del cierre puede agarrarse al borde de la botella y la capa periférica es arrastrada y plegada hasta formar un "labio".

La recuperación del diámetro se puede medir como diámetro instantáneo y recuperación porcentual. El diámetro instantáneo se determina usando un micrómetro óptico ubicado en la salida de la máquina encorchadora, que mide el diámetro del cierre inmediatamente después que el cierre ha salido de la máquina encorchadora. Una medición del diámetro dos minutos después de la eyección del cierre de la máquina encorchadora puede convertirse en recuperación porcentual basado en el diámetro original, el diámetro no comprimido del cierre de acuerdo con la ecuación: % de recuperación = (diámetro dos minutos después de la eyección de la máquina encorchadora / diámetro original) x 100. De acuerdo con un aspecto de la presente divulgación la recuperación porcentual se encuentra en el intervalo de aproximadamente 90,0 % a 100,0 %, particularmente en el intervalo de aproximadamente 92,0 % hasta aproximadamente 99,5 %, particularmente en el intervalo de aproximadamente 94,0 % hasta aproximadamente 99,0 %, particularmente en el intervalo de aproximadamente 95,0 % hasta aproximadamente 98,5 %, particularmente en el intervalo de aproximadamente 96,0 % hasta aproximadamente 98,0 %.

Otra formulación que se halló que es altamente efectiva para proporcionar una capa periférica comprende al menos un vulcanizado termoplástico como al menos un polímero adicional.

Otra formulación que se halló que es altamente efectiva para proporcionar una capa periférica que proporciona al menos uno, particularmente más de uno, particularmente casi todos o incluso todos los atributos físicos y químicos para obtener un cierre comercialmente viable comprende al menos uno de al menos un poliuretano termoplástico de tipo poliéter y al menos un copolímero en bloques olefínico o una mezcla de al menos dos de los mismos, como al menos un polímero o copolímero adicional.

En la construcción a título de ejemplo de esta realización, el poliuretano termoplástico de tipo poliéter particular que se puede emplear como al menos un polímero adicional para formar la al menos una capa periférica comprende Elastollan® LP9162, fabricado por BASF Corporation de Wyandotte, Michigan (Estados Unidos). Se halló que este compuesto produce una capa exterior en combinación con al menos un copolímero en bloques de estireno que proporciona al menos una, particularmente más de una, particularmente casi todas o incluso todas las características físicas y químicas adecuadas para obtener un cierre altamente efectivo para la industria del vino.

En otro aspecto a título de ejemplo de la presente divulgación, la al menos una capa periférica comprende al menos un vulcanizado termoplástico (TPV) como al menos un polímero adicional. Los vulcanizados termoplásticos adecuados son bien conocidos en la técnica y se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, con el nombre comercial Santoprene® de ExxonMobil Chemical Company de Houston, Texas (Estados Unidos), Sarlink® de Teknor Apex B.V., Geleen (Países Bajos) u OnFlex® de PolyOne Inc. de Avon Lake, Ohio (Estados Unidos).

Otros compuestos adicionales que se halló que proporcionan capas periféricas altamente efectivas para formar cierres, como polímero adicional o copolímero adicional de conformidad con la presente divulgación, comprenden teflón, compuestos fluoroelastoméricos y fluoropolímeros. Se ha hallado que estos compuestos, o bien utilizándolos individualmente o en combinación entre sí o con los otros compuestos detallados anteriormente, son altamente efectivos como polímero adicional o copolímero adicional para producir una capa periférica que es capaz de proporcionar al menos una, particularmente más de una, particularmente casi todas o incluso todas las propiedades que lo hacen adecuado para los cierres sintéticos de botellas.

En principio, cualquiera de los compuestos detallados en la presente como al menos un polímero adicional y al menos un copolímero adicional para proporcionar la al menos una capa periférica puede estar comprendido individualmente o en combinación con otro, en combinación o no en combinación con al menos un copolímero en bloques de estireno, particularmente en las relaciones de pesos indicadas en el presente documento, para producir una capa periférica que está unida de forma segura e integral al elemento de núcleo y/o a una capa periférica diferente, como una capa exterior espumada o una capa exterior no espumada, o como una capa intermedia. Independientemente de la selección del material para el al menos un polímero adicional y/o el al menos un copolímero adicional, las propiedades del cierre tal como la recuperación del diámetro y la adhesión de la capa periférica al núcleo, como se ha descrito en el presente documento son considerados aspectos a título de ejemplo de los cierres de acuerdo con la presente divulgación.

En un aspecto a título de ejemplo del cierre de acuerdo con la presente divulgación, el al menos un copolímero en bloques de estireno está presente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 0,1 % en peso hasta aproximadamente 100 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 1 % en peso hasta aproximadamente 99 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 5 % en peso hasta aproximadamente 95 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 10 % en peso hasta aproximadamente 90 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 15 % en peso hasta aproximadamente 88 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 20 % en peso hasta aproximadamente 85 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 25 % en peso hasta aproximadamente 85 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 30 % en peso hasta aproximadamente 85 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 35 % en peso hasta aproximadamente 85 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 40 % en peso hasta aproximadamente 80 % en peso, y el al menos un polímero adicional y/o al menos un copolímero adicional es o están presentes en una cantidad en el intervalo desde 0 % en peso hasta aproximadamente 99,9 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde 1 % en peso hasta aproximadamente 99 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde 5 % en peso hasta aproximadamente 95 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 10 % en peso hasta aproximadamente 90 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 12 % en peso hasta aproximadamente 85 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 15 % en peso hasta aproximadamente 80 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 15 % en peso hasta aproximadamente 75 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 15 % en peso hasta aproximadamente 70 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 15 % en peso hasta aproximadamente 65 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 20 % en peso hasta aproximadamente 60 % en peso, en cada caso basado en el peso total de al menos un copolímero en bloques de estireno y al menos un polímero adicional y/o al menos un copolímero adicional. Las cantidades e intervalos se pueden seleccionar dependiendo de los criterios tales como las propiedades deseadas de la capa periférica, las propiedades deseadas del cierre, ya sea la al menos una capa periférica la capa periférica más externa o una capa periférica interna, o si la intención es imprimir sobre la capa periférica. De acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, puede ser ventajoso si al menos un copolímero en bloques de estireno está presente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 20 % en peso hasta aproximadamente 80 % en peso, o en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 25 % en peso hasta aproximadamente 75 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 30 % en peso hasta aproximadamente 70 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 35 % en peso hasta aproximadamente 65 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 40 % en peso hasta aproximadamente 60 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 45 % en peso hasta aproximadamente 55 % en peso, y el al menos un polímero adicional y/o al menos un copolímero adicional está o están presentes en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 20 % en peso hasta aproximadamente 80 % en peso, en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 25 % en peso hasta aproximadamente 75 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 30 % en peso hasta aproximadamente 70 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 35 % en peso hasta aproximadamente 65 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 40 % en peso hasta aproximadamente 60 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 45 % en peso hasta aproximadamente 55 % en peso, en cada caso basado en el peso total del al menos un copolímero en bloques de estireno y el al menos un polímero adicional y/o el al menos un copolímero adicional. Se ha hallado que estos intervalos son ventajosos por motivos de coste, o, por ejemplo, si la intención es imprimir en la capa periférica, por

ejemplo mediante impresión en cadena. En estos intervalos se puede obtener una calidad de impresión ventajosa sin sustancialmente la pérdida de otras propiedades ventajosas tales como resistencia respecto a las condiciones de embotellado y facilidad de extracción. De acuerdo con otro aspecto a título de ejemplo de la divulgación, puede ser ventajoso si al menos un copolímero en bloques de estireno está presente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 50 % en peso hasta aproximadamente 100 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 55 % en peso hasta aproximadamente 99 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 60 % en peso hasta aproximadamente 98 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 65 % en peso hasta aproximadamente 97 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 70 % en peso hasta aproximadamente 96 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 75 % en peso hasta aproximadamente 95 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 80 % en peso a aproximadamente 95 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 85 % en peso hasta aproximadamente 95 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 90 % en peso hasta aproximadamente 95 % en peso, y el al menos un polímero adicional y/o al menos un copolímero adicional está o están presentes en una cantidad en el intervalo desde 0 % en peso hasta aproximadamente 50 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 1 % en peso hasta aproximadamente 45 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 2 % en peso hasta aproximadamente 40 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 3 % en peso hasta aproximadamente 35 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 4 % en peso hasta aproximadamente 30 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 5 % en peso hasta aproximadamente 25 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 5 % en peso hasta aproximadamente 20 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 5 % en peso hasta aproximadamente 15 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 5 % en peso hasta aproximadamente 10 % en peso, en cada caso basado en el peso total del al menos un copolímero en bloques de estireno y el al menos un polímero adicional y/o el al menos un copolímero adicional. Mediante el uso de estos intervalos se puede conseguir un cierre con mejor resistencia respecto a las condiciones de embotellado, sin afectar desventajosamente otras propiedades ventajosas del cierre, tal como la adhesión de tinta, aspecto y eficacia de la impresión u OTR. Los ejemplos de relaciones de % en peso de entre el al menos un copolímero en bloques de estireno y el al menos un polímero adicional y/o el al menos un copolímero adicional son 50 : 50, 55 : 45; 60 : 40, 65 : 35, 70 : 30, 75 : 25, 80 : 20, 85 : 15, 90 : 10, 95 : 5, basado en el peso total del al menos un copolímero en bloques de estireno y el al menos un polímero adicional y/o el al menos un copolímero adicional.

Se ha hallado que una composición altamente efectiva para proporcionar al menos uno, particularmente más de uno, particularmente casi todos o incluso todos los atributos deseables para la al menos una capa periférica es una composición que comprende como componentes al menos una olefina termoplástica y al menos un copolímero en bloques estireno-butadieno. En el aspecto a título de ejemplo, la mezcla de al menos una olefina termoplástica y al menos un copolímero en bloques estireno-butadieno comprende la olefina termoplástica en una cantidad de los intervalos descritos, basado en el peso de la al menos una olefina termoplástica y al menos un copolímero en bloques estireno-butadieno en la composición. La construcción de un cierre usando una capa periférica formada a partir de esta mezcla proporciona un cierre que es altamente adecuado para usar como cierre de botella de vino. En un aspecto a título de ejemplo particular de la presente divulgación, la al menos una olefina termoplástica es una olefina de metaloceno, en particular un polietileno de metaloceno o un polipropileno de metaloceno. En un aspecto ilustrativo de la divulgación, la al menos una capa periférica comprende como copolímero en bloques estireno-butadieno SEBS o SEPS y como al menos un polímero adicional polietileno de metaloceno. La composición se puede usar en la forma de una mezcla que se forma simplemente mezclando los componentes de la composición antes de formar la capa periférica, o en la forma de una mezcla que se forma por la combinación y el calentamiento de los componentes sustancialmente en el punto de formación de la capa periférica.

Mediante el empleo de los materiales descritos en el presente documento como al menos un polímero adicional o copolímero en combinación con al menos un copolímero en bloques de estireno y la formación del material combinado en acoplamiento de unión, circundante y periférico con cualquier elemento de núcleo espumado deseado, se obtiene un cierre multicapas muy efectivo que es capaz de proporcionar al menos una, particularmente más de una, particularmente casi todas o incluso todas las propiedades adecuadas para un cierre de botella de vino.

La al menos una capa periférica, particularmente la capa periférica externa, comprende particularmente un espesor y densidad que son capaces de otorgar las características físicas deseadas tales como resistencia respecto a las condiciones de embotellado, al cierre producido por el método de la presente divulgación. La al menos una capa periférica, particularmente la capa periférica externa, en particular, se forma con una densidad mayor que el núcleo interno, particularmente con una densidad sustancialmente mayor que el núcleo interno, y con un espesor seleccionado tal como se describe. El espesor a título de ejemplo de la al menos una capa periférica se puede seleccionar de acuerdo con los criterios tales como, por ejemplo, la composición, propiedades físicas y/o densidad del material de la al menos una capa periférica, la composición, propiedades físicas y/o densidad del material de la al menos una capa periférica, y las propiedades deseadas de la al menos una capa periférica. Sorprendentemente, se ha hallado que mediante el uso de la presente divulgación es posible proporcionar un cierre con las mismas o aún

mejores propiedades en comparación con los cierres conocidos, pero con cantidades reducidas de material. Se ha hallado, por ejemplo, que se consiguen las mismas propiedades o incluso mejores, aún con una menor densidad del elemento de núcleo, y/o con una capa periférica más fina, en comparación con los cierres conocidos.

5 La presente divulgación particularmente proporciona un cierre que tiene una capa periférica con una superficie dura, resistente a las marcas y al desgaste. Esto mejora particularmente la resistencia respecto a las condiciones de embotellado.

10 Dependiendo del proceso de sellado que se emplee para insertar el cierre sintético producido por el método de la presente divulgación en una botella deseada, los aditivos, tales como aditivos de deslizamiento, agentes lubricantes, y compuestos de sellado pueden estar comprendidos en al menos una capa periférica del cierre sintético producido por el método de la presente divulgación, por ejemplo para proporcionar la lubricación del cierre sintético durante el proceso de inserción. Además, otros aditivos empleados normalmente en la industria del embotellado también se pueden incorporar en el cierre sintético producido por el método de la presente divulgación para mejorar el
15 acoplamiento de sellado del cierre sintético con la botella así como para reducir las fuerzas de extracción necesarias para retirar el cierre sintético de la botella para abrir la botella.

De manera ventajosa, el cierre de acuerdo con la presente divulgación tiene una fuerza de extracción determinada de acuerdo con el método de ensayo descrito en el presente documento de no más de aproximadamente 400 N, particularmente de no más de aproximadamente 390 N, particularmente de no más de aproximadamente 380 N, particularmente de no más de aproximadamente 370 N, particularmente de no más de aproximadamente 360 N, particularmente de no más de aproximadamente 350 N, particularmente de no más de aproximadamente 340 N, particularmente de no más de aproximadamente 330 N, más particularmente, de no más de aproximadamente 320 N, más particularmente, de no más de aproximadamente 310 N, más particularmente, de no más de aproximadamente 300 N, a través de los que se obtienen de manera ventajosa fuerzas de extracción en el intervalo desde aproximadamente 200 N hasta aproximadamente 400 N, particularmente en el intervalo desde aproximadamente 210 N hasta aproximadamente 380 N, particularmente en el intervalo desde aproximadamente 220 N hasta aproximadamente 350 N, particularmente en el intervalo desde aproximadamente 230 N hasta aproximadamente 300 N. La fuerza de extracción describe la fuerza necesaria para retirar un cierre de un envase, en particular de una botella, en condiciones estandarizadas. Una fuerza de extracción menor se relaciona con una mayor facilidad de extracción del cierre. Una fuerza de extracción en el intervalo desde aproximadamente 200 N hasta aproximadamente 400 N se considera generalmente aceptable para un cierre de botella de vino. Es sorprendente que la presente divulgación consigue mejores propiedades tales como la reducción de las fugas, mientras que se mantiene la fuerza de extracción dentro del intervalo considerado aceptable para los cierres de
20 botella de vino.
25
30

El cierre de acuerdo con la presente divulgación tiene ventajosamente un coeficiente de transferencia de oxígeno (OTR) en dirección axial determinado por la medición de Mocon usando 100 % de oxígeno desde aproximadamente 0,0001 hasta aproximadamente 0,1000 cc/día/cierre, en particular desde aproximadamente 0,0005 hasta aproximadamente 0,050 cc/día/cierre.
35

En un aspecto ventajoso del cierre de acuerdo con la presente divulgación, el cierre tiene un valor de fuga medido de acuerdo con el método de ensayo descrito en el presente documento de no más de 500 mm², particularmente de 305 mm² o menos, más particularmente, de 300 mm² o menos. El valor de fuga mm², particularmente de no más de 450 mm², particularmente de no más de 400 mm², particularmente de no más de 350 mm², particularmente de no más de 320 mm², particularmente de no más de 310 mm² proporciona una medida de la cantidad de líquido que se filtra de una botella inmediatamente después de la inserción del cierre usando un equipo de embotellado estándar que se ha ajustado para simular el desgaste observado en las máquinas de embotellado industrial después de muchas horas de funcionamiento, en particular muchas horas de funcionamiento sin el mantenimiento apropiado. En consecuencia, el valor de fuga se relaciona con la resistencia del cierre respecto a las condiciones de embotellado. Un valor de fuga más bajo indica una mejor resistencia del cierre respecto a las condiciones de embotellado. Un valor de fuga de 0 mm² representa el valor de fuga más bajo posible que se puede obtener e indica que no se produce fuga en las condiciones de ensayo. Los límites inferiores alternativos para el valor de fuga son, por ejemplo, 1 mm², 2 mm², 3 mm², 4 mm², 5 mm², 6 mm², 7 mm², 8 mm², 9 mm², 10 mm², 15 mm², 20 mm², 25 mm², 30 mm², 35 mm², 40 mm², 45 mm², 50 mm², 55 mm², 60 mm², 65 mm², 70 mm², 75 mm², 80 mm², 85 mm², 90 mm², 95 mm², 100 mm², 110 mm², 120 mm², 130 mm², 140 mm², 150 mm², 160 mm², 170 mm², 180 mm² o 190 mm². Los límites inferiores particulares se pueden combinar con cualquiera de los límites superiores particulares para formar un intervalo de valores de fuga ventajoso. Se espera que se debería obtener mejor resistencia respecto a las condiciones de embotellado, por ejemplo, valores de fuga más bajos, con el aumento del espesor de la capa periférica. Sin embargo el aumento de espesor de la capa periférica requiere el uso de cantidades más grandes de material de la capa periférica, lo que aumenta el coste y el peso de un cierre. Sorprendentemente, con los cierres divulgados en el presente documento es posible conseguir una buena o incluso mejor resistencia respecto a las condiciones de embotellado, en particular, como se mide mediante los valores de fuga bajos, con capas periféricas que son más finas que las capas periféricas de los cierres conocidos. Más sorprendentemente, es posible incluso obtener una buena o incluso mejor resistencia respecto a las condiciones de embotellado, en particular medida mediante valores de fuga bajos, con una combinación de densidades del núcleo inferiores y capa o capas periféricas
40
45
50
55
60
65

más finas en comparación con los cierres conocidos.

Se espera que debería conseguirse una mejor resistencia respecto a las condiciones de embotellado, por ejemplo, valores de fuga inferiores, con un aumento de la densidad de un cierre, en particular con un aumento de la densidad del elemento de núcleo. Por ejemplo, el aumento de la densidad del cierre, en particular el aumento de la densidad del elemento de núcleo, generalmente produce un cierre más rígido o firme que resiste mejor la deformación durante el embotellado y se recupera mejor de la compresión que se produce durante el embotellado. Sin embargo, se ha hallado que los cierres de acuerdo con la presente divulgación tienen mejor resistencia o al menos una resistencia no empeorada respecto a las condiciones de embotellado incluso con densidades más bajas del cierre, en particular, densidades menores del elemento de núcleo, en comparación con los cierres conocidos con densidades mayores, en particular, densidades mayores del elemento de núcleo.

En consecuencia, el cierre de acuerdo con la presente divulgación se definir de forma ventajosa por que el elemento de núcleo tiene una densidad en el intervalo desde aproximadamente 100 kg/m³ a menos de 235 kg/m³, en particular una densidad en el intervalo desde aproximadamente 150 kg/m³ a menos de 235 kg/m³, en particular una densidad en el intervalo desde aproximadamente 200 kg/m³ a menos de 235 kg/m³, en particular una densidad en el intervalo desde aproximadamente 210 kg/m³ a menos de 235 kg/m³, en particular una densidad en el intervalo desde aproximadamente 220 kg/m³ a menos de 235 kg/m³, en particular una densidad en el intervalo desde aproximadamente 225 kg/m³ a menos de 235 kg/m³, y el cierre tiene un valor de fuga medido de acuerdo con el método de ensayo descrito en el presente documento de no más de 900 mm², en particular de no más de 800 mm², en particular de no más de 700 mm², en particular de no más de 600 mm², en particular de no más de 500 mm², en particular de no más de 450 mm², en particular de no más de 400 mm², en particular de no más de 350 mm², en particular en un intervalo desde aproximadamente 0 mm² hasta aproximadamente 500 mm², en particular en un intervalo desde aproximadamente 50 mm² hasta aproximadamente 400 mm², en particular en un intervalo desde aproximadamente 60 mm² hasta aproximadamente 375 mm², en particular en un intervalo desde aproximadamente 70 mm² hasta aproximadamente 350 mm²; en particular en un intervalo desde aproximadamente 80 mm² hasta aproximadamente 325 mm²; en particular en un intervalo desde aproximadamente 90 mm² hasta aproximadamente 300 mm²; o por que el elemento de núcleo tiene una densidad en el intervalo desde 235 kg/m³ a 260 kg/m³, en particular una densidad en el intervalo desde aproximadamente 236 kg/m³ a 260 kg/m³, y el cierre tiene un valor de fuga medido de acuerdo con el método de ensayo descrito en el presente documento de no más de 300 mm², en particular de no más de 280 mm², en particular de no más de 250 mm², en particular de no más de 230 mm², en particular en un intervalo desde aproximadamente 0 mm² a 300 mm², en particular en un intervalo desde aproximadamente 10 mm² hasta aproximadamente 250 mm², en particular en un intervalo desde aproximadamente 20 mm² hasta aproximadamente 220 mm²; o por que el elemento de núcleo tiene una densidad en el intervalo de mayor de 260 kg/m³ a 350 kg/m³, en particular una densidad en el intervalo desde aproximadamente 261 kg/m³ a 330 kg/m³, en particular una densidad en el intervalo desde aproximadamente 261 kg/m³ a 320 kg/m³, en particular una densidad en el intervalo desde aproximadamente 261 kg/m³ a 310 kg/m³, y el cierre tiene un valor de fuga medido de acuerdo con el método de ensayo descrito en el presente documento de no más de 200 mm², en particular de no más de 150 mm², en particular de no más de 120 mm², en particular de no más de 100 mm², en particular de 90 mm² o menos, en particular de 80 mm² o menos, en particular de 70 mm² o menos, en particular de 60 mm² o menos, en particular de 50 mm² o menos, en particular en un intervalo desde 0 mm² a 150 mm², en particular en un intervalo desde aproximadamente 2 mm² hasta aproximadamente 120 mm², en particular en un intervalo desde aproximadamente 5 mm² hasta aproximadamente 110 mm², en particular en un intervalo desde aproximadamente 8 mm² hasta aproximadamente 100 mm², en particular en un intervalo desde aproximadamente 10 mm² a aproximadamente 90 mm², en particular en un intervalo desde aproximadamente 12 mm² hasta aproximadamente 80 mm², en particular en un intervalo desde aproximadamente 14 mm² hasta aproximadamente 70 mm², en particular en un intervalo desde aproximadamente 16 mm² hasta aproximadamente 60 mm², en particular en un intervalo desde aproximadamente 18 mm² hasta aproximadamente 50 mm².

En un aspecto ventajoso del cierre de acuerdo con la presente divulgación, el elemento de núcleo comprende una pluralidad de celdas. Tal pluralidad de celdas generalmente se obtiene de un material espumado, también denominado como espuma o plástico espumado. El cierre de acuerdo con la presente divulgación comprende particularmente al menos un material espumado. En un aspecto particular del método, el material de núcleo comprende un material espumado. La capa periférica también puede comprender al menos parcialmente un material espumado. Sin embargo, la al menos una capa periférica se forma con una densidad sustancialmente mayor que el material del núcleo, con el fin de otorgar características físicas deseadas al cierre sintético de la botella de la presente divulgación. De acuerdo con un aspecto a título de ejemplo del método de acuerdo con la presente divulgación, el elemento de núcleo está espumado y la al menos una capa periférica está sustancialmente no espumada, particularmente no espumada.

Cuando el cierre de acuerdo con la presente divulgación comprende una pluralidad de celdas, como en un material espumado, en particular si el elemento de núcleo comprende una pluralidad de celdas, es ventajoso que el tamaño de las celdas y/o la distribución de las celdas en la espuma, particularmente en el elemento de núcleo, sean sustancialmente uniformes a lo largo toda la longitud y/o diámetro del material espumado, particularmente que sean sustancialmente uniformes a lo largo toda la longitud y/o diámetro del elemento de núcleo. De esta manera se pueden proporcionar cierres con propiedades sustancialmente uniformes, tales como, por ejemplo OTR,

compresibilidad y recuperación de la compresión.

La pluralidad de celdas del cierre divulgado también se define ventajosamente como una pluralidad de celdas sustancialmente cerradas, o que la espuma sea una espuma de celdas sustancialmente cerradas. En particular, el elemento de núcleo se define a título de ejemplo como que comprende celdas sustancialmente cerradas. Las espumas de celdas cerradas generalmente se definen como que comprenden celdas, también denominadas poros, que no están sustancialmente interconectadas entre sí. Las espumas de celdas cerradas tienen mayor estabilidad dimensional, coeficientes de absorción de humedad inferiores y resistencia más alta en comparación con las espumas de estructura de celda abierta.

A fin de asegurar que el elemento de núcleo del cierre posea consistencia intrínseca, estabilidad, funcionalidad y capacidad de proporcionar rendimiento a largo plazo, el tamaño de las celdas del material del núcleo espumado en particular es sustancialmente homogéneo a lo largo de toda su longitud y diámetro. En consecuencia, la espuma comprende particularmente un tamaño de celda caracterizado por un intervalo desde aproximadamente 0,025 mm de mínimo hasta aproximadamente 0,5 mm de máximo, en particular desde aproximadamente 0,05 mm de mínimo hasta aproximadamente 0,35 mm de máximo. El tamaño de las celdas se mide de acuerdo con los métodos de ensayo estándares conocidos por los expertos en la materia.

En otro aspecto a título de ejemplo de la presente divulgación, el elemento de núcleo comprende celdas cerradas que tienen al menos uno de un tamaño de celda promedio que se encuentra en el intervalo desde aproximadamente 0,02 milímetros hasta aproximadamente 0,50 milímetros, y una densidad de celda en el intervalo desde aproximadamente 8.000 celdas/cm³ hasta aproximadamente 25.000.000 celdas/cm³. Si bien se ha hallado que esta configuración de celdas genera un producto muy efectivo, se ha hallado que incluso los productos más ventajosos comprenden un tamaño de celda promedio que se encuentra en el intervalo desde aproximadamente 0,05 mm hasta aproximadamente 0,35 mm, y/o una densidad de celda en el intervalo desde aproximadamente 10.000 celdas/cm³ hasta aproximadamente 8.000.000 celdas/cm³.

A fin de controlar el tamaño de la celda en el elemento de núcleo del cierre y obtener el tamaño de celda deseado detallado anteriormente, se puede emplear un agente nucleante. En una realización particular, se ha hallado que mediante el empleo de un agente nucleante seleccionado del grupo que consiste en silicato de calcio, talco, arcilla, óxido de titanio, sílice, sulfato de bario, tierras de diatomeas, y mezclas de ácido cítrico y bicarbonato de sodio, se obtiene la densidad de celda y tamaño de celda deseados.

Como es bien sabido en la industria, se puede emplear un agente de soplado en la formación del material plástico de espuma extrudido ya que es ventajoso para el elemento de núcleo. En la presente divulgación, se puede emplear varios agentes de soplado durante el proceso de espumado extrudido a través del que se produce el elemento de núcleo. Normalmente, se emplean agentes de soplado físicos o agentes de soplado químicos. Se ha hallado que entre los agentes de soplado adecuados que son eficaces para producir el elemento de núcleo de la presente divulgación están comprendidos uno o más seleccionados del grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos que tienen 1–9 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos halogenados que tienen 1–9 átomos de carbono y alcoholes alifáticos que tienen 1–3 átomos de carbono. Los hidrocarburos alifáticos incluyen metano, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, y similares. Entre los hidrocarburos halogenados e hidrocarburos fluorados, estos incluyen, por ejemplo, metilfluoruro, perfluorometano, fluoruro de etilo, 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-430a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano, perfluoroetano, 2,2-difluoropropano, 1,1,1-trifluoropropano, perfluoropropano, perfluorobutano, perfluorociclobutano. Los clorocarbonos y clorofluorocarbonos parcialmente hidrogenados para su uso en esta divulgación incluyen cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloruro de etilo, 1,1,1-tricloroetano, 1,1-dicloro-fluoroetano (HCFC-141b), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano (HCFC-123) y 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124). Los clorofluorocarbonos totalmente halogenados incluyen tricloromonofluorometano (CFC 11), diclorodifluorometano (CFC-12), triclorotrifluoroetano (CFC-113), diclorotetrafluoroetano (CFC-114), cloroheptafluoropropano, y diclorohexafluoropropano. Los clorofluorocarbonos totalmente halogenados no se prefieren debido su potencial de agotamiento de ozono. Entre los alcoholes alifáticos se incluyen el metanol, etanol, n-propanol e isopropanol. Entre los agentes de soplado químicos se incluyen la azodicarbonamida, azodiisobutiro-nitruro, bencensulfonhidrazida, 4,4-oxibenceno sulfonilsemicarbazida, p-toluensulfonilsemicarbazida, azodicarboxilato de bario, N,N'- dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, trihidrazinotriazina, e hidrocero.

En un aspecto particular, los agentes de soplado inorgánicos (físicos) se usan para crear el material espumado de acuerdo con el método de acuerdo con la presente divulgación. Entre los ejemplos de agentes de soplado inorgánicos se incluyen el dióxido de carbono, agua, aire, helio, nitrógeno y argón. El dióxido de carbono es un agente de soplado particularmente útil.

De acuerdo con otra realización a título de ejemplo del método de acuerdo con la presente divulgación, a fin de producir el producto deseado, el agente de soplado se puede incorporar en el fundido plástico en una cantidad que oscila desde aproximadamente 0,005 % hasta aproximadamente 10 % en peso del peso del material plástico.

En un aspecto a título de ejemplo de acuerdo con el método de acuerdo con la presente divulgación el cierre de

botella sintético de la presente divulgación comprende, como su componente principal, un elemento de núcleo que se forma a partir de polímeros, copolímeros, u homopolímeros termoplásticos, espumados y extrudidos, o mezclas de los mismos. Si bien se puede emplear cualquier material polimérico termoplástico espumable conocido en el cierre de botella de la presente divulgación, el material plástico termoplástico se debe seleccionar para producir propiedades físicas similares al corcho natural, de manera que sea capaz de proporcionar un cierre sintético que reemplace al corcho natural como cierre para las botellas de vino. A título de ejemplo, el material plástico termoplástico para el elemento de núcleo puede ser un material plástico de celda cerrada.

De acuerdo con un aspecto a título de ejemplo del método de acuerdo con la presente divulgación, dicho cierre particularmente comprende uno o más polímeros termoplásticos. Particularmente al menos uno, particularmente tanto el material del núcleo como el material de la al menos una capa periférica comprenden uno o más polímeros termoplásticos. En un aspecto a título de ejemplo, la al menos una capa periférica comprende un polímero termoplástico idéntico o similar al polímero termoplástico que comprende el elemento de núcleo. Sin embargo, como se detalla en el presente documento, las características físicas otorgadas a la capa periférica se diferencian particular y sustancialmente de las características físicas del elemento de núcleo.

De acuerdo con un aspecto a título de ejemplo del método de la presente divulgación, en consecuencia, el elemento de núcleo comprende al menos un polímero termoplástico seleccionado del grupo que consiste en polietilenos, polietilenos con catalizador de metaloceno, polibutanos, polibutilenos, poliuretanos, siliconas, resinas basadas en vinilo, elastómeros termoplásticos, poliésteres, copolímeros etilénico-acrílicos, copolímeros etileno-acetato de vinilo, copolímeros etileno-acrilato de metilo, poliuretanos termoplásticos, olefinas termoplásticas, vulcanizados termoplásticos, poliolefinas flexibles, fluoroelastómeros, fluoropolímeros, polietilenos, politetrafluoroetileno, y mezclas de los mismos, copolímeros etileno-acrilato de butilo, etileno-propileno-caucho, caucho de estireno-butadieno, copolímeros en bloques estireno-butadieno, copolímeros en bloques de estireno, copolímeros de etileno-etil-acrílico, ionómeros, polipropilenos, y copolímeros de polipropileno y comonómeros con insaturación etilénica copolimerizable, copolímeros en bloques olefinicos y mezclas de los mismos. Si se emplea un polietileno, en un aspecto a título de ejemplo del método descrito en el presente documento, el polietileno comprende uno o más polietilenos seleccionados del grupo que consiste en polietilenos de alta densidad, media densidad, baja densidad, densidad baja lineal, densidad ultra alta y densidad media baja. Entre los materiales particularmente útiles para el elemento del núcleo se pueden encontrar el polietileno, en particular LDPE, y/o copolímeros etileno-acetato de vinilo (EVA). Estos materiales se pueden usar individualmente o en combinación con uno o más polímeros termoplásticos diferentes divulgados en el presente documento, en particular con metaloceno PE o metaloceno PP, particularmente con metaloceno PE.

De acuerdo con un aspecto de la presente divulgación el elemento de núcleo no comprende un ácido graso o derivado de ácido graso.

De acuerdo con otro aspecto de la presente divulgación, el elemento de núcleo también comprende al menos uno de al menos un ácido graso y al menos un derivado de ácido graso. A fin de obtener esto, se pueden añadir uno o más derivados de ácido graso al al menos un polímero termoplástico que se usa para preparar el elemento de núcleo. Los ejemplos de derivados de ácido graso de acuerdo con la presente divulgación son ésteres de ácido graso o amidas de ácido graso tales como estearamidas. La adición de al menos un derivado de ácido graso a la composición de polímero del cierre sintético otorga propiedades superiores al cierre sintético. En particular, se ha hallado que el coeficiente de transferencia de oxígeno del cierre se puede reducir sustancialmente, y en consecuencia, también se reduce la oxidación no deseada del vino. Además, se ha hallado que el uso de un derivado de ácido graso como aditivo no tiene un impacto negativo sobre las características de rendimiento de los corchos sintéticos tales como fuerza de extracción, control de ovalado, control del diámetro y control de longitud. A fin de otorgar al cierre el efecto reductor de OTR deseado, el derivado de ácido graso, si está presente, se usa de acuerdo con un aspecto a título de ejemplo de la presente divulgación en una concentración desde aproximadamente 0,01 % en peso hasta aproximadamente 10 % en peso, en particular desde aproximadamente 0,1 % en peso hasta aproximadamente 5 % en peso, más particularmente, desde aproximadamente 1 % en peso hasta aproximadamente 3 % en peso, basada en el peso total del polímero termoplástico.

Si el elemento de núcleo comprende un ácido graso o un derivado de ácido graso como se divulga en el presente documento, el cierre puede tener ventajosamente un valor de fuga medido de acuerdo con el método de ensayo descrito en el presente documento de no más de 100 mm², particularmente de no más de 90 mm², particularmente de no más de 80 mm², particularmente de no más de 70 mm², particularmente de no más de 60 mm², particularmente de no más de 50 mm².

El cierre, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, tiene particularmente una forma sustancialmente cilíndrica que comprende superficies de terminación sustancialmente planas que forman los extremos opuestos de dicho cierre y las superficies de terminación sustancialmente planas del elemento de núcleo están sustancialmente desprovistas de la capa periférica. El cierre tiene una forma sustancialmente cilíndrica que comprende una superficie periférica sustancialmente cilíndrica y dos caras de terminación sustancialmente planas en los extremos opuestos de la forma cilíndrica. Además de un elemento de núcleo que posee una construcción con características físicas similares al corcho natural, y tiene una forma sustancialmente cilíndrica con una superficie

5 periférica sustancialmente cilíndrica, el cierre de la presente divulgación comprende al menos una capa periférica al menos parcialmente rodeada y estrechamente unida a al menos una superficie, particularmente la superficie sustancialmente cilíndrica, del elemento de núcleo. Los extremos del cierre pueden estar biselados o achaflanados, como se conoce en la técnica anterior. Si bien se puede emplear cualquier configuración biselada o achaflanada, tal como un radio, curva, o superficie plana, se ha hallado que cortar simplemente los extremos de terminación en la intersección con la superficie cilíndrica longitudinal de la longitud alargada del material, con o sin al menos una capa periférica como se escribe en el presente documento, en un ángulo en el intervalo desde aproximadamente 30° hasta aproximadamente 75°, por ejemplo en el intervalo desde aproximadamente 35° hasta aproximadamente 70°, particularmente en el intervalo desde aproximadamente 40° hasta aproximadamente 65°, permite la formación de un cierre que es más fácil de insertar en el cuello de un envase. Se ha hallado que los ángulos de aproximadamente 45°, 46°, 47°, 48°, 49°, 50°, 51°, 52°, 53°, 54°, 55°, 56°, 57°, 58°, 59° o 60° contribuyen particularmente a la presente divulgación. El ángulo de biselado o chaflán se mide con respecto al eje longitudinal del cierre cilíndrico.

15 El cierre de la presente divulgación tiene ventajosamente una densidad global desde aproximadamente 100 kg/m³ hasta aproximadamente 800 kg/m³, en particular desde aproximadamente 200 kg/m³ hasta aproximadamente 500 kg/m³, en particular desde aproximadamente 220 kg/m³ hasta aproximadamente 400 kg/m³, en particular desde aproximadamente 250 kg/m³ hasta aproximadamente 375 kg/m³.

20 El cierre de la presente divulgación comprende particularmente la al menos una capa periférica estrechamente unida a sustancialmente toda la superficie sustancialmente cilíndrica del elemento de núcleo. Si existe cualquier área grande sin unir, podrían crearse trayectorias de flujo para el gas y el líquido. En consecuencia, el interacoplamiento de unión seguro y estrecho de la al menos una capa periférica con el elemento de núcleo es ventajoso para obtener un cierre de botella para la industria del vino.

25 Con el fin de lograr la interconexión integral unida entre la al menos una capa periférica y el elemento de núcleo, la al menos una capa periférica se forma alrededor del elemento de núcleo de una manera que asegura el acoplamiento de unión estrecho. El cierre de acuerdo con la presente divulgación se forma particularmente por extrusión.

30 En particular, el interacoplamiento de unión seguro y estrecho se logra por coextrusión simultánea de la al menos una capa periférica y el elemento de núcleo o mediante la aplicación de la al menos una capa periférica a la longitud alargada continua de material después de que se haya formado la longitud continua alargada del material. Mediante el empleo de cualquiera de los procesos, se obtiene un interacoplamiento de unión estrecho de la al menos una capa periférica con la longitud alargada continua del material.

35 Por lo tanto, en un aspecto en el que el cierre se forma por extrusión, dicho elemento de núcleo y dicha al menos una capa periférica se someten a extrusión sustancialmente de forma simultánea.

40 Por lo tanto, en otro aspecto en el que el cierre se forma por extrusión, dicho elemento de núcleo se somete a extrusión por separado, y con posterioridad al mismo, dicha al menos una capa periférica se forma en un equipo de extrusión que rodea periféricamente y que envuelve el elemento de núcleo preformado.

45 En aspectos adicionales del cierre divulgado, que comprende dos o más capas periféricas, es posible que una primera capa periférica que está en interacoplamiento de unión seguro y estrecho con la superficie cilíndrica exterior del elemento de núcleo, esté formada por extrusión sustancialmente simultánea con el elemento de núcleo, o por extrusión posterior, tal como se describe en el presente documento. Así, pueden formarse igualmente una segunda capa o capas periféricas posteriores ya sea por extrusión sustancialmente simultánea con el elemento de núcleo y la primera u otras capas periféricas, o por extrusión posterior, tal como se describe en el presente documento para la primera capa periférica. Con múltiples capas periféricas, también es posible que se sometan posteriormente a extrusión dos o más capas periféricas, tal como se describe en el presente documento, pero de forma sustancialmente simultánea entre sí.

50 También se ha hallado que pueden incorporarse otros aditivos adicionales ya sea en el elemento de núcleo y/o en la al menos una capa periférica del cierre sintético de acuerdo con la presente descripción con el fin de proporcionar otras mejoras y características de rendimiento deseables. Estos aditivos adicionales incorporan agentes antimicrobianos, compuestos antibacterianos y/o materiales neutralizantes de oxígeno. El experto en la materia conoce los aditivos adecuados. Los aditivos antimicrobianos y antibacterianos se pueden incorporar en el cierre para otorgar un grado adicional de fiabilidad para que, ante la presencia de un líquido, el potencial del desarrollo microbiano o bacteriano sea extremadamente improbable. Estos aditivos tienen una capacidad de liberación en el tiempo a largo plazo y aumentan aún más la vida útil sin tratamientos adicionales a los implicados en el embotellado de vino. Además, es posible que las celdas del cierre se llenen sustancialmente con un gas no oxidante, con el fin de reducir aún más la entrada de oxígeno en el envase. Las maneras de lograr esto se conocen a partir de la técnica anterior.

65

Como se expuso con anterioridad, el interacoplamiento de unión estrecho de la al menos una capa periférica al elemento de núcleo es ventajoso para proporcionar un cierre de botella sintético capaz de ser utilizado en la industria del vino. En este sentido, aunque se ha hallado que los métodos detallados anteriormente proporcionan un interacoplamiento de unión seguro y estrecho de la al menos una capa periférica con la longitud continua alargada, con forma sustancialmente cilíndrica de un material, es posible emplear capas o productos químicos de unión alternativos dependiendo de los materiales particulares usados para formar la longitud continua alargada, con forma sustancialmente cilíndrica de un material y la al menos una capa periférica.

Si se desea, pueden emplearse agentes de unión o capas de enlace conocidos por el experto en la materia sobre la superficie exterior de la longitud continua alargada, con forma sustancialmente cilíndrica de un material con el fin de proporcionar un interacoplamiento de unión seguro y estrecho de la al menos una capa periférica con los mismos. Si se emplea una capa de enlace, la capa de enlace efectiva se interpone entre la longitud continua alargada, con forma sustancialmente cilíndrica de un material y la al menos una capa periférica para proporcionar un interacoplamiento de unión estrecho mediante la unión efectiva entre la capa periférica y la longitud continua, alargada, con forma sustancialmente cilíndrica de un material a la capa de enlace ubicada inmediatamente después en el medio. Sin embargo, independientemente del proceso o procedimiento de unión que se utilice, todas estas realizaciones alternativas se hallan dentro del alcance de la presente divulgación. Si hay más de una capa periférica presente, dichos agentes de unión o capas de enlace pueden emplearse de manera similar entre las respectivas capas periféricas.

Además, los cierres obtenidos por el método de la presente divulgación también pueden comprender signos decorativos tales como letras, símbolos, colores, gráficos y tonos de madera impresos sobre al menos una capa periférica y/o una de las superficies de terminación sustancialmente planas que forman los extremos opuestos de dicho cierre o tapón. La impresión de estos signos se puede realizar en cadena, durante la producción del cierre o en una etapa independiente después de haber fabricado el cierre. En consecuencia, el cierre de la presente divulgación puede comprender un efecto decorativo sobre al menos una de las siguientes: la capa periférica y las superficies de terminación sustancialmente planas que forman los extremos opuestos de dicho cierre o tapón.

El cierre de acuerdo con la presente divulgación puede comprender, además, una capa de silicona en al menos una de sus superficies, en particular, en su superficie periférica. Una capa de este tipo puede ayudar, por ejemplo, con la inserción del cierre en un envase. Si hay una capa de silicona presente, la misma se forma particularmente por extrusión y/o por volteo.

La presente divulgación se refiere además a un método para preparar un cierre como se describe en la reivindicación 14. Comprendiendo dicho método al menos las siguientes etapas:

- A. proporcionar una primera composición que comprende al menos un polímero termoplástico;
- B. opcionalmente, proporcionar al menos un agente de soplado a la composición que comprende al menos un polímero termoplástico para obtener una composición que comprende al menos un polímero termoplástico y al menos un agente de soplado;
- C. al menos uno de los siguientes: antes, durante o después de la etapa B del método, calentar la composición proporcionada en la etapa A del método o la composición obtenida en la etapa B del método para obtener una composición caliente;
- D. extrudir una longitud continua alargada, con forma sustancialmente cilíndrica, de la composición caliente obtenida en la etapa C del método, para obtener, como elemento de núcleo, una longitud alargada continua de polímero termoplástico que tiene una superficie cilíndrica;
- E. proporcionar una segunda composición que comprende al menos un copolímero en bloques de estireno;
- F. extrudir una capa periférica separada e independiente de la composición proporcionada en la etapa E del método, por separado a, coaxialmente hacia y en acoplamiento de unión estrecho con la longitud alargada continua del polímero termoplástico obtenido en la etapa D del método, en donde dicha capa periférica separada e independiente rodea periféricamente y recubre sustancialmente la superficie cilíndrica de la longitud alargada continua del polímero termoplástico para obtener una estructura alargada de múltiples componentes que tiene una superficie cilíndrica;
- G. cortar la estructura alargada de múltiples componentes obtenida en la etapa F del método en un plano sustancialmente perpendicular con respecto al eje central de dicha estructura alargada de múltiples componentes para obtener un cierre;
- H. opcionalmente imprimir, recubrir, tratar posteriormente al menos uno de los siguientes: la longitud alargada continua del polímero termoplástico obtenido en la etapa D del método, la estructura de múltiples componentes obtenida en la etapa F del método, y el cierre obtenido en la etapa G del método.

Los detalles relacionados con la composición proporcionada en la etapa A del método son los mismos que los detalles de los polímeros termoplásticos descritos en el presente documento para el elemento de núcleo del cierre de la presente divulgación. Si se utiliza una combinación de polímeros termoplásticos, la composición proporcionada en la etapa A del método comprende esta combinación.

5 Los detalles relacionados con el agente de soplado proporcionado en la etapa B del método son los mismos que los detalles para el agente de soplado descritos en el presente documento con respecto al cierre de la presente divulgación. También pueden proporcionarse otros aditivos en la etapa B del método tales como, por ejemplo, al menos un agente nucleante. Los detalles relativos a tales aditivos son los mismos que los detalles relacionados con los aditivos descritos en el presente documento con respecto al cierre de la presente divulgación.

10 Si un ácido graso o un derivado de ácido graso ha de estar presente en el cierre de acuerdo con la divulgación, los detalles se proporcionan de manera ventajosa en la etapa A del método o en la etapa B del método. Los detalles relacionados con los ácidos grasos y derivados de ácidos grasos adecuados son los mismos que los detalles con respecto a los ácidos grasos y derivados de ácidos grasos adecuados descritos en el presente documento con respecto al cierre de la presente divulgación.

15 El calentamiento en la etapa C del método se produce preferentemente a una temperatura a la que la composición proporcionada en la etapa A del método o la composición obtenida en la etapa B del método son lo suficientemente suaves para permitir la formación de espuma con la densidad y/o la extrusión deseadas de la composición respectiva. Si se utiliza un agente de soplado que requiere calor para proporcionar el efecto de soplado, el calentamiento en la etapa C del método se produce preferentemente a una temperatura a la que se puede producir este efecto de soplado. Las temperaturas adecuadas dependen particularmente del polímero termoplástico y del agente de soplado seleccionado y pueden determinarse fácilmente por el experto en la materia en función de las propiedades conocidas del polímero termoplástico y del agente de soplado y/o en función de ensayos simples.

20 La etapa D del método puede producirse de cualquier manera conocida por el experto en la materia y que parezca ser adecuada, en particular, mediante el uso de equipos de extrusión conocidos.

25 Los detalles relacionados con la composición proporcionada en la etapa E del método son los mismos que los detalles relacionados con los materiales, compuestos y composiciones adecuados descritos en el presente documento con respecto a la al menos una capa periférica del cierre de la presente divulgación.

30 De acuerdo con un aspecto del método de acuerdo con la presente divulgación, la etapa F del método tiene lugar sustancialmente de forma simultánea a la etapa D del método.

De acuerdo con otro aspecto del método de acuerdo con la presente divulgación, la etapa F del método tiene lugar después de la etapa D del método.

35 De acuerdo con un aspecto adicional del método de acuerdo con la presente divulgación, la etapa F del método se puede repetir una o más veces con el fin de obtener una o más capas periféricas adicionales, por las que la una o más capas periféricas adicionales son extrudidas por separado en un interacomplamiento de unión estrecho con la superficie exterior cilíndrica de la estructura alargada de múltiples componentes para formar una longitud alargada de múltiples capas de material.

40 Después de la extrusión en la etapa D del método y/o en la etapa F del método, la longitud alargada continua del polímero termoplástico o de la estructura alargada de múltiples componentes puede enfriarse mediante conocidos por el experto en la materia.

45 El corte en la etapa G del método y la impresión, recubrimiento o postratamiento opcionales de la etapa H del método, pueden llevarse a cabo de cualquier manera conocida y como parezca adecuada para el experto en la materia. El postratamiento puede comprender, por ejemplo, tratamientos de superficie, tales como el tratamiento con plasma, el tratamiento de la corona, o la aplicación de un lubricante sobre la superficie del cierre.

50 Todos los detalles divulgados en el presente documento para los cierres de acuerdo con la presente divulgación también son relevantes para el método de acuerdo con la presente divulgación y, por lo tanto, también forman parte de la divulgación del método divulgado en el presente documento.

55 La presente divulgación también se refiere a un cierre producido de acuerdo con un método descrito en el presente documento.

60 El cierre producido de acuerdo con el método descrito en el presente documento tiene particularmente un valor de fuga medido de acuerdo con el método de ensayo descrito en el presente documento, de no más de 500 mm². Si el producto se envasa bajo condiciones inertes, el cierre tiene ventajosamente un coeficiente de entrada de oxígeno de menos de aproximadamente 1 mg de oxígeno por envase en los primeros 100 días después de cerrar el envase, por lo que el coeficiente de entrada de oxígeno se selecciona ventajosamente de entre el grupo que consiste en menos de aproximadamente 0,5 mg de oxígeno, menos de aproximadamente 0,25 mg de oxígeno, menos de aproximadamente 0,2 mg de oxígeno y menos de aproximadamente 0,1 mg de oxígeno por envase en los primeros 100 días después de cerrar el envase.

65

De acuerdo con un aspecto adicional del cierre producido de acuerdo con el método de acuerdo con la presente divulgación, el cierre comprende la capa periférica circundante y estrechamente unida a la superficie cilíndrica del elemento de núcleo y las superficies de extremo del elemento de núcleo están desprovistas de dicha capa.

5 La presente divulgación también se refiere al uso de un cierre como se revela en el presente documento o producido de acuerdo con un método descrito en el presente documento para sellar un envase cerrado.

La presente divulgación también se refiere a un cierre para un envase que retiene un producto construido para ser insertado y retenido de manera segura en una boca que forma un cuello de dicho envase como se describe en la reivindicación 17. Comprendiendo dicho cierre al menos

- a) un elemento de núcleo que comprende al menos un polímero termoplástico, y
- b) al menos una capa periférica que rodea al menos parcialmente y está estrechamente unida a al menos una superficie del elemento de núcleo,

15 en el que el elemento de núcleo tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 100 kg/m³ a aproximadamente 350 kg/m³, en particular en el intervalo de aproximadamente 120 kg/m³ a aproximadamente 320 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 150 kg/m³ a aproximadamente 300 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 180 kg/m³ a aproximadamente 290 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 200 kg/m³ a aproximadamente 280 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 200 kg/m³ a aproximadamente 270 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 220 kg/m³ a aproximadamente 270 kg/m³, o en el intervalo de aproximadamente 225 kg/m³ a aproximadamente 265 kg/m³, o en el intervalo de aproximadamente 225 kg/m³ a aproximadamente 250 kg/m³, y el cierre tiene un valor de fuga medido de acuerdo con el método de ensayo descrito en el presente documento de no más de 900 mm², particularmente de no más de 800 mm², particularmente de no más de 700 mm², particularmente de no más de 600 mm², particularmente de no más de 500 mm², particularmente de no más de 400 mm², particularmente de no más de 300 mm².

30 La presente divulgación también se refiere a un cierre para un envase que retiene un producto construido para ser insertado y retenido con seguridad en una boca que forma el cuello de dicho envase, comprendiendo dicho cierre al menos:

- a) un elemento de núcleo que comprende al menos un polímero termoplástico; y
- b) al menos una capa periférica que rodea al menos parcialmente y está estrechamente unida a al menos una superficie del elemento de núcleo,

40 en el que el elemento de núcleo tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 100 kg/m³ a aproximadamente 350 kg/m³, en particularmente en el intervalo de aproximadamente 120 kg/m³ a aproximadamente 320 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 150 kg/m³ a aproximadamente 300 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 180 kg/m³ a aproximadamente 290 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 200 kg/m³ a aproximadamente 280 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 200 kg/m³ a aproximadamente 270 kg/m³, particularmente en el intervalo de aproximadamente 220 kg/m³ a aproximadamente 270 kg/m³, o en el intervalo de aproximadamente 225 kg/m³ a aproximadamente 265 kg/m³, o en el intervalo de aproximadamente 225 kg/m³ a aproximadamente 250 kg/m³, y el cierre tiene un valor de fuga medido de acuerdo con el método de ensayo descrito en el presente documento de no más de 500 mm², particularmente de no más de 400 mm², particularmente de no más de 300 mm².

50 El cierre de acuerdo con estos aspectos de la presente divulgación puede tener una capa periférica con un espesor en el intervalo de 0,15 mm a menos de 0,5 mm, particularmente en el intervalo de 0,20 mm a aproximadamente 0,45 mm, particularmente en el intervalo de aproximadamente 0,25 mm a aproximadamente 0,45 mm, más particularmente en el intervalo de aproximadamente 0,25 mm a aproximadamente 0,45 mm, más particularmente en el intervalo de aproximadamente 0,30 mm a aproximadamente 0,45 mm, más particularmente en el intervalo de aproximadamente 0,35 mm a aproximadamente 0,45 mm, con lo que los espesores dados a título de ejemplo son de aproximadamente 0,15 mm, de aproximadamente 0,16 mm, de aproximadamente 0,17 mm, de aproximadamente 0,18 mm, de aproximadamente 0,19 mm, de aproximadamente 0,20 mm, de aproximadamente 0,21 mm, de aproximadamente 0,22 mm, de aproximadamente 0,23 mm, de aproximadamente 0,24 mm, de aproximadamente 0,25 mm, de aproximadamente 0,26 mm, de aproximadamente 0,27 mm, de aproximadamente 0,28 mm, de aproximadamente 0,29 mm, de aproximadamente 0,30 mm, de aproximadamente 0,31 mm, de aproximadamente 0,32 mm, de aproximadamente 0,33 mm, de aproximadamente 0,34 mm, de aproximadamente 0,35 mm, de aproximadamente 0,36 mm, de aproximadamente 0,37 mm, de aproximadamente 0,38 mm, de aproximadamente 0,39 mm, de aproximadamente 0,40 mm, de aproximadamente 0,41 mm, de aproximadamente 0,42 mm, de aproximadamente 0,43 mm, de aproximadamente 0,44 mm, de aproximadamente 0,45 mm, de aproximadamente 0,46 mm, de aproximadamente 0,47 mm, de aproximadamente 0,48 mm, o de aproximadamente 0,49 mm, con lo que cualquiera de estos valores puede tomarse como un límite inferior en combinación con cualquier otro valor más

grande como límite superior de un intervalo a título de ejemplo de acuerdo con la presente divulgación.

Todos los detalles ofrecidos en la presente divulgación que se relacionan los cierres descritos en el presente documento, a sus propiedades, así como también en relación con su producción y sus usos, también rigen para los
5
cierres de acuerdo con estos aspectos de la divulgación.

De acuerdo con la presente divulgación es posible realizar un cierre que es capaz de satisfacer al menos una, particularmente más de una, particularmente todas o casi todas las necesidades impuestas sobre el mismo por parte de la industria del vino, así como cualquier otro cierre para la industria de los cierres y/o envases de botellas. Como
10
resultado, es posible obtener un cierre de botella sintético que se puede emplear para sellar y cerrar por completo una botella deseada para almacenar de forma segura y sin peligro el producto retenido en la misma, opcionalmente con las marcas y/o leyendas deseadas impresas sobre el mismo.

La presente divulgación comprende en consecuencia un artículo de fabricación que posee las características, propiedades y relación de los elementos que se ejemplificarán en el artículo descrito en el presente documento, y el alcance de la presente divulgación se indicará en las reivindicaciones.
15

Dibujos

Para una comprensión más completa de la naturaleza y de los objetos de la presente divulgación descritos en el presente documento, debe hacerse referencia a la siguiente descripción detallada tomada en conjunto con los dibujos que acompañan, en los que:
20

La figura 1 es una vista en perspectiva de un cierre sintético de acuerdo con un aspecto de la presente divulgación;
25

La figura 2 es una elevación lateral en sección transversal de un cierre sintético de acuerdo con un aspecto de la presente divulgación;

La figura 3 es una ilustración esquemática de las mordazas de una máquina de embotellado que han sido ajustadas para desalinear las mordazas, antes de la compresión;
30

La figura 4 es una ilustración esquemática de las mordazas de una máquina de embotellado que han sido ajustadas para desalinear las mordazas, durante la compresión;

La figura 5 es una ilustración esquemática de una mordaza de una máquina de embotellado que muestra los tornillos de ensamblado;

La figura 6 muestra esquemáticamente las etapas particulares del método de ensayo de la adhesión laminar.
35

Haciendo referencia a las figuras, junto con la siguiente divulgación detallada, podrá entenderse mejor el método para la construcción y producción de los cierres sintéticos de la presente divulgación. En estas figuras, así como también en la divulgación detallada en el presente documento, el cierre sintético de la presente divulgación y el método para su producción se representan y se exponen como un cierre de botellas para productos de vino. Sin embargo, y tal como se detalla en el presente documento, la presente divulgación es aplicable como cierre sintético para su uso en el sellado y la retención de cualquier producto que se desee en cualquier sistema de cierre deseado. Sin embargo, debido a las exigencias rigurosas y difíciles impuestas sobre los cierres de los productos de vino, la descripción detallada del presente documento se centra en la aplicabilidad de los cierres de botella sintéticos de la presente divulgación como un cierre para botellas de vino. Sin embargo, debe entenderse que esta exposición detallada se proporciona únicamente con fines a título de ejemplo y no se pretende limitar la presente divulgación a esta aplicación y realización en particular.
40
45

En las figuras 1 y 2 se representa la construcción a título de ejemplo de un cierre 20 sintético que comprende una forma generalmente cilíndrica formada por el elemento de núcleo 22 y la capa periférica 24 que rodea periféricamente y que está unida estrechamente al elemento de núcleo 22. En el aspecto a título de ejemplo, el elemento de núcleo 22 comprende una superficie 26 con forma sustancialmente cilíndrica, que termina en las superficies de extremo sustancialmente planas 27 y 28. Cuando sea el caso, la siguiente descripción detallada de un cierre sintético que tiene una estructura en capas, es decir, un elemento de núcleo y una capa periférica, se aplicará también a los cierres de varias capas que tienen más de una capa periférica.
50
55

En un aspecto a título de ejemplo, la capa periférica 24 está estrechamente unida directamente al elemento de núcleo 22, que rodea periféricamente y envuelve la superficie 26 del elemento de núcleo 22. La capa periférica 24 tiene incorporada la superficie 29 expuesta, que comprende una forma sustancialmente cilíndrica y que forma la superficie exterior del cierre 20 de botella sintético de la presente divulgación, junto con las superficies 27 y 28 de los extremos de terminación sustancialmente planos.
60

Con el fin de ayudar a garantizar la entrada del cierre 20 de botellas sintético en la boca de la botella en la que se inserta el cierre 20, el borde de terminación 31 de la capa periférica 24 puede estar biselado o achaflanado. Del mismo modo, el borde de terminación 32 de la capa periférica 24 también puede comprender un bisel o chaflán similar. Aunque se puede emplear cualquier bisel o configuración achaflanada deseados, tales como un radio, curva, o una superficie plana, se ha hallado que el simple hecho de cortar los extremos 31 y 32 en un ángulo de
65

aproximadamente 45° o de aproximadamente 60° proporciona el área de diámetro reducida que se necesita para lograr el efecto deseado.

Mediante la incorporación de los extremos achaflanados o biselados 31 y 32 en el cierre 20 de botellas sintético, se obtiene un autocentrado automático. Como resultado, cuando el cierre 20 de botellas sintético se comprime y se expulsa desde las mordazas de compresión hacia la botella abierta para lograr de esta manera el cierre de la misma, el cierre 20 de botellas sintético es guiado automáticamente hacia la abertura de la botella, incluso si las mordazas de sujeción están ligeramente desalineadas con respecto a la boca de la botella. Mediante el empleo de esta configuración, se evitan las dificultades no deseadas en la inserción del cierre 20 de botellas en cualquier botella deseada. Sin embargo, en aplicaciones en las que se emplean técnicas de inserción de tapón alternativas, el achaflanado de los extremos 31 y 32 puede ser innecesario. Además, con el fin de facilitar la inserción del cierre en el cuello de la botella, la superficie exterior puede estar total o parcialmente recubierta con lubricantes adecuados, en particular, con siliconas. El recubrimiento con lubricantes, tales como siliconas, puede efectuarse mediante varias técnicas conocidas en la técnica, incluyendo el recubrimiento por volteo y/o extrusión.

Con el fin de producir los atributos adecuados para el uso en la industria del vino, el núcleo 22 se forma a partir de un material plástico espumado, como se describe en el presente documento, mediante un proceso de extrusión continua. Aunque otros sistemas de la técnica anterior han empleado un material plástico espumado moldeado, estos procesos han demostrado ser más costosos e incapaces de proporcionar un producto final con los atributos de la presente divulgación.

Con el fin de demostrar la eficacia de la presente divulgación, se produjeron y probaron muestras de cierres 20 de botellas sintéticos fabricados de conformidad con la presente divulgación y que tienen un elemento de núcleo espumado y una capa periférica sólida.

Métodos de ensayo

Las pruebas para la fuerza de extracción y de recuperación de la compresión se llevaron a cabo en una selección de muestras aleatorias de acuerdo con los métodos descritos en el documento WO 03/018304 A1, ensayo de compresión, p. 45, 1. 9 – p. 48, 1.12; ensayo de extracción, p. 48, 1.13 – p. 49, 1. 10), que se incorporan adjuntos y que forman parte de la presente divulgación.

Fuerza de extracción

Seis botellas limpias de vino estilo “Bordeaux” se llenaron con vino hasta la marca de llenado a 20 °C, para lo que se utilizó un calibre de llenado de 63 mm. El interior de los cuellos de botella se secó con un papel absorbente para eliminar las salpicaduras de vino. Los cierres se insertaron en las botellas usando una encochadora semiautomática (Modelo 4040 de GAI S.p.A, Italia). La inserción se llevó a cabo bajo un vacío de menos de –20 mm Hg, según el manómetro de vacío de la encochadora. Hubo un vacío de seguridad de aproximadamente 17 mm después de la inserción de los cierres. Las botellas se almacenaron durante 48–72 horas. Seguidamente los cierres se extrajeron a temperatura ambiente, para lo que se utilizó un dinamómetro AFG–1000N Dillon (de Dillon/Quality Plus, Inc., Estados Unidos) para medir la fuerza requerida para la extracción.

Diámetro instantáneo y recuperación de la compresión

El diámetro instantáneo se determina utilizando un micrómetro óptico (Keyence 7650 y DATAQ 158–U convertidor de analógico a digital) colocado en la salida de la máquina encochadora, que mide el diámetro del cierre inmediatamente después de que el cierre haya salido de la máquina encochadora y quedado en la botella. El porcentaje de recuperación (recuperación de la compresión) puede calcularse basado en el diámetro original sin comprimir del cierre, y el diámetro medido como diámetro instantáneo, pero dos minutos después de que el cierre haya sido comprimido y haya salido de la máquina encochadora y quedado en la botella, de acuerdo con la ecuación:

$$\% \text{ de recuperación} = (\text{diámetro a los 2 minutos después de la compresión} / \text{diámetro original}) \times 100$$

Fugas

En las pruebas se utilizó una máquina de embotellado Monobloque Comet 200 Multi, fabricada por Costral SA (Riquewihr, Francia). La velocidad de la cadena fue de 2025 botellas/hora, el programa seleccionado fue Liege 4 y el diámetro de compresión fue de 15 mm. El nivel de llenado se estableció en 63 mm y se comprobó durante toda la prueba. Con referencia a las figuras 3 a 5, las mordazas de compresión 40 (dos mordazas fijas 41 y dos mordazas móviles 42) se ajustaron apretando los tornillos de montaje 43 con el fin de establecer un huelgo 44 de 0,2 mm entre las mordazas móviles 42 y las mordazas fijas 41. Este huelgo 44 imita el desgaste observado en las máquinas de embotellado industriales después de muchas horas de trabajo sin ajuste. Tal desgaste es una fuente típica de daño a los cierres y es una causa potencial de fugas. En todos los demás aspectos, la máquina de embotellado se hizo funcionar de acuerdo con las instrucciones de operación. Se prepararon botelleros con papel absorbente blanco

doblado en la parte inferior. Se prepararon botellas de 750 ml limpias. La tolva de llenado se llenó con vino tinto a temperatura ambiente, a aproximadamente 22 °C. Las botellas se llenaron y taponaron sin vacío, para lo que se utilizaron cierres y cierres comparativos como se describe a más adelante. Inmediatamente después del embotellado y taponado se enjugó el cuello de botella para eliminar cualquier salpicadura de vino. Las botellas se colocaron boca abajo en el botellero durante 30 minutos, y seguidamente se retiraron del botellero. Si había alguna mancha de vino tinto o manchas visibles en el papel absorbente blanco, esta área de fuga se midió de la siguiente manera: se supone que las áreas de fuga son elipses. El diámetro más pequeño (di) y el diámetro más grande (Di) se miden en mm. El área total de fuga se calcula según la fórmula (I):

$$\text{Área} = \pi \sum (Di \cdot di) / 4 \quad (I)$$

Se utilizaron nueve cierres por cada lote de muestras, y se determinaron los valores promedio. Además, se analizó sistemáticamente un lote de control al final de cada sesión de medición.

15 Adhesión laminar (fuerza de despegado)

Esta prueba proporciona una medida de la fuerza de adhesión de la capa periférica al núcleo. Se hace referencia a la Figura 6. Un cierre 20 que ha de analizarse es marcado a lo largo de la longitud del cierre en paralelo al eje longitudinal de la misma, con dos cortes paralelos 50 a una distancia de aproximadamente 8 mm entre sí, hasta una profundidad que equivale aproximadamente al espesor de la capa periférica 24. Los cortes se realizan utilizando una herramienta que tiene dos cuchillas paralelas con el fin de mantener la misma distancia entre los dos cortes a lo largo de la longitud del cierre. Una parte de 5–10 mm de la capa periférica 24 se despegó a continuación desde el núcleo 22 sin separar, tal como se muestra en la figura 6 a). Se fija una abrazadera 51 a un dinamómetro Tinius Olsen (Modelo H5KS, de Tinius Olsen, Horsham, Pensilvania, Estados Unidos) o en un dinamómetro Imada (Modelo DS2, equipado con un banco de pruebas motorizado MV 220 y un kit de conexión RS-232) y el dinamómetro se ajusta en cero (no se muestra en la figura). La velocidad se establece en 300 mm/minuto. El cierre 20 se coloca en el portacorchos 52 estando las líneas de corte 50 alineadas dentro del área abierta 53 del portacorchos 52. La parte despegada de la capa periférica 24 se mantiene entonces firmemente en la abrazadera 51, en donde la tuerca de mariposa 54 de la abrazadera apunta hacia arriba (Figura 6b)), y se inicia la medición. La medición se detiene sea cuando toda la franja de la capa periférica 24 ha sido despegada o cuando el dinamómetro deja de moverse. La prueba se repite dos veces más en diferentes posiciones para el mismo cierre. Se prueban al menos dos cierres, obteniéndose un total de al menos seis mediciones individuales. Cada medición da hasta 200 o más conjuntos de datos, de los que se realiza una media para cada lectura, de manera que se obtienen los promedios individuales para cada medición. Seguidamente se calcula un valor medio en función a estos promedios individuales. Un valor mayor indica una mejor adherencia de la capa periférica 24 al núcleo 22.

Ejemplo 1

Los productos de muestra se produjeron en equipos de coextrusión convencionales. El elemento de núcleo 22 se produjo mediante el empleo de polietileno de baja densidad (LDPE) con un gas inerte como agente de soplado físico. El grado de formación de espuma se ajustó de manera que se produjeran muestras con una densidad de 231 kg/m³ (0,231 g/cm³), 241 kg/m³ (0,241 g/cm³) o 261 kg/m³ (0,261 g/cm³). En la formación de la capa periférica 24, se utilizó una mezcla de cantidades variables de Maxelast® D01-048E (polímero SEBS de Nantong Polimax Elastomer Technology Co., Ltd) y Dow Affinity 8200 (polímero de polietileno metaloceno de Dow Chemical Company). Cada componente de polímero de la capa periférica se suministró a un depósito separado y introdujo directamente desde este depósito hasta el equipo de extrusión, donde los respectivos componentes de polímero de la capa periférica se mezclaron entre sí y se extrudieron. En el proceso de formación, la capa periférica 24 se formó en el equipo de extrusión que rodeaba periféricamente el elemento de núcleo 22 y se unió estrechamente a la misma. Los productos resultantes se cortaron en longitudes adecuadas para la formación del cierre 20 de botella, seguido de un chaflán que se formó en los bordes 31 y 32. Los cierres resultantes tenían un diámetro de 22,5 mm o de 23 mm y una longitud de 37 mm. El ensayo Mocon (sistema de medición de OTR en el que se utiliza un 100 % de oxígeno) mostró que el coeficiente de transferencia de oxígeno de los respectivos cierres no se vio afectado por los materiales de la capa periférica.

Para la comparación, se prepararon muestras de una manera idéntica, con la diferencia de que en la formación de la capa periférica 24, se empleó una mezcla de EPDM y PP y metaloceno PE, denominado como TPV. Los detalles de los productos y de los productos comparativos se muestran en la Tabla 1. El número de los productos de la Tabla 2 se refiere a los números de los productos definidos en la Tabla 1.

60

Tabla 1

Producto N.º	Densidad del núcleo (g/cm ³)	Composición de la capa periférica (% en peso)			Espesor de la capa periférica (mm)
		Maxelast	Dow 8200	TPV	
1 (comp.)	0,231	0	0	100	0,5
2	0,231	100	0	0	0,4
3	0,231	95	5	0	0,4
4	0,231	90	10	0	0,4
5	0,231	90	10	0	0,3
6	0,231	85	15	0	0,4
7	0,231	85	15	0	0,3
8	0,231	75	25	0	0,4
9	0,231	50	50	0	0,4
10 (comp.)	0,241	0	0	100	0,5
11	0,241	75	25	0	0,4
12 (comp.)	0,261	0	0	100	0,6
13	0,261	75	25	0	0,4
14	0,261	75	25	0	0,5

Ejemplo 2

- 5 Se analizaron las muestras para determinar las propiedades en cuanto a la fuerza de extracción, recuperación de la compresión, adhesión laminar, y fugas. Los cierres comparativos se sometieron a las mismas pruebas que los cierres de acuerdo con la presente divulgación. Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Producto N.º	Diámetro Inst. (mm)	% de recuperación	Extracción promedio	Fugas (mm ²)	Adhesión laminar
1 (comp.)	19,5	96,6	269	500	11,5
2	19,3	96,3	268	100	5,6
3	19,3	96,9	n.d.+	100	7,5
4	19,3	96,3	n.d. +	100	7
	19,3	96,3	n.d. +	100	6,3
6	n.d.+	n.d. +	n.d. +	200	n.d.+
7	n.d.+	n.d.+	n.d.+	300	n.d.+
8	19,4	97,1	276	200	n.d.+
9	19,8	97,1	287	200	10,4
10 (comp.)	n.d. +	n.d. +	n.d. +	200	n.d.+
11	n.d. +	n.d. +	n.d. +	100	n.d.+
12 (comp.)	n.d. +	n.d. +	n.d. +	100	n.d.+
13	n.d. +	n.d. +	n.d. +	100	n.d.+
14	n.d. +	n.d. +	n.d. +	0	n.d.+

*n.d. = no se determinó

- 10 Cabe prever que los valores de fuga mejoran (disminuyen) al aumentar la densidad del núcleo. Sorprendentemente, los valores de fuga pueden mejorar con los cierres de acuerdo con la divulgación, en comparación con los cierres conocidos, incluso con una delgada capa periférica, sin deterioro o incluso con la mejora de otras propiedades de rendimiento del cierre como la fuerza de extracción, recuperación de la compresión y diámetro instantáneo. La recuperación del diámetro y la adhesión de la capa periférica al núcleo se pueden mejorar mediante la inclusión de una proporción de poliolefina con catalizador de metaloceno en la composición de la capa periférica.
- 15

Por lo tanto puede observarse que las muestras preparadas según la presente divulgación presentan una resistencia significativamente mejor respecto a las condiciones de embotellado medidas por los métodos de ensayo descritos en

5 el presente documento, en particular, tal como se mide por la cantidad de fugas, en comparación con las muestras comparativas, sin empeoramiento significativo o incluso con una mejoría en otras propiedades de rendimiento medidas. Por tanto, es posible, utilizando la presente divulgación, reducir la cantidad total de materiales en un cierre, mediante la reducción de las densidades del núcleo y/o del espesor de la capa periférica, manteniéndose o incluso mejorándose las propiedades de rendimiento del cierre.

10 De este modo, se observará que las necesidades expuestas anteriormente, entre las que son evidentes a partir de la descripción precedente, se satisfacen eficazmente y, dado que pueden efectuarse determinados cambios al llevar a cabo el método anteriormente descrito sin apartarse del alcance de esta divulgación, se pretende que todo el contenido de la descripción anterior o que se muestra en los dibujos adjuntos deberá interpretarse como ilustrativo y no en un sentido limitante. Además, se debe entender que los detalles de la divulgación descritos en la descripción detallada anterior no se limitan a las realizaciones específicas mostradas en los dibujos, sino que están destinados a aplicarse a la presente divulgación en general tal como la misma se esboza en líneas generales en el sumario de la presente divulgación y en las reivindicaciones.

15 También debe entenderse que las siguientes reivindicaciones están destinadas a cubrir todas las características genéricas y específicas de la presente divulgación descritas en el presente documento, y todos los enunciados del alcance de la presente divulgación, que, por cuestiones de lenguaje, puedan considerarse que se hallan entre las mismas.

20

REIVINDICACIONES

1. Un cierre (20) para un envase que retiene un producto, construido para ser insertado y retenido de manera segura en una boca que forma el cuello de dicho envase, comprendiendo dicho cierre (20) al menos

- a) un elemento de núcleo (22) que comprende al menos un polímero termoplástico, y
- b) al menos una capa periférica (24) que rodea al menos parcialmente y está estrechamente unida a al menos una superficie del elemento de núcleo (22), comprendiendo dicha capa periférica (24) al menos un copolímero en bloques de estireno;

en el que

el elemento de núcleo (22) tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 100 kg/m³ a 350 kg/m³, y la capa periférica (24) tiene una densidad en el intervalo de más de 350 kg/m³ a aproximadamente 1.500 kg/m³ y un espesor en el intervalo de 0,15 mm a menos de 0,50 mm, **caracterizado por que** la capa periférica (24) comprende además al menos un polímero o copolímero adicionales diferentes del al menos un copolímero en bloques de estireno, en donde el al menos un copolímero en bloques de estireno está presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 15 % en peso a aproximadamente el 88 % en peso, basado en el peso total de la capa periférica (24), y el al menos un polímero adicional y/o el al menos un copolímero adicional está o están presentes en una cantidad comprendida en el intervalo del 12 % en peso a aproximadamente el 85 % en peso, basado en el peso total del al menos un copolímero en bloques de estireno y el al menos un polímero adicional y/o el al menos un copolímero adicional.

2. El cierre (20) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un polímero termoplástico del elemento de núcleo (22) es diferente del al menos un copolímero en bloques de estireno de la al menos una capa periférica (24).

3. El cierre (20) de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el al menos un copolímero en bloques de estireno se selecciona del grupo que consiste en copolímeros en bloques estireno-etileno-butadieno-estireno, copolímeros en bloques estireno-etileno-butileno-estireno, copolímeros en bloques estireno-etileno-butileno, copolímeros en bloques estireno-butadieno-estireno, copolímeros en bloques estireno-butadieno, copolímeros en bloques estireno-isopreno-estireno, copolímeros en bloques estireno-isobutileno, copolímeros en bloques estireno-isopreno, copolímeros en bloques estireno-etileno-propileno-estireno, copolímeros en bloques estireno-etileno-propileno y combinaciones de dos o más de los mismos.

4. El cierre (20) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos un polímero o un copolímero adicionales diferentes del al menos un copolímero en bloques de estireno es al menos un elastómero termoplástico seleccionado entre el grupo constituido por poliolefinas termoplásticas, poliuretanos termoplásticos, poliamidas termoplásticas, copoliésteres termoplásticos y vulcanizados termoplásticos.

5. El cierre (20) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una o más de una fuerza de extracción determinada de acuerdo con el método de ensayo descrito en el párrafo [130] de la descripción y no más de 400 N, un coeficiente de transferencia de oxígeno (OTR) en la dirección axial determinado por la medición de Mocon usando un 100 % de oxígeno de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 0,1000 cc/día/cierre, en particular de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 0,050 cc/día/cierre, un valor de fuga medido de acuerdo con el método de ensayo descrito en el párrafo [134] de la descripción de no más de 900 mm².

6. El cierre (20) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el elemento de núcleo (22) tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 100 kg/m³ a menos de 235 kg/m³ y el cierre tiene un valor de fuga medido de acuerdo con el método de ensayo descrito en el párrafo [134] de la descripción de no más de 900 mm², o el elemento de núcleo (22) tiene una densidad en el intervalo de 235 kg/m³ a 260 kg/m³ y el cierre (20) tiene un valor de fuga medido de acuerdo con el método de ensayo descrito en el párrafo [134] de la descripción de no más de 300 mm², o el elemento de núcleo (22) tiene una densidad en el intervalo de más de 260 kg/m³ a 350 kg/m³ y el cierre (20) tiene un valor de fuga medido de acuerdo con el método de ensayo descrito en el párrafo [134] de la descripción (en inglés) de no más de 200 mm².

7. El cierre (20) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el elemento de núcleo (22) comprende una pluralidad de celdas, opcionalmente en el que al menos uno del tamaño y la distribución de la pluralidad de celdas en el elemento de núcleo es sustancialmente uniforme a través de al menos uno de la longitud y el diámetro del elemento de núcleo (22), opcionalmente el que la pluralidad de celdas es una pluralidad de celdas sustancialmente cerradas, opcionalmente en el que la pluralidad de celdas comprende un tamaño de celda en un intervalo de aproximadamente 0,025 mm a aproximadamente 0,5 mm, en particular de aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 0,35 mm.

8. El cierre (20) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho elemento de núcleo (22) comprende al menos uno de las celdas cerradas que tienen un tamaño promedio de celda en el intervalo de aproximadamente 0,02 milímetros a aproximadamente 0,50 milímetros y una densidad de celda en el intervalo de

aproximadamente 8.000 celdas/cm³ a aproximadamente 25.000.000 celdas/cm³, en particular en el que dicho elemento de núcleo (22) comprende al menos uno de un tamaño promedio de celda en el intervalo de aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 0,1 mm, y una densidad de celda en el intervalo de aproximadamente 1.000.000 celdas/cm³ a aproximadamente 8.000.000 celdas/cm³.

9. El cierre (20) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho cierre (20) tiene una forma sustancialmente cilíndrica que comprende superficies de terminación sustancialmente planas (27, 28) que forman los extremos opuestos de dicho cierre y las superficies de terminación sustancialmente planas (27, 28) del elemento de núcleo (22) están sustancialmente desprovistas de la capa periférica (24).

10. El cierre (20) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el elemento de núcleo (22) comprende al menos un polímero termoplástico seleccionado entre el grupo que consiste en polietilenos, polietilenos con catalizador de metaloceno, polibutanos, polibutilenos, poliuretanos, siliconas, resinas a base de vinilo, elastómeros termoplásticos, poliésteres, copolímeros etilénico-acrílicos, copolímeros etileno-acetato de vinilo, copolímeros etileno-acrilato de metilo, poliuretanos termoplásticos, olefinas termoplásticas, vulcanizados termoplásticos, poliolefinas flexibles, fluoroelastómeros, fluoropolímeros, polietilenos, politetrafluoroetilenos y mezclas de los mismos, copolímeros etileno-acrilato de butilo, etileno-propileno-caucho, estireno-butadieno-caucho, copolímeros en bloques estireno-butadieno, copolímeros etileno-etilo-acrílicos, ionómeros, polipropilenos y copolímeros de polipropileno y comonómeros etilénicamente insaturados copolimerizables, copolímeros de olefina, copolímeros en bloques de olefina y mezclas de los mismos.

11. El cierre (20) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una densidad general de desde aproximadamente 100 kg/m³ a aproximadamente 800 kg/m³, en particular de desde aproximadamente 200 kg/m³ a aproximadamente 500 kg/m³.

12. El cierre (20) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho cierre (20) está formado por extrusión.

13. El cierre (20) de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dicho elemento de núcleo (22) y dicha capa periférica (24) son extrudidos sustancialmente al mismo tiempo o dicho elemento de núcleo (22) se extrude por separado y después de ello se forma dicha capa periférica (24) en un equipo de extrusión que rodea periféricamente y envuelve el elemento de núcleo (22) preformado.

14. Un método para producir un cierre (20) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, comprendiendo dicho método al menos las etapas de:

- A. proporcionar una primera composición que comprende al menos un polímero termoplástico;
- B. opcionalmente, proporcionar al menos un agente de soplado a la composición que comprende al menos un polímero termoplástico para obtener una composición que comprende al menos un polímero termoplástico y al menos un agente de soplado;
- C. al menos uno de antes, durante o después de la etapa B del método, calentar la composición proporcionada en la etapa A del método o la composición obtenida en la etapa B del método para obtener una composición caliente;
- D. extrudir una longitud continua alargada, de forma sustancialmente cilíndrica, de la composición caliente obtenida en la etapa C del método para obtener, como elemento de núcleo (22), una longitud alargada continua de polímero termoplástico que tiene una superficie cilíndrica;
- E. proporcionar una segunda composición que comprende al menos un copolímero en bloques de estireno y al menos un polímero o un copolímero adicionales diferentes del al menos un copolímero en bloques de estireno, en donde el al menos un copolímero en bloques de estireno está presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 99 % en peso, basado en el peso total de la capa periférica, y el al menos un polímero adicional y/o el al menos un copolímero adicional está o están presentes en una cantidad en el intervalo del 1 % en peso a aproximadamente el 99 % en peso, basado en el peso total del al menos un copolímero en bloques de estireno y el al menos un polímero adicional y/o el al menos un copolímero adicional;
- F. extrudir una capa periférica (24) separada e independiente de la composición proporcionada en la etapa E del método, por separado a, coaxialmente hacia y en acoplamiento de unión estrecho con la longitud alargada continua de polímero termoplástico obtenido en la etapa D del método, dicha capa periférica (24) separada e independiente rodeando periféricamente y envolviendo sustancialmente la superficie cilíndrica de la longitud alargada continua de polímero termoplástico para obtener una estructura alargada de múltiples componentes que tiene una superficie cilíndrica;
- G. cortar la estructura alargada de múltiples componentes obtenida en la etapa F del método en un plano sustancialmente perpendicular con respecto al eje central de dicha estructura alargada de múltiples componentes para obtener un cierre (20);
- H. opcionalmente imprimir, recubrir o tratar posteriormente al menos uno de la longitud alargada continua de polímero termoplástico obtenida en la etapa D del método, la estructura de múltiples componentes obtenida en la etapa F del método y el cierre (20) obtenido en la etapa G del método.

- 5 15. Un cierre (20) producido de acuerdo con un método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicho cierre (20) tiene un valor de fuga medido de acuerdo con el método de ensayo descrito en el párrafo [134] de la descripción de no más de 900 mm².
16. Uso de un cierre (20) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o 15 para cerrar herméticamente un envase.
- 10 17. Un cierre (20) para un envase que retiene un producto, construido para ser insertado y retenido de manera segura en una boca que forma el cuello de dicho envase, comprendiendo dicho cierre al menos
- a) un elemento de núcleo (22) que comprende al menos un polímero termoplástico, y
 - b) al menos una capa periférica (24) que rodea al menos parcialmente, e íntimamente unida a, al menos una superficie del elemento de núcleo (22),
- 15 en el que el elemento de núcleo (22) tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 100 kg/m³ a aproximadamente 350 kg/m³ **caracterizado por que** la capa periférica (24) comprende al menos un copolímero en bloques de estireno en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 15 % en peso a aproximadamente el 88 % en peso y al menos un polímero adicional y/o al menos un copolímero adicional, en una cantidad en el
- 20 intervalo de aproximadamente el 12 % en peso a aproximadamente el 85 % en peso en cada caso basado en el peso total del al menos un copolímero en bloques de estireno y el al menos un polímero adicional y/o el al menos un copolímero adicional, y el cierre (20) tiene un valor de fuga medido de acuerdo con el método de ensayo descrito en el párrafo [134] de la descripción de no más de 900 mm².
- 25 18. El cierre (20) de acuerdo con la reivindicación 17, en donde el cierre (20) tiene un valor de fuga medido de acuerdo con el método de ensayo descrito en el párrafo [134] de la descripción de no más de 500 mm².

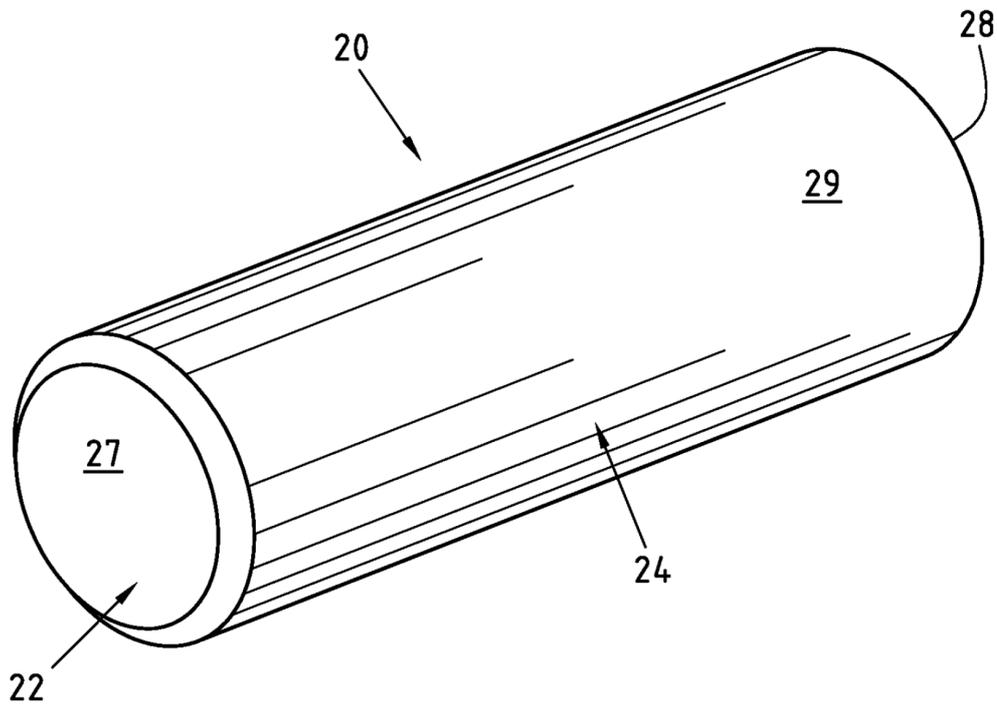


Fig.1

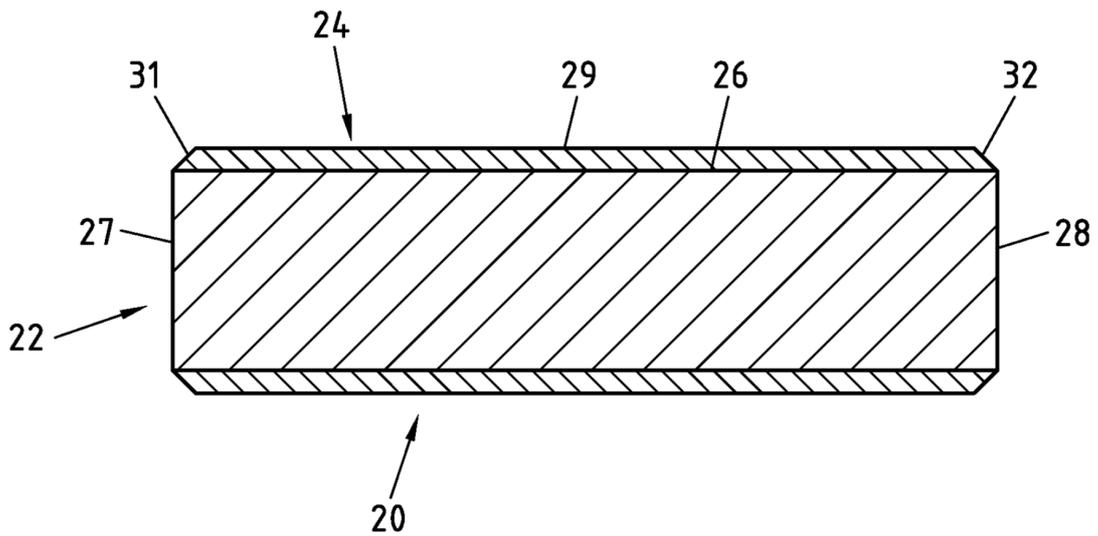


Fig.2

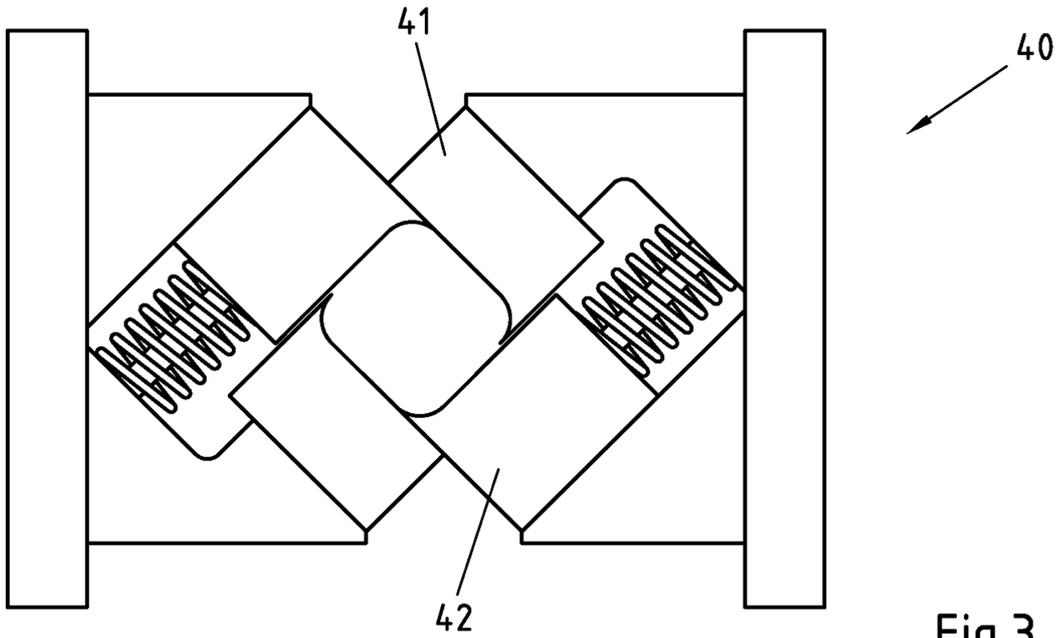


Fig.3

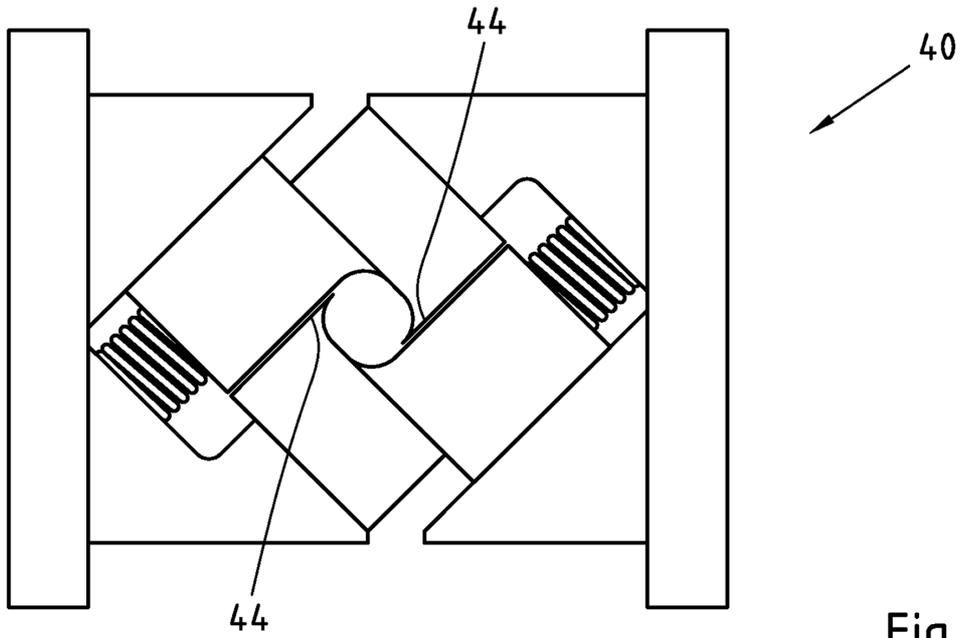


Fig.4

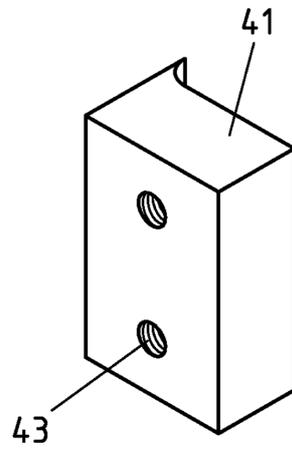


Fig.5

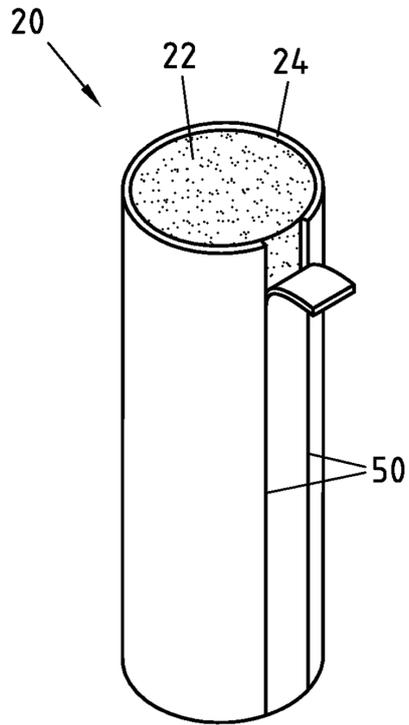


Fig.6a

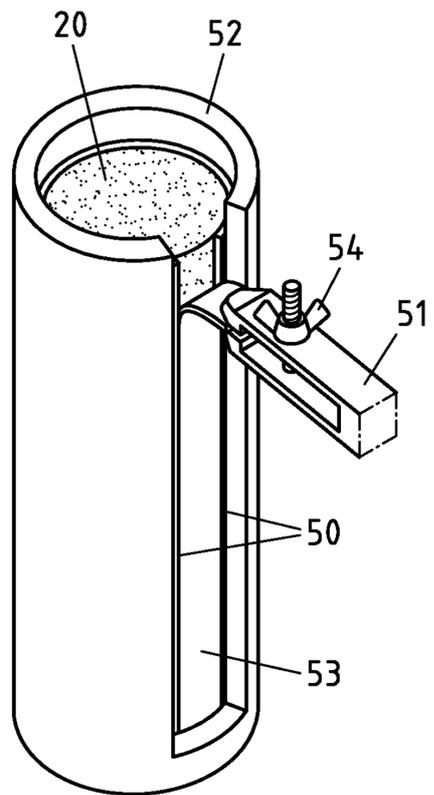


Fig.6b