



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 735 349

61 Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01) C08L 53/00 (2006.01) B65D 41/12 (2006.01) B65D 53/00 (2006.01) B65D 53/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 02.03.2015 PCT/EP2015/054314

(87) Fecha y número de publicación internacional: 09.09.2016 WO16138930

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 02.03.2015 E 15706848 (7)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 08.05.2019 EP 3265513

(54) Título: Cierre de recipiente de metal o plástico

45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 18.12.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

KERN, MATTHIAS y HEYDER, SIMON

(74) Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

DESCRIPCIÓN

Cierre de recipiente de metal o plástico

15

30

35

40

45

5 **[0001]** La invención se refiere en general a cierres de recipiente con un inserto de obturación a base de polímero para botellas y otros recipientes para la recepción de bebidas y alimentos. Más especialmente la invención se refiere a cierres de recipiente que están provistos de un inserto de obturación que contiene al menos un polímero de barrera. Los cierres de recipiente están libres de sustancias que contienen halógenos y también son apropiados para usos exigentes, en particular en botellas de vino, vino espumoso y champán, así como tapones corona con grosor de chapa reducido.

[0002] Las bebidas y alimentos se envasan en distintos tipos de recipientes para el transporte y para el almacenamiento o conservación. Con frecuencia estos recipientes se tienen que poder cerrar para que el contenido no salga y además esté protegido frente a la entrada de sustancias indeseadas, que contaminaría o deteriorarían el contenido. A este respecto, en muchos casos de aplicación se trata no sólo de contaminaciones sólidas o líquidas. Cuando el contenido es sensible frente a sustancias gaseosas, a estas también se les debe impedir el acceso. Esto se consigue mediante un cierre de recipiente configurado correspondientemente.

20 **[0003]** Desde hace mucho tiempo se conocen cierres de recipiente de metal y/o plástico. En forma de, por ejemplo, tapas roscadas, cierres giratorios y tapones corona sirven para el cierre estanco de recipientes, como por ejemplo botellas, vidrios o similares. Tales recipientes tienen una boca que se debe cerrar por el cierre de recipiente. A este respecto se debe garantizar un cierre suficientemente estanco del recipiente, a fin de, por un lado, impedir la salida del contenido del recipiente y, por otro lado, proteger el contenido del recipiente frente a la entrada de sustancias indeseadas, inclusive sustancias gaseosas, como oxígeno, tricloroanisol y similares.

[0004] La estanqueidad necesaria se consigue habitualmente mediante un inserto de obturación, que se compone de un material, por un lado, suficientemente sólido, pero por otro lado también elástico y está dispuesto en el cierre de recipiente, de modo que contacta con la boca del recipiente cuando el cierre de recipiente está dispuesto en el recipiente. La mayoría de las veces el inserto de obturación está dispuesto de forma discoidal o anular en el lado interior del cierre de recipiente. En el estado cerrado del recipiente está en contacto con la boca de recipiente y se prensa contra la boca por el cierre de recipiente, donde su dureza junto a su elasticidad logra la obturación. A este respecto, un buen inserto de obturación compensa las irregularidades siempre presentes de la boca de recipiente. Por ello, al inserto de obturación se le plantean requerimientos tanto más elevados, cuanto más irregular sea la boca de recipiente.

[0005] Un factor esencial al satisfacer tales requerimientos es la selección apropiada del material del inserto de obturación. Muchos materiales conocidos son muy apropiados para aplicaciones relativamente sencillas, pero menos o en absoluto para obturaciones más exigentes.

[0006] A este respecto, el inserto de obturación también debe satisfacer otros requerimientos, así se tiene que poder pasteurizar o incluso esterilizar para muchas finalidades de uso. (P. ej. en el caso de bebidas que contienen gas) deben resistir una presión interior considerable y ceder de forma controlada al sobrepasarse (efecto de válvula de sobrepresión).

[0007] Si el cierre de recipiente es un cierre giratorio, el inserto de obturación no debe oponer una resistencia demasiado grande al giro de la tapa de cierre sobre la boca durante la apertura.

[0008] Además, el inserto de obturación se tiene que poder fabricar de la forma más sencilla posible y poderse colocar en el cierre de recipiente. Se conoce cortar insertos de obturación discoidales de bandas o filmes y luego fijarlos en el cierre de recipiente ("out-shell molding") o, lo que se prefiere con frecuencia, introducirlos en forma fluida en el cierre de recipiente, conformarlos allí y solidificarlos ("in-shell molding"). El in-shell molding también permite generar insertos de obturación que no sean discoidales, sino anulares.

[0009] En el caso de insertos de obturación a base de polímeros esto ocurre convencionalmente mediante entrada como plastisol con subsiguiente moldeado y secado, o en el caso de materiales termoplástico mediante entrada en estado fluido calentado, subsiguiente conformación y enfriamiento.

60 [0010] Mientras que anteriormente se han usado en gran medida insertos de obturación que contienen PVC, el PVC y otros materiales que contienen halógenos están sujetos a considerables reparos en la actualidad. Se consideran como potencialmente peligrosos para la salud y tampoco se pueden eliminar sin problemas. En muchos países está reglamentado o incluso prohibido el uso de tales materiales que contienen halógenos a través de leyes o reglamentos.

[0011] Por ello existe una necesidad considerable de cierres de recipiente, que se las arreglen sin

materiales que contienen halógenos, sin tener que prescindir de las ventajas que tienen p. ej. los insertos de obturación que contienen PVC con vistas al procesamiento, propiedades de obturación, costes y similares.

[0012] Para ello ya hay una pluralidad de propuestas en el estado de la técnica.

5

10

15

20

50

55

60

65

[0013] Así desde hace décadas se conoce fabricar insertos de obturación (tanto para cierres giratorios como también para cierres a retirar por palanca, como por ejemplo tapones corona) a base de polímeros que no contienen halógenos. Estos insertos de obturación son sin excepción "compuestos", es decir, mezclas de uno o (la mayoría de las veces) varios polímeros con aditivos, que adaptan las propiedades del inserto de obturación a la finalidad de uso prevista, facilitar su procesamiento o uso y similares.

[0014] Los polímeros típicos en tales compuestos son termoplásticos, ante todo poliolefinas, elastómeros termoplásticos, termoplásticos elásticos y cauchos sintéticos. Los aditivos típicos son plastificantes, aceites, lubricantes, antioxidantes, estabilizadores, pigmentos, rellenos y similares.

[0015] Los insertos de obturación a base de polímeros tienen una permeabilidad diferente a sustancias extrañas según la selección de sus componentes. Tales sustancias extrañas pueden pasar, por ejemplo, entre el inserto de obturación y la boca de recipiente, cuando el inserto de obturación no está en contacto de forma óptima con la boca. También se pueden disolver en el material del inserto de obturación y difundirse en el recipiente. El inserto de obturación debe estar optimizado por ello con vistas a sus propiedades mecánicas (en particular dureza y elasticidad) y sus propiedades químicas (solubilidad de sustancias extrañas).

Para reducir la entrada de sustancias gaseosas o incluso impedirla, ya se conoce usar las propiedades de barrera intrínsecas de determinados polímeros. Los polímeros se diferencian con vistas a su 25 permeabilidad específica para el oxígeno (y otras sustancias como por ejemplo tricloroanisol). En algunos esta permeabilidad es especialmente baja y, en el estado de la técnica, estos se designan con frecuencia como "polímeros de barrera". (En el contexto de esta invención tales polímeros se designan como "polímeros de barrera", que se corresponden con la definición todavía dada a continuación.) Ejemplos de tales polímeros 30 de barrera son materiales como copolímero de isobuteno-isopreno (PIBI), también como caucho de butilo (IIR); copolímero en bloque de estireno-isopreno-butadieno-estireno; polibuteno (PB); poliisobutileno (PIB) y otros, que todavía se denominan a continuación ("buteno" y "butileno" son sinónimos). Para los cierres de recipiente libres de halógenos a base de polímeros de barrera ya se han hecho propuestas en la literatura de patentes, así por ejemplo en los documentos CA 24 36 170; EP 754 743; EP 1 606 101; EP 1 816 086; US 35 2004 0161 560 y WO 2011 094 094. Para adaptar las propiedades mecánicas con idoneidad química dada, tales polímeros se combinan en el compuesto con otras sustancias, que garantizan una dureza y elasticidad apropiadas del compuesto. Los compuestos conocidos satisfacen este objetivo de todas formas en el caso de requerimientos menos problemáticos.

40 **[0017]** Del documento EP 1 409 584 se conocen compuestos que comprenden estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), aceite de PIB y polipropileno. Al contenido de aceite de PIB se le atribuye una contribución al efecto de barrera. No obstante, una serie de ensayos con contenido variable de aceite de PIB muestra que exclusivamente el contenido de PP es responsable del efecto de barrera; el contenido de PIB no tiene una influencia positiva. En conjunto el efecto de barrera de estos compuestos es bajo y se sitúa claramente fuera de los rangos según la invención que se definen más en detalle a continuación.

[0018] También se conoce ya añadirle al material de un inserto de obturación una o varias sustancias, que ligan químicamente el oxígeno que penetra y así lo "arrebatan" - por lo tanto, también se designan como "scavenger". Un ejemplo de ello es el sulfito de sodio, que se incorpora en forma de partículas sólidas con tamaño de partículas apropiado en el inserto de obturación.

[0019] Pero todavía existe la necesidad de insertos de obturación sin materiales que contienen halógenos, que permitan un efecto obturador mejorado precisamente en aplicaciones problemáticas y exigentes, en particular en las aplicaciones explicadas a continuación más en detalle a modo de ejemplo:

Cuando el contenido debe permanecer en el recipiente durante largos periodos de tiempo según lo previsto, es especialmente importante un cierre efectivo. Un ejemplo conocido es el vino (lo mismo es válido para bebidas similares como vino espumoso, prosecco, champán y similares), que se embotella tradicionalmente en botellas de vidrio y permanece en estas hasta el consumo. Entre el embotellado y el consumo pueden pasar años o, especialmente en vinos de alto valor, incluso décadas.

[0020] Las botellas de vino son productos relativamente sencillos y económicos con tolerancias de fabricación considerables, bocas relativamente irregulares y con frecuencia también grietas muy finas en la zona de la boca. Esto hace difícil un cierre efectivo. En el caso del cierre tradicional con corchos naturales introducidos a presión en el cuello de la botella (hechos de la corteza del alcornoque) se resuelven tales problemas en cierta medida, ya que el corcho elástico puede compensar las tolerancias dimensionales

habituales y las carencias en la zona de la boca quedan sin influencia la mayoría de las veces. Por ello el cierre es suficiente la mayoría de las veces durante un cierto periodo de tiempo, sin embargo, no es completamente estanco y el vino "envejece" en la botella bajo el efecto del oxígeno que penetra lentamente en la botella desde el aire. Esto puede ser deseable, pero también se debe realizar de forma controlada luego ya que el vino no alcanza por lo demás la "vida útil" prevista.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

[0021] En el caso de corchos naturales hay no sólo una variación considerable de la calidad individual en las dimensiones, la elasticidad y la porosidad. Los corchos naturales también son propensos a procedimientos degenerativos, como podredumbre del corcho, que pueden conducir a modificaciones de sabor e incluso a fallos mecánicos del cierre durante el almacenamiento, de modo que el vino se deteriora e incluso se vuelve no bebible, y eventualmente se sale.

[0022] Ya hay cierres mejorados, por ejemplo, con revestimiento exterior de corcho natural con materiales de polímero o con corchos de botella fabricados en conjunto de plástico, pero especialmente en el sector de vinos de alto valor no se aceptan con confianza tales cierres por parte del consumidor. Las botellas de vino se pueden proveer en lugar de ello con cierres de vidrio (con tapones de vidrio revestidos exteriormente de plástico), lo que mejora la aceptación en el consumidor, pero es relativamente más caro.

[0023] Los productores de vino usan por ello desde hace mucho tiempo como alternativa a los cierres arriba tratados también tapas roscadas - en el caso más sencillo y especialmente para vinos económicos con corta duración de almacenamiento, las tapas roscadas son de metal o plástico, que también se usan para bebidas envasadas en botellas, como agua, zumos y similares. Para estas aplicaciones la botella de vino debe presentar elementos de rosca en la zona de la boca, para que la tapa roscada se pueda enroscar. A este respecto, a diferencia de los corchos y otros tapones, la función de obturación se desplaza a la zona de la boca de la botella.

[0024] Sin embargo, las botellas de vino con cierre roscado también son productos en masa típicos, con bocas que no son relativamente superiores cualitativamente a las botellas de vino tradicionales. Aquí las bocas también son irregulares y desiguales. Muchas botellas de vino con cierre roscado tienen grietas muy finas en la zona de la boca. Un inserto de obturación convencional (por ejemplo, una tapa roscada de aluminio para agua mineral o zumo) no siempre puede compensarlo incluso durante un almacenamiento corto, de modo que se puede producir un derrame del vino. Aun cuando la cantidad del vino que sale por tales grietas muy finas es pequeña, esto reduce el tiempo de conservación del vino y la aceptación del producto.

[0025] Tales cierres giratorios convencionales son inapropiados en general para vinos de mayor valor con almacenamiento con duración eventual de décadas. Esto no solo debido al peligro de "derrames", sino también y especialmente ya que el inserto de obturación no puede proteger el vino durante períodos de tiempo tan largos de forma efectiva frente a la penetración de oxígeno (y eventualmente otros contaminantes gaseosos). Sin querer estar ligado a una aclaración teórica, se asume que los insertos de obturación conocidos no son suficientemente blandos para obturar también las gritas muy finas. No parece posible optimizar tales compuestos conocidos mediante las medidas conocidas básicamente (adición de polímeros plastificantes u otros plastificantes), sin comprometer a este respecto las otras propiedades requeridas (elasticidad, efecto de barrera, sin menoscabo del sabor, etc.).

[0026] Más recientemente al mercado ha llegado una solución para este problema, que ha traído una cierta mejora. Bajo designaciones como "Saranex" y "Zinn-Saran" están en el mercado cierres de recipiente para botellas de vino con cierre giratorio, que muestran un efecto de barrera claramente mejorado. Los cierres de Saranex tienen un inserto de obturación discoidal con una estructura multicapa de polietileno (PE) espumado y cloruro de polivinilideno ("Saran"). En el caso de Zinn-Saran se suma un revestimiento de lámina metálica. Los discos se punzonan a partir del material coextruido y se insertan en el cierre de recipiente, de modo que el PE espumado se vuelve hacia la boca de la botella. El cloruro de polivinilideno es un polímero de barrera muy efectivo y la estructura de espuma provoca debido a su elasticidad una buena estanqueidad en la zona de contacto entre la boca y el inserto de obturación.

[0027] Una consideración en resumen se encuentra en H. J. Köhler et al., "Untersuchung zum Abdichtungsverhalten von Longcap-Verschlüssen", Der Deutsche Weinbau N° 03/2010.

[0028] Una desventaja esencial de esta solución conocida consiste en que el cloruro de polivinilideno es un polímero que contiene halógenos.

[0029] Además, estos materiales sólo son termoformables de forma limitada. El inserto de obturación es un disco plano "liso", que pese a la adaptación (limitada) a la boca, donde actúa la estructura espumosa, no siempre puede obturar completamente la boca. En las botellas no óptimas, especialmente en aquellas con grietas muy finas en la zona de la boca de la botella, se producen derrames, es decir, el vino sale a través de las grietas - especialmente durante el almacenamiento habitual de las botellas. El procedimiento de

fabricación no permite contrarrestarlo mediante un perfilado del inserto de obturación.

[0030] La necesidad de punzonar los discos de obturación y luego insertarlos en el cierre de recipiente conduce además a gastos adicionales en comparación a los insertos de obturación que se generan mediante in-shell molding y eleva el riesgo de que se deterioren los discos prefabricados durante la inserción. Cuando el ajuste del disco de obturación en el cierre de recipiente no es perfecto, sufre la estanqueidad y se producen derrames de forma multiplicada. La resistencia a la presión del inserto de obturación está limitada.

[0031] Además, se pueden producir menoscabos de sabor que se desencadenan por el material del inserto de obturación.

[0032] Además, estos sistemas de obturación son relativamente caros.

[0033] Luego existe una necesidad de mejoras adicionales especialmente para las aplicaciones arriba discutidas en el caso de vino y similares.

[0034] Un problema emparentado, que se puede resolver igualmente mediante la invención, se produce en los cierres de recipiente retirables por palanca, en particular en los tapones corona.

20 **[0035]** Aquí los recipientes habituales también son típicamente botellas de cerveza y botellas para refrescos que contienen gas y agua mineral, productos en masa con calidad fluctuante de la zona de la boca con vistas a irregularidades, grietas muy finas y similares.

[0036] Las bebidas como cerveza, refrescos y agua mineral son sensibles a las modificaciones de sabor, que se provocan eventualmente por la oxidación tras la entrada de oxígeno y/o por la penetración de sustancias que modifican el sabor, como tricloroanisol.

[0037] No obstante, los tiempos de almacenamiento son la mayoría de las veces cortos. En el estado de la técnica hay insertos de obturación, que garantizan una obturación suficiente en los tapones corona convencionales.

[0038] Nuevamente se produce un problema por la necesidad de los fabricantes de pasar a chapas más delgadas y por consiguiente más débiles mecánicamente para tales tapones corona. Mientras que los tapones corona convencionales en Europa presentan un espesor de chapa de 0,23 mm, gustaría trabajar con espesores de chapa de 0,20 mm y por debajo, hasta 0,17 mm a fin de ahorrar material.

[0039] No obstante, un cuerpo de tapón corona de chapa más delgada no puede prensar de forma fiable el inserto de obturación aquí colocado con la misma fuerza contra la boca de recipiente que un cuerpo convencional de chapa más gruesa. El inserto de obturación debe garantizar la obturación, principalmente por una relación optimizada de dureza y elasticidad, también en tales situaciones. Para ello se tiene que ajustar más suavemente, pero no debe perder su elasticidad.

[0040] Aquí también existe así una necesidad de cierres de recipiente mejorados. Para esta aplicación, sin embargo, el inserto de obturación no debe ser totalmente blando como en el caso del uso descrito arriba en cierres de botella de vino.

[0041] La invención se plantea el objetivo de crear cierres mejorados, que no se puedan usar sólo en general, sino también para las aplicaciones especialmente exigentes, aquí discutidas.

50 **[0042]** Ante estos antecedentes un objetivo importante de la invención es proponer cierres de recipiente mejorados sin materiales que contengan halógenos con un inserto de obturación, que se pueden realizar tanto como cierres giratorios como también cierres retirables por palanca y más sencillamente, para que se puedan fabricar de forma más económica. Otro objetivo importante de la invención es crear tales cierres de recipiente con una estanqueidad mejorada, en particular frente a derrames, también en recipientes fabricados en masa, como botellas de vino, botellas de cerveza y similares.

[0043] A este respecto se debe conservar el buen efecto de barrera del inserto de obturación conocido.

60 **[0044]** A los objetivos de la invención pertenece crear cierres de recipiente con un inserto de obturación, que se puede generar mediante in-shell molding.

[0045] El inserto de obturación se tiene que poder configurar muy blando, a fin de poder obturar de forma fiable la botella también en el caso de grietas muy finas y carencias de la boca similares.

[0046] Debe ser posible proveer el inserto de obturación con un perfilado y el material del inserto de

5

65

15

30

35

40

obturación debe ser termoformable.

5

20

30

35

40

45

50

55

60

65

[0047] El cierre de recipiente también debe permanecer neutro en sabor y garantizar la estanqueidad requerida durante largos períodos de tiempo de aplicación que comprenden varios años y eventualmente décadas, también en contacto con líquidos alcohólicos, como por ejemplo vino.

[0048] Otros objetivos y ventajas de la invención se deducen de la descripción siguiente abajo, inclusive de los ejemplos de realización.

10 **[0049]** La invención consigue esto y otros objetivos con las combinaciones de características de las reivindicaciones independientes.

[0050] Configuraciones ventajosas están definidas en las reivindicaciones dependientes.

[0051] En la descripción detallada ahora subsiguiente de la invención se tratan en primer lugar las definiciones y características que tienen una importancia general para la invención y sus configuraciones opcionales independientemente de ejemplos de realización individuales. Las definiciones ya dadas más arriba se deben tener en cuenta y no están en contradicción con las realizaciones siguientes. Siempre y cuando en la descripción no se especifique lo contrario, los términos técnicos tienen su significado habitual.

[0052] Luego se ilustra la invención mediante ejemplos de realización individuales.

[0053] Definiciones y métodos de medición:

El cierre de recipiente se compone de un cuerpo de metal y/o plástico y un inserto de obturación dispuesto en él. El cierre de recipiente puede ser un cierre giratorio (con elementos de rosca, inclusive levas y similares) o un cierre retirable (sin giro del cierre de recipiente), retirable por palanca la mayoría de las veces (cierre "pryoff"), inclusive tapones corona, tapas a presión y similares. Un tapón no es un cierre de recipiente en este sentido.

[0054] Un inserto de obturación en el sentido de la invención es una pieza moldeada en principio discoidal o anular (provista eventualmente de un perfilado), que está hecha en conjunto de un compuesto de polímero homogéneo, o al menos comprende dos materiales distintos, respectivamente homogéneos, de los que al menos uno es un compuesto de polímero homogéneo.

[0055] Bajo "in-shell molding" se entienden no sólo los procedimientos conocidos donde un compuesto de polímero, que se hace fluido térmicamente, se introduce en el cuerpo de cierre y allí se punzona formando un inserto de obturación discoidal (procedimiento SACMI o Zapata), sino también aquellos procedimientos donde un compuesto de polímero se introduce mediante inyección, eventualmente sólo en la zona de borde de la superficie de obturación, y se conforma formando un inserto de obturación anular.

[0056] Los compuestos de polímero en el sentido de la invención son mezclas de uno o (la mayoría de las veces) varios polímeros con aditivos (p. ej. plastificantes, agentes anti-apelmazamiento, lubricantes, antioxidantes, agentes estabilizadores, rellenos, pigmentos, ...) que adaptan las propiedades del compuesto a la finalidad de uso prevista, facilitan su procesamiento o utilización y similares.

[0057] Un polímero termoplástico es un polímero fabricado industrialmente con propiedades elásticas, las cuales se basan en la estructura molecular. Polímeros termoplásticos típicos son copolímeros (en bloque) de estireno y butadieno, también con aditivos de otros monómeros (etileno, isopreno, ...).

[0058] Un polímero de barrera es en el sentido de la invención un polímero, que en la forma pura opone una resistencia ("resistencia intrínseca") al paso del oxígeno, al que en el caso de polímeros con una dureza Shore D de como máximo 40 le corresponde una permeabilidad al oxígeno de como máximo 1000 cm³·100 μm/m²·d·bar, o sin limitación de la dureza Shore D (en particular con Shore D por encima de 40) le corresponde una permeabilidad al oxígeno de como máximo 10 cm³·100 μm/m²·d·bar. Esta permeabilidad al oxígeno se determina apoyándose en la norma DIN 53380-3 con concentración de oxígeno del 100 %, humedad relativa del aire del 100 % y presión atmosférica, pero con temperatura medida de 26 °C y referido a un espesor de capa de la pieza de ensayo de polímero de 100 μm (es decir se calcula eventualmente). Los polímeros de barrera típicos en el contexto de esta invención son elastómeros termoplásticos.

[0059] La medición de oxígeno se realiza con un OX-Tran 2/60 de Mocon.

[0060] Para la medición de la permeabilidad al oxígeno se prensa una placa con grosor de 150 x 150 x 0,7 mm y se cortan probetas correspondientes (10 cm²). La probeta se acondiciona. La probeta se introduce entre las dos piezas de la cámara de permeabilización y se sujeta de forma estanca a gases. Para la obturación de la probeta con la otra cámara de permeabilización se usa una grasa de vacío. En el un lado de

la probeta, con un caudal determinado fluye gas de formación durante la medición, en el otro lado de la cámara de medición se conduce el oxígeno. El oxígeno migra a través de la lámina al gas portador (gas de formación). El gas de formación se transporta a un sensor, que determina la concentración en oxígeno en el gas de formación. Antes de cada medición se preacondiciona 1 h. Tras un tiempo determinado con presión de 1 bar y temperatura ambiente, la concentración de oxígeno alcanza una meseta constante, con lo cual se puede determinar la permeabilidad.

[0061] Los datos de porcentaje en esta descripción son porcentajes en peso referido al peso total, siempre y cuando se refieren a fracciones de componentes en un producto de varios componentes.

[0062] La tasa de transmisión de oxígeno ("oxygen transmission rate", OTR) es una medida para la permeabilidad al oxígeno de un material (sustancia pura o mezcla de sustancias). Se determina apoyándose en la norma DIN 53380-3, según se indica anteriormente. La OTR se especifica en unidades de cm³·100μm/m²·d·bar. En el procedimiento de medición mencionado anteriormente, la exactitud de la determinación se sitúa en aproximadamente 4 cm³·100 μm·m²·d·bar.

[0063] El índice de fluidez en caliente ("melt flow rate", MFR) indica la fluidez de una sustancia o mezcla de sustancias a 190 °C y carga de peso de 5 kg. Se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min.

[0064] La dureza Shore D indica la dureza de una sustancia o mezcla de sustancias. Se determina apoyándose en la norma ASTM 2240 en placas de prensado de al menos 6 mm de espesor. El tiempo de medición es de 5 s, después de que las probetas correspondientes se han fabricado a 180 °C en el procedimiento de "compression moulding".

[0065] La dureza Shore A se determina de forma análoga a la dureza Shore D apoyándose en la norma ASTM D 2240. Aguí el tiempo de medición también es de 5 s.

[0066] La deformación remanente por presión ("compression set", DVR) es una medida para el comportamiento de recuperación (deformación permanente) de una sustancia o mezcla de sustancias. Las probetas se fabrican en el procedimiento de moldeo por inyección con temperaturas entre 170 - 230 °C. Las probetas tienen un diámetro de 25 mm y un grosor de 6 mm. Las tolerancias dimensionales se corresponden con la norma ISO 815-1. Las probetas en cuestión se acondicionan. En el caso de la DVR, con una temperatura indicada respectivamente se somete a la probeta respectiva a una compresión del 25 % durante 22 h. Tras una duración de solicitación de 22 h se destensa la probeta y tras 30 min se mide de nuevo el grosor de la probeta o se determina la deformación permanente. Se mide apoyándose en la norma ISO 815-1 con la temperatura indicada respectivamente tras una solicitación por encima de 22 horas y se especifica en porcentajes de la compresión permanente, referido a la pieza de ensayo antes de la compresión.

40 **[0067]** Una DVR de 25 % se corresponde así con un "recalcado" permanente de la pieza de ensayo en un cuarto de la altura original (grosor).

[0068] Un compuesto se puede procesar en el sentido de la invención cuando se procesa de manera convencional a aquel para la fabricación de cierres de recipiente con insertos de obturación a base de polímeros.

[0069] Las dimensiones estándares de tapas roscadas sencillas son 28 mm de diámetro exterior (o anchura) con 15 mm de altura exterior (es decir, longitud). Las de "longcaps", según están previstas especialmente según la invención para botellas de vino y similares, son 30 mm de diámetro exterior (es decir, anchura) con 60 mm de altura exterior (es decir, longitud).

[0070] Un material según la invención se puede pasteurizar cuando en una pasteurización industrial con 62 °C a 85 °C permite un cierre estanco a gases y no pierde sus propiedades de uso para la aplicación prevista.

Descripción detallada de la invención:

5

10

15

20

25

30

35

45

50

55

60

65

[0071] Según la invención un cierre de recipiente de metal o plástico para un recipiente para la recepción de bebidas o alimentos, que presenta una boca a cerrar con el cierre de recipiente, está provisto con un inserto de obturación que está dispuesto en el cierre de recipiente, de modo que cierra la boca de forma estanca cuando el cierre de recipiente está colocado en el recipiente.

[0072] El inserto de obturación comprende en una primera forma de realización preferida un compuesto de polímero, que contiene al menos dos polímeros de barrera distintos, pero no polímeros que contienen halógenos. Tales insertos de obturación se pueden usar de forma variada, especialmente allí donde hasta ahora el inserto de obturación solo contiene un polímero de barrera. Gracias a la interacción de

varios polímeros de barrera muestran una ajustabilidad mejorada de la dureza y elasticidad del inserto de obturación, con función de barrera mejorada en general.

[0073] Para procedimientos de "in-shell molding" se prefiere que el inserto de obturación comprenda los al menos dos polímeros de barrera distintos en mezcla entre sí.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

[0074] En particular para el "out-shell molding", según se discute posteriormente mediante la figura 1, se puede prever en lugar de ello que el inserto de obturación presente al menos dos polímeros de barrera distintos, que no están mezclados esencialmente entre sí (y aparecen p. ej. en distintas capas de una estructura multicapa).

[0075] En general los polímeros de barrera usados según la invención están seleccionados del grupo que comprende caucho de butilo (IIR); poliisobutileno (PIB); copolímeros en bloque de estireno, en particular estireno-isobutileno-estireno (SIBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-vinilisopreno-estireno y estireno-vinilisopreno-(co-)isopreno-estireno hidratado; poliamida (PA); copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH); y elastómeros termoplásticos (TPE-V), en particular alilo-estireno con un contenido de isobuteno de >50 % en el componente de caucho, donde preferentemente el contenido total de polímeros a base de isobutileno en el inserto de obturación no sobrepasa el 60 % en peso, más preferiblemente el 55 % en peso y de forma especialmente preferida el 50 % en peso, a fin de mantener en límites practicables la adhesividad de los compuestos de polímero.

[0076] El inserto de obturación contiene al menos (otro) polímero adicional, que no es un polímero de barrera y sirve para el ajuste de la dureza y elasticidad del inserto de obturación, pero eventualmente también puede contribuir al efecto de barrera del inserto de obturación. Este (otro) polímero adicional es la mayoría de las veces una poliolefina, en particular un polietileno y/o un copolímero de polietileno, preferentemente PE-HD, PE-LD, (C4, C6 o C8) y/o VLDPE, MD-LDPE, EVA, EEA, EMA, EAA, EBA, polipropileno y/o copolímero de propileno.

[0077] El inserto de obturación puede comprender en lugar de ello o adicionalmente un TPE, en particular SBS, SEBS, SIBS, SIS, SEP, SEPS, SEEPS.

[0078] En formas de realización preferidas a este respecto, el inserto de obturación contiene una mezcla de caucho de butilo (IIR) y estireno-isobutileno-estireno (SIBS). El caucho de butilo tiene propiedades de barrera especialmente buenas y es blando ventajosamente, pero no muy elástico (DVR) y tiende a la fluencia en frío (retardación). El SIBS tiene una permeabilidad al oxígeno algo más elevada y es más duro, pero para ello más elástico y además tiende menos a la fluencia en frío.

[0079] Una combinación de caucho de butilo y SIBS es superior a los componentes individuales, lo que afecta a la blandura y elasticidad (y por consiguiente al efecto obturador). La funcionalidad de obturación se puede mejorar todavía más cuando adicionalmente está contenida al menos una poliolefina (véase arriba). De este modo se reduce la tendencia a la fluencia y se mejora la procesabilidad.

[0080] En formas de realización especialmente preferidas, el inserto de obturación contiene hasta el 25 % en peso de caucho de butilo, hasta el 65 % en peso de SIBS y preferentemente hasta el 60 % en peso, más preferiblemente hasta el 55 % en peso y de forma especialmente preferida hasta el 50 % en peso de PE-HD, PE-LD y/o PE-LLD.

[0081] Preferentemente el componente de polímero, que forma el inserto de obturación, contiene al menos un aditivo, como por ejemplo un plastificante, por ejemplo aceite de polibuteno, o aceite blanco; un agente reductor de adhesividad ("anti-blocking agent") y/o un lubricante, donde el contenido de plastificante es preferentemente menos del 70 % en peso, más preferiblemente menos del 60 % en peso, todavía más preferiblemente menos del 50 % en peso, de forma especialmente preferida menos del 40 % en peso, especialmente menos del 30 % en peso, más especialmente menos del 20 % en peso, todavía especialmente menos del 10 % en peso, todavía más preferiblemente menos del 5 % en peso, todavía más preferiblemente menos del 1 % en peso o el inserto de obturación está libre de plastificantes.

[0082] La poliolefina contenida en el compuesto de polímero presenta en general un índice de fluidez en caliente (melt flow rate, MFR) con carga de 5 kg y 190 °C por encima de 15 g/10 min, preferentemente al menos 20 g/10 min.

[0083] En general es ventajoso cuando el inserto de obturación tiene una dureza Shore D de menos de 50, preferentemente menos de 40 y de forma especialmente preferida menos de 30, donde con frecuencia la dureza Shore D se sitúa entre 15 y 40, preferentemente entre 25 y 40.

65 **[0084]** A este respecto, la dureza Shore A del inserto de obturación se sitúa preferentemente entre 55 y 100.

[0085] En general el inserto de obturación debe mostrar una OTR por debajo de 940 cm³·100 μm/m²·d·bar, en particular por debajo de 850 cm³·100 μm/m²·d·bar, más preferiblemente por debajo de 800 cm³·100 μm/m²·d·bar, más especialmente por debajo de 770 cm³·100 μm/m²·d·bar, todavía más especialmente por debajo de 700 cm³·100 μm/m²·d·bar, donde (en particular para aplicaciones en cierres de vino) es preferible una OTR por debajo de 670 cm³·100 μm/m²·d·bar, más especialmente por debajo de 630 cm³·100 μm/m²·d·bar, preferiblemente por debajo de 600 cm³·100 μm/m²·d·bar y de forma especialmente preferida por debajo de 560 cm³·100 μm/m²·d·bar.

10 **[0086]** Los insertos de obturación según la invención presentan preferentemente un índice de fluidez en caliente (5 kg, 190 °C) de al menos 5, preferentemente al menos 10 y de forma especialmente preferida al menos 15 g/10 min. Son especialmente preferibles índices de fluidez en caliente de al menos 20 g/10 min.

15

20

25

30

55

60

65

[0087] Para alcanzar la elasticidad deseada, el inserto de obturación debe tener preferiblemente una deformación remanente por presión (DVR) con 25 % de compresión, 23 °C y 22 h de almacenamiento entre 20 % y 70 %, en particular entre 40 % y 65 %, una DVR con 25 % de compresión, 40 °C y 22 h de almacenamiento entre 45 % y 70 %, y una DVR con 25 % de compresión, 70 °C y 22 h de almacenamiento entre 50 % y 80 %, lo que se puede conseguir mediante la composición cualitativa y cuantitativa del compuesto de polímero.

[0088] En formas de realización especialmente ventajosas, el inserto de obturación contiene caucho de butilo, SIBS y al menos una poliolefina, preferentemente en los rangos de contenido arriba mencionados y muestra una permeabilidad al oxígeno por debajo de 700 cm³.100 μ m/m²·d·bar con una DVR (25 % de compresión, 23 °C, 22 h de almacenamiento) entre 40 % y 65 % y un índice de fluidez en caliente (5 kg / 190 °C) de más de 1 g/10 min, en particular más de 10 g/10min.

[0089] El cierre de recipiente puede ser básicamente un cierre giratorio o "pry-off". No obstante, preferentemente es una tapa roscada, en particular una tapa roscada de aluminio con un diámetro de 28 mm, 30 mm o 38 mm, en particular 28 x 15 mm o 30 x 60 mm ("longcap"), o un tapón corona, en particular con un grosor de chapa de menos de 0,21 mm.

[0090] El cierre de recipiente se puede pasteurizar preferentemente junto con su inserto de obturación, en particular con temperaturas en el rango de 62 °C a 70 °C.

[0091] El inserto de obturación está configurado preferentemente como anillo o disco y tiene un labio de obturación circunferencial, que sobresale en el estado colocado del cierre de recipiente en la dirección hacia la boca de recipiente. La figura 2 muestra esquemáticamente en sección transversal varias variantes de esta forma de realización preferida, donde un inserto de obturación en principio discoidal (3, 5, 7) presenta uno o dos labios obturadores circunferenciales (4, 6, 8, 9), que se conforman preferentemente durante el "inshell molding" del inserto de obturación. A este respecto se puede prever un labio de obturación individual, que está dispuesto radialmente, de modo que engrana en el lado interior en (4) o en el lado exterior (6) sobre la boca de recipiente (no mostrada). Pero también se pueden disponer dos labios de obturación (8, 9), de modo que envuelven en el lado interior y exterior conjuntamente la boca de recipiente.

[0092] En otras formas de realización preferidas, el inserto de obturación está configurado por dos elementos diferentes, de los que el uno es un primer elemento anular o (preferentemente) discoidal, que está conectado preferentemente con el material metálico o plástico del cuerpo de cierre, y el otro es un segundo elemento (preferentemente) anular o discoidal, que está dispuesto sobre el primer elemento al menos en la zona donde el cierre de recipiente colocado contacta con la boca de recipiente. La figura 1 muestra una forma de realización especialmente preferible, donde el primer elemento (1) es discoidal y el segundo elemento (2) es anular.

[0093] Ambos elementos pueden estar configurados por el mismo compuesto de polímero, p. ej. cuando ofrece ventajas para fabricar el inserto de obturación mediante "out-shell molding", por ejemplo, ya que se quiere disponer todavía una lámina metálica o similares entre los elementos.

[0094] En lugar de ello puede ser ventajoso que el primer y el segundo elemento se compongan de materiales diferentes, donde el material del segundo elemento comprende al menos un polímero de barrera, preferentemente al menos dos polímeros de barrera.

[0095] En otra forma de realización preferida (figura 1), el inserto de obturación está configurado de dos materiales diferentes, de los que el primer material (1a) forma un elemento discoidal, que se sitúa de tipo sándwich entre las capas del segundo material (2a), donde el segundo material es un compuesto con al menos un polímero de barrera y una dureza Shore D de menos de 40 y el primer material es un compuesto o un polímero puro con una dureza mayor de Shore D 40. Cuando el segundo material proporciona la blandura necesaria, el primer material puede comprender ventajosamente igualmente un polímero de barrera,

preferentemente seleccionado de copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) y poliamida (PA) (eventualmente modificada) u otros materiales duros con efecto de barrera elevado.

[0096] El inserto de obturación puede contener un componente que liga el oxígeno ("scavenger"), en particular sulfito de sodio. Para la mejora del efecto de barrera puede estar provisto, en particular revestido, con una lámina metálica, en particular cuando se fabrica en el procedimiento "out-shell molding".

[0097] Para la mejora adicional de la obturación, el inserto de obturación puede comprender (en la zona que toca la boca de recipiente) un compuesto de polímero espumado.

[0098] Los compuestos de polímero según la invención comprenden preferentemente al menos dos polímeros de barrera, que se diferencian al menos en un parámetro físico (por ejemplo, la dureza Shore). Esto se consigue en general preferentemente porque los polímeros de barrera pertenecen a distintas clases de sustancia. El término "clases de sustancia" se debe entender aquí, como habitualmente en plásticos, en que a clases de sustancia "distintas" pertenecen polímeros que se diferencian mediante grupos funcionales o una estructura base diferente. Por ello, p. ej. el caucho de butilo y SIBS pertenecen a distintas clases de sustancia. Aunque se diferencian en varios parámetros físicos, luego PE-HD y PE-LD no pertenecen a distintas clases de sustancia.

[0099] Los compuestos de polímero preferidos contienen al menos uno, preferentemente al menos dos polímeros de barrera, que son elastómeros termoplásticos.

[0100] Los polímeros de barrera preferidos son a este respecto p. ej. caucho de butilo (HR); poliisobuteno (PIB); copolímeros en bloque de estireno, en particular estireno-isobutileno-estireno (SIBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-vinilisopreno-estireno y estireno-vinilisopreno-(co-)isopreno-estireno hidratado; poliamida (PA); copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH); y vulcanizado termoplásticos TPE-V, en particular aquel con un contenido de isobuteno de >50 % en el componente de caucho, donde preferentemente el contenido total de polímeros a base de isobuteno en el inserto de obturación no sobrepasa el 60 % en peso, más preferiblemente el 55 % en peso y de forma especialmente preferida el 50 % en peso.

[0101] Preferentemente la permeabilidad al oxígeno de un polímero de barrera según la invención se sitúa en como máximo 900 cm³·100 μm/m²·d·bar, más preferiblemente en como máximo 800 cm³·100 μm/m²·d·bar, más especialmente preferiblemente en como máximo 700 cm³·100 μm/m²·d·bar y todavía más preferiblemente en como máximo 600 cm³·100 μm/m²·d·bar, cuando la dureza Shore D del polímero de barrera no es mayor de 40 o preferentemente en como máximo 8 cm³·100 μm/m²·d·bar, todavía más preferiblemente en como máximo 6 cm³·100 μm/m²·d·bar.

[0102] En el contexto de esta invención tiene una importancia especial el uso de un cierre de recipiente del tipo descrito anteriormente para el cierre de una botella de vino, vino espumoso o champán.

[0103] A este respecto se usa un material polimérico, que comprende al menos un polímero de barrera, como inserto de obturación en un cierre, en particular una tapa de cierre y especialmente una tapa roscada de aluminio, preferentemente con las dimensiones de 30x60 mm ("longcap"), para una botella de vino, vino espumoso o champán. Los cierres similares se pueden usar ventajosamente para bebidas espirituosas (contenido de alcohol por encima del 18 % en volumen, en particular por encima del 24 % en volumen).

[0104] En otro uso preferido de los cierres de recipiente aquí descritos están configurados como tapones corona con un grosor de chapa de menos de 0,21 mm, preferentemente de menos de 0,20 mm y de forma especialmente preferida de menos de 0,18 mm.

Ejemplos de realización:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

En una serie de ensayos (series 1 a 12) se han fabricado diferentes componentes y se han verificado respecto a su idoneidad como inserto de obturación. Para ello los compuestos se han fabricado de manera habitual mediante mezcla bajo calentamiento en extrusoras y luego se han conformado formando piezas de ensayo, que se correspondieron con los reglamentos del método de medición a aplicar respectivamente (véase arriba bajo "definiciones y métodos de medición"). Los resultados están representados en la tabla 1.

					Tabla 1								
	Serie 0	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 5	Serie 6	Serie 7	Serie 8	Serie 9	Serie 10	Serie 11	Serie 12
Caucho de butilo	24,46	19,7		19,7			19,7	19,7		2,6	9,7	10	10
SIBS		50	35	40	09	37,5	40	30	50	36	35	30	30
PE-HD MFR 2	24,2												
PE-HD MFR 30	49,85	29,5	49,2	29,5	29,2	51,7	39,5	49,5	39,2	44,5	44,5	30,6	30,6
PE-LD MFR 20				10	10				10	10		28,6	
PE-LLD MFR 20											10		28,6
SEBS EH 504			10		10	10							
Aceite de polibuteno			5										
Talco	0,74												
Dióxido de titanio	0,25	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Irganox 1010	90'0	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Irgafos 168	0,2	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Eurocamida	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Shore A	68	68	-	80	83	94	86	94	92	94	95	92	96
Shore D	50	16	-	25	26	36	25	34	35	36	36	37	38
MFR [190 C/5kg]	17,1	4,8	î	8,2	7,8	19,4	9,2	16,0	15,2	18,7	17,7	18,7	20,0
OTR 25 C, 100 % RH [cm³*100μm/m²d]	475	879	1	099	764	658	604	541	621	533	553	622	589
Deformación remanente por presión a 23 °C	1	-	_	50	1	1	-	57	37	-	-	1	
Resto de deformación por presión a 40 °C	1	-	-	69	1	-	-	09	25	-	1	1	-
Resto de deformación por presión a 70 °C	-	1	-	67	1	ı	_	62	65	-	1	1	1
Procesabilidad	Si	Si	No	Si	Si	Si							
Adhesividad	No	Alta	-	Media	No	٥N	Baja	No	No	No	No	No	No

- **[0106]** En algunos de estos componentes (series 0, 2, 4, 5 y 8), el inserto de obturación sólo comprende un polímero de barrera, en los otros compuestos (series 1, 3, 6, 7, 9 a 12), el inserto de obturación comprende dos polímeros de barrera.
- 5 **[0107]** Como polímeros de barrera se han usado caucho de butilo (X Butyl RB 101-3) y SIBS (Sibstar 102T FD).
- [0108] Como componentes de poliolefina se han usado dos PE-HD's distintos (MFR = 2 o 30, densidad 0,954 g/cm³), PE- LD (MFR = 20, densidad 0,924 g/cm³) y PE-LLD (MFR = 20, densidad 0,924 g/cm³).
 - [0109] Para la reducción de la adhesividad se ha usado talco (Luzenac) en la serie 0.
 - [0110] Como estabilizadores o antioxidantes sirvieron Irganox 1010 e Irgafos 168.
 - [0111] Finawax E es una euracamida, un lubricante.

15

25

30

- **[0112]** Los ensayos permiten de forma generalizada las siguientes conclusiones, que son relevantes para todos los compuestos de polímero según la invención, y los insertos de obturación elaborados a partir de estos:
 - La serie 0 es un compuesto con caucho de butilo como único compuesto de barrera. La permeabilidad al oxígeno es baja, pero la dureza Shore D es demasiado elevada para las aplicaciones en cierres de botellas de vino. Pero tales compuestos con sólo un compuesto de barrera se pueden usar, por ejemplo, en tapones corona con grosor de chapa reducido.
 - [0113] La serie 1 tiene un contenido total de caucho de butilo y SIBS de casi el 70 % en peso y es claramente más blando que la serie 0. Sin embargo, el compuesto es muy pegajoso y el granulado tiende al apelmazamiento. Las otras series con contenido total más bajo de polímeros a base de isobutileno (véase la serie 4 con 60 % en peso de SIBS) eran menos pegajosas. Por debajo del contenido total de 50 % en peso en polímeros a base de isobuteno ya no se mostró una tendencia al apelmazamiento.
 - [0114] La serie 2 tiene un contenido relativamente pequeño de SIBS como único polímero de barrera y contiene SEBS junto con aceite de polibuteno. Esta pieza adicional no se pudo procesar. Si se compara con la serie 5 concebida de forma similar, que se pudo procesar, el componente de aceite debe ser para ello la base.
- [0115] La serie 3 tiene con aproximadamente el 60 % en peso un contenido total muy elevado de polímeros de barrera a base de isobuteno en comparación a la serie 0 una dureza muy baja con propiedades de barrera buenas, cuando tampoco óptimas. La pieza adicional se pudo procesar, pero el producto es todavía medianamente pegajoso.
- [0116] La serie 4 tiene igualmente aproximadamente el 60 % en peso de polímero para barrera, pero sólo un (SIBS). El componente es más duro que la serie 3, la permeabilidad al oxígeno es más elevada. La combinación de dos polímeros de barrera (serie 3) produce una permeabilidad al oxígeno más baja.
- [0117] La serie 5 contiene un contenido relativamente bajo de SIBS como único polímero de barrera. La pieza adicional no contiene un aceite plastificante y se pudo procesar; el producto no es pegajoso. El compuesto de polímero es más duro y se destaca por una barrera al oxígeno más elevada que la serie 4. Esto está fundamentado en la fracción de PE-HD más elevada. Pese al contenido de SIBS más bajo, el efecto de barrera es mejor que en la serie 4.
- [0118] La serie 6 se corresponde en el contenido de polímeros de barrera de serie 3, en el caso de componente de poliolefina ligeramente modificado. Gracias al uso de una fracción más elevada de PE-HD aumenta la dureza del compuesto de polímero. La permeabilidad al oxígeno sólo se modifica ligeramente. En cierta medida se pueden ajustar la dureza y el efecto de barrera, es decir, por el contenido de poliolefina.
- [0119] La serie 7 es similar a la serie 3 y serie 6, en el caso de contenido de SIBS algo más bajo y contenido elevado de PE-HD. Con fracción de PE-HD creciente y contenido de SIBS decreciente aumenta la dureza de los componentes de polímero, la permeabilidad al oxígeno por el contrario disminuye ligeramente. La serie 7 da una idea con vistas al comportamiento de recuperación mediante los datos de la DVR. Este compuesto representa un tipo especialmente preferido de insertos de obturación, especialmente para el uso en cierres de botellas de vino ("longcaps").
- 65 **[0120]** La serie 8 sólo contiene SIBS como polímero de barrera y se puede comparar con la serie 4. El compuesto contiene menos SIBS, pero más PE-HD y por lo tanto es más duro. La permeabilidad al oxígeno

es ligeramente más baja. La función de barrera es claramente mejor pese al contenido reducido del polímero de barrera.

[0121] La serie 9 se puede comparar con la serie 8 con vistas a la dureza y la permeabilidad al oxígeno. El contenido total de polímeros de barrera es más bajo, el contenido de poliolefina es más elevado. En el caso de dureza comparable es excelente el efecto de barrera. Esto también es un compuesto que se puede usar de forma especialmente buena para insertos de obturación, que resuelven los objetivos de la invención.

5

20

- 10 **[0122]** La serie 10 se diferencia de la serie 9 debido a la sustitución de PE-LD por PE-LLD. La función de barrera es algo más pequeña con dureza comparable, pero siempre todavía buena.
- [0123] La serie 11 tiene una composición similar con vistas a los polímeros de barrera que la serie 9 y serie 10, pero posee una fracción elevada de PE-LD. Debido a la menos cristalinidad del PE-LD respecto al PE-HD se eleva la permeabilidad al oxígeno. Esto disminuiría los costes de material, pero a costa de una dureza todavía más elevada y un efecto de barrera claramente más baja. Se observó que un compuesto como serie 11 también se puede usar como inserto de obturación para "longcaps". Según la invención, los límites para la dureza y función de barrera se sitúan preferentemente en Shore D = como máximo 50 y OTR = como máximo 940 m³·100 μm/m²·d·bar.
 - **[0124]** La serie 12 es similar a la serie 11, donde el PE-LD se sustituye por PE-LLD. Ambos son comparables con vistas a la dureza y la permeabilidad al oxígeno.
- [0125] En general se muestra la superioridad de los compuestos con al menos dos polímeros de barrera en comparación con aquellos que comprenden sólo un polímero de barrera (del mismo tipo). También se muestra que las propiedades del inserto de obturación generado por el compuesto se pueden adaptar y mejorar por aditamento de otros polímeros, en particular de poliolefinas. La comparación con las series 0 y 2 muestra que, no obstante, no se depende solo de un contenido elevado de poliolefinas. Los compuestos como series 0, 4, 5 y 8 con sólo un polímero de barrera se pueden usar en todo momento como insertos de obturación para tapones corona con grosor de chapa reducido.
 - **[0126]** Los conocimientos aquí representados, obtenidos en piezas de ensayo de compuestos homogéneos se pueden aplicar a los insertos de obturación, que no están conformados a partir de un compuesto de polímero homogéneo, sino p. ej. según se describe arriba, tienen una estructura multicapa, según se muestra a modo de ejemplo en la fig. 1.

REIVINDICACIONES

	1.	Cierre de recipiente de metal o plástico para un recipiente para la recepción de bebidas o alimentos,
		que presenta una boca a cerrar con el cierre de recipiente, con un inserto de obturación que está
5		dispuesto en el cierre de recipiente, de modo que cierra la boca de forma estanca cuando el cierre
		de recipiente está colocado en el recipiente,

10

15

20

50

donde el cierre de recipiente, inclusive el inserto de obturación, no contiene materiales que contienen halógenos, y el inserto de obturación comprende al menos dos polímeros distintos, de los que al menos uno es un polímero de barrera con una dureza Shore D de como máximo 40 y una permeabilidad al oxígeno de como máximo 1000 cm³·100 µm/m²·d·bar, o

sin limitación de la dureza Shore D, con una permeabilidad al oxígeno de como máximo 10 cm 3 ·100 µm/m 2 ·d·bar, donde la permeabilidad al oxígeno se determina apoyándose en la norma DIN 53380-3, con concentración de oxígeno del 100 %, humedad relativa del aire del 100 %, presión atmosférica y temperatura de medida de 26 °C y está referido a un espesor de capa de 100 µm,

caracterizado porque el inserto de obturación comprende al menos dos polímeros de barrera distintos.

- 2. Cierre de recipiente según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el inserto de obturación comprende al menos dos polímeros de barrera distintos en mezcla entre sí.
- 3. Cierre de recipiente según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el inserto de obturación presenta al menos dos polímeros de barrera distintos que están esencialmente no mezclados entre sí.
- Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los polímeros de barrera están seleccionados del grupo que comprende caucho de butilo (IIR); poliisobutileno (PIB); copolímeros en bloque de estireno, en particular estireno-isobutileno-estireno (SIBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-vinilisopreno-estireno y estireno-vinilisopreno-(co)isopreno-estireno hidrogenado; poliamida (PA); copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH); y vulcanizados termoplásticos (TPE-V), en particular aquellos con un contenido de isobuteno de >50 % en el componente de caucho,
 - donde preferentemente el contenido total de polímeros a base de isobutileno en el inserto de obturación no sobrepasa el 60 % en peso, más preferiblemente el 55 % en peso y de forma especialmente preferida el 50 % en peso.
- 40 5. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el inserto de obturación comprende dos polímeros de barrera distintos y adicionalmente al menos polímero adicional, que no es un polímero de barrera.
- 6. Cierre de recipiente según la reivindicación 5, **caracterizado porque** el inserto de obturación comprende como polímero adicional una poliolefina, en particular polietileno y/o un copolímero de polietileno,
 - preferentemente PE-HD, PE-LD, PE-LLD, (C_4 , C_6 o C_8) y/o VLDPE, MD-LDPE, EVA, EEA, EMA, EAA, EBA, polipropileno y/o copolímero de propileno.
 - 7. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el inserto de obturación comprende un TPE, en particular SBS, SEBS, SIBS, SIS, SEP, SEPS, SEEPS.
- 8. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el inserto de obturación contiene una mezcla de caucho de butilo (IIR) y estireno-isobutileno-estireno (SIBS).
 - 9. Cierre de recipiente según la reivindicación 8, **caracterizado porque** el inserto de obturación contiene adicionalmente al menos una poliolefina.
- Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el inserto de obturación contiene al menos un aditivo, como un plastificante, por ejemplo aceite de polibuteno, de poliisobutileno o blanco; un agente reductor de adhesividad ("anti-blocking agent") y/o un lubricante, donde el contenido de plastificante es preferentemente menos del 70 % en peso, más preferiblemente menos del 60 % en peso, todavía más preferiblemente menos del 50 % en peso, de forma especialmente preferida menos del 40 % en peso, especialmente menos del 30 % en peso, más especialmente menos del 20 % en peso, todavía más especialmente menos del 10 % en peso,

todavía más preferiblemente menos del 5 % en peso, todavía más preferiblemente menos del 1 % en peso o el inserto de obturación está libre de plastificantes.

- 11. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el inserto de obturación contiene hasta el 25 % en peso de caucho de butilo, hasta el 65 % en peso de SIBS y preferentemente hasta el 60 % en peso, más preferiblemente hasta el 55 % en peso y de forma especialmente preferida hasta el 50 % en peso de PE-HD, PE-LD y/o PE-LLD.
- 12. Cierre de recipiente según la reivindicación 11, **caracterizado porque** la poliolefina contenida presenta un índice de fluidez en caliente (melt flow rate, MFR con 5kg/190 °C) por encima de 1 g/10 min, más preferiblemente por encima de 5 g/10 min, todavía más preferiblemente por encima de 10 g/10 min, especialmente 15 g/10 min y de forma especialmente preferida por encima de 20 g/10 min.
- 13. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el inserto de obturación tiene una dureza Shore D de menos de 50, preferentemente menos de 45, en particular menos de 35 y de forma especialmente preferida menos de 30.

20

- 14. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el inserto de obturación tiene una dureza Shore D entre 15 y 40.
- 15. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la dureza Shore A del inserto de obturación se sitúa entre 55 y 100.
- 16. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el inserto de obturación presenta una permeabilidad al oxígeno por debajo de 940 cm³·100 μm/m²·d·bar, en particular por debajo de 850 cm³·100 μm/m²·d·bar, más preferiblemente por debajo de 800 cm³·100 μm/m²·d·bar, más especialmente por debajo de 770 cm³·100 μm/m²·d·bar, todavía más especialmente por debajo de 700 cm³·100 μm/m²·d·bar.
- 30 17. Cierre de recipiente según la reivindicación 16, **caracterizado porque** el inserto de obturación presenta una permeabilidad al oxígeno por debajo de 670 cm³·100 μm/m²·d·bar, más especialmente por debajo de 630 cm³·100 μm/m²·d·bar, preferiblemente por debajo de 600 cm³·100 μm/m²·d·bar, de forma especialmente preferida por debajo de 560 cm³·100 μm/m²·d·bar.
- 35 18. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el inserto de obturación presenta un índice de fluidez en caliente (melt flow rate, MFR) con carga de 5 kg y 190 °C de al menos 1 g/10 min, preferiblemente al menos de 5 g/10 min, más preferiblemente de al menos 10 g/10 min, de forma especialmente preferida al menos 15 g/10 min.
- 40 19. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el inserto de obturación tiene una deformación remanente por presión (DVR) con 25 % de compresión, 23 °C y 22 h de almacenamiento entre el 20 % y 70 %, en particular entre el 40 % y 65 %.
- 20. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el inserto de obturación tiene una DVR con 25 % de compresión, 40 °C y 22 h de almacenamiento entre el 45 % y 70 %.
- Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el inserto de obturación tiene una DVR con 25 % de compresión, 70 °C y 22 h de almacenamiento entre el 50 % y 80 %.
- Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el inserto de obturación tiene una permeabilidad al oxígeno por debajo de 700 cm³.100 μm/m².d·bar con una DVR (23 °C, 22 h de almacenamiento, 25 % de compresión) entre 40 % y 65 % y preferentemente un índice de fluidez en caliente de más de 1 g/10 min, en particular más de 5 g/10 min, de forma especialmente preferida más de 10 g/10 min, con carga de 5 kg y 190 °C.
- 23. Cierre de recipiente según la reivindicación 22, **caracterizado porque** el inserto de obturación contiene caucho de butilo, SIBS y al menos una poliolefina, preferentemente en los rangos de contenido según la reivindicación 11.
 - 24. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cierre de recipiente es una tapa roscada, en particular una tapa roscada de aluminio con un diámetro de 28 mm, 30 mm o 38 mm, o un cierre de arranque de aluminio o un tapón corona, en particular con un grosor de chapa de menos de 0,21 mm.

- 25. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el inserto de obturación se puede pasteurizar, en particular con temperaturas en el rango de 62 °C hasta 70 °C.
- 5 26. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el inserto de obturación está configurado como anillo o disco y presenta un labio de obturación circunferencial, que sobresale en el estado colocado del cierre de recipiente en la dirección de la boca de recipiente.
- 27. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el inserto de obturación está configurado por dos elementos diferentes, de los que el uno es un primer elemento anular o (preferentemente) discoidal, que está conectado preferentemente con el material metálico o plástico del cuerpo de cierre, y el otro es un segundo elemento (preferentemente) anular o discoidal, que está dispuesto sobre el primer elemento al menos en la zona donde el cierre de recipiente colocado contacta con la boca de recipiente.
 - 28. Cierre de recipiente según la reivindicación 27, **caracterizado porque** el primer y el segundo elemento se componen de materiales diferentes, y el material del segundo elemento comprende al menos un polímero de barrera, preferentemente al menos dos polímeros de barrera.
- 29. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones 1 a 26, **caracterizado porque** el inserto de obturación está configurado por dos materiales diferentes, de los que el primer material forma un elemento discoidal, que se sitúa en sándwich entre las capas del segundo material, donde el segundo material es un compuesto con al menos un polímero de barrera y una dureza Shore D de menos de 40 y el primer material es un compuesto o un polímero puro con una dureza mayor de Shore D 40.
 - 30. Cierre de recipiente según la reivindicación 29, **caracterizado porque** el primer material comprende un polímero de barrera, que está seleccionado preferentemente de copolímero de etileno alcohol vinílico (EVOH) y poliamida (PA) (eventualmente modificada).
- 31. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el inserto de obturación contiene un compuesto que liga el oxígeno ("scavenger"), en particular sulfito de sodio.

30

40

- 35 32. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, con un inserto de obturación que está provisto, en particular revestido con una lámina metálica.
 - 33. Cierre de recipiente según una de las reivindicaciones anteriores, con un inserto de obturación que comprende un compuesto de polímero espumado.
- 34. Compuesto de polímero, que no contiene materiales que contienen halógenos, y comprende al menos dos polímeros distintos, de los que al menos uno es un polímero de barrera con una dureza Shore D de como máximo 40 y una permeabilidad al oxígeno de como máximo 1000 cm³·100 μm/m²·d·bar o, sin limitación de la dureza Shore D, con una permeabilidad al oxígeno de como máximo 10 cm³·100 μm/m²·d·bar,
 - donde la permeabilidad al oxígeno se determina apoyándose en la norma DIN 53380-3, con concentración de oxígeno del 100 %, humedad relativa del aire del 100 %, presión atmosférica y temperatura de medición de 26 °C y está referida a un espesor de capa de 100 µm, **caracterizado porque** el compuesto de polímero comprende al menos dos polímeros de barrera distintos.
 - 35. Compuesto de polímero según la reivindicación 34, **caracterizado porque** el compuesto de polímero comprende al menos dos polímeros de barrera, que se diferencian al menos en un parámetro físico.
- 55
 36. Compuesto de polímero según la reivindicación 34 o 35, **caracterizado porque** los polímeros de barrera pertenecen a distintas clases de sustancia.
- 37. Compuesto de polímero según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** al menos uno, preferentemente al menos dos de los polímeros de barrera son elastómeros termoplásticos.
- 38. Compuesto de polímero según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** al menos uno, preferentemente al menos dos de los polímeros de barrera están seleccionados del grupo que comprende caucho de butilo (IIR); poliisobutileno (PIB); copolímeros de bloque de estireno, en particular estireno-isobutileno-estireno (SIBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-

vinilisopreno-estireno y estireno-vinilisopreno-(co)isopreno-estireno hidrogenado; poliamida (PA); copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH); y vulcanizados termoplásticos (TPE-V), en particular aquellos con un contenido de isobuteno de >50 % en el componente de caucho,

- donde preferentemente el contenido total de polímeros a base de isobuteno en el inserto de obturación no sobrepasa el 60 % en peso, más preferiblemente el 55 % en peso y de forma especialmente preferida el 50 % en peso.
- 39. Compuesto de polímero según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto de polímero comprende al menos polímero adicional, que no es un polímero de barrera.

15

35

- 40. Compuesto de polímero según la reivindicación 39, **caracterizado porque** el polímero adicional es una poliolefina, en particular un polietileno y/o un copolímero de polietileno, preferentemente PE-HD, PE-LD, PE-LLD, (C₄, C₆ o C₈) y/o VLDPE, MD-LDPE, EVA, EEA, EMA, EAA, EBA, polipropileno y/o copolímero de propileno.
 - 41. Compuesto de polímero según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto de polímero comprende un TPE, en particular SBS, SEBS, SIBS, SIS, SEP, SEPS, SEEPS.
- 42. Compuesto de polímero según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto de polímero contiene caucho de butilo (IIR) y estireno-isobutileno-estireno (SIBS) y preferentemente una poliolefina así como eventualmente plastificante, una agente reductor de adhesividad ("anti-blocking agent") y/o un lubricante.
- 43. Compuesto de polímero según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto de polímero contiene hasta el 25 % en peso de caucho de butilo (IIR), hasta el 65 % en peso de estireno-isobutileno-estireno (SIBS) y preferentemente hasta el 60 % en peso, más preferiblemente hasta el 55 % en peso y de forma especialmente preferida hasta el 50 % en peso de poliolefina, en particular de PE-HD, PE-LD y/o PE-LLD.
 - 44. Compuesto de polímero según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el contenido total de polímeros de barrera en el compuesto de polímero no sobrepasa el 60 % en peso, preferentemente el 55 % en peso y de forma especialmente preferida el 50 % en peso.
- Compuesto de polímero según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de polímero presenta un índice de fluidez en caliente (melt flow rate, MFR) con carga de 5 kg y 190 °C por encima de 5 g/10 min, preferentemente por encima de 15 g/10 min, de forma especialmente preferida de al menos 20 g/10 min; una dureza Shore D de menos de 50, preferentemente menos de 40 y de forma especialmente preferida menos de 30; una permeabilidad al oxígeno por debajo de 940 cm³·100 µm/m²·d·bar, en particular por debajo de 850 cm³·100 µm/m²·d·bar, más preferiblemente por debajo de 800 cm³
 - ·100 μm/m²·d·bar, todavía más preferiblemente por debajo de 770 cm³·100 μm/m²·d·bar, más especialmente por debajo de 670 cm³ ·100 μm/m²·d·bar, todavía más especialmente por debajo de 630 cm³·100 μm/m²·d·bar, mejor por
- debajo de 600 cm³·100 μm/m² d·bar y lo más preferible por debajo de 560 cm³·100 μm/m²·d·bar; y/o una DVR con 25 % de compresión, 23 °C y 22 h de almacenamiento entre el 30 % y 70 %, preferentemente entre el 40 % y 65 %.
- 46. Compuesto de polímero según la reivindicación 42, caracterizado porque el compuesto de polímero tiene, con una DVR (25 % de compresión, 23 °C, 22 h de almacenamiento) entre 40 % y 65 %, una permeabilidad al oxígeno por debajo de 700 cm³·100 μm/m²·d·bar y un índice de fluidez en caliente (melt flow rate, MFR) con carga de 5 kg a 190 °C por encima de 1 g/10 min, en particular por encima de 5 g/10 min y especialmente por encima de 10 g/10 min.
- 47. Compuesto de polímero según una de las reivindicaciones anteriores, con al menos un polímero de barrera con una permeabilidad al oxígeno de como máximo 900 cm³·100 μm/m²·d·bar, más preferiblemente de como máximo 800 cm³·100 μm/m²·d·bar, más especialmente preferiblemente de como máximo 700 cm³·100 μm/m²·d·bar y todavía más preferiblemente de como máximo 600 cm³·100 μm/m²·d·bar, cuando la dureza Shore D del polímero de barrera no es mayor de 40 o con una dureza Shore D cualquiera con una permeabilidad al oxígeno de como máximo 8 cm³·100 μm/m²·d·bar, todavía más preferiblemente de como máximo 6 cm³·100 μm/m²·d·bar.
- 48. Uso de un cierre de recipiente según una de las reivindicaciones 1 a 30 para el cierre de una botella de vino, vino espumoso, cerveza, refresco, bebida espirituosa o champán.

- 49. Uso de un compuesto de polímero según una de las reivindicaciones 34 a 47, que comprende al menos un polímero de barrera, como inserto de obturación en un cierre, en particular una tapa roscada y especialmente una tapa roscada de aluminio con un diámetro de 28 mm, 30 mm o 38 mm, o en un tapón corona con un grosor de chapa de menos de 0,21 mm, preferentemente de menos de 0,20 y de forma especialmente preferida de menos de 0,18 mm para una botella de vino, vino espumoso, cerveza, refresco, bebida espirituosa o champán.
- 50. Uso según la reivindicación 49, **caracterizado porque** el compuesto de polímero comprende un polímero de barrera, en particular caucho de butilo (IIR) o estireno-isobutileno-estireno (SIBS), así como al menos una poliolefina, en particular PE-HD.
- Uso según la reivindicación 49 o 50, caracterizado porque el inserto de obturación presenta una dureza Shore D entre 15 y 45 y una permeabilidad al oxígeno por debajo de 1000 cm³·100 μm/m²·d·bar, en particular por debajo de 600 cm³·100 μm/m²·d·bar y más especialmente por debajo de 500 cm³·100 μm/m²·d·bar.
- 52. Uso según una de las reivindicaciones 32 a 34, **caracterizado porque** el inserto de obturación tiene un índice de fluidez en caliente (melt flow rate, MFR, con carga de 5 kg y 190 °C) de al menos 10 g/10 min, preferiblemente de al menos 15 g/10 min.
 - 53. Inserto de obturación para un cierre de recipiente según una de las reivindicaciones 1 a 33, como disco prefabricado para la inserción en el cierre de recipiente.
- 25 54. Inserto de obturación según la reivindicación 53, en forma de una pieza de moldeo por inyección.

