

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 910**

51 Int. Cl.:

B29C 48/06 (2009.01)

B27J 5/00 (2006.01)

B65D 39/00 (2006.01)

B29B 7/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.11.2018** **PCT/US2018/060136**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2019** **WO19094800**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2018** **E 18811429 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2023** **EP 3707077**

54 Título: **Método para fabricar un cierre para un recipiente de retención de producto**

30 Prioridad:

09.11.2017 US 201762583584 P

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

17.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**THOMETSCHEK, MARC ANTON CHARLES;
AAGAARD, OLAV MARCUS;
MOREL, FLORIANE MARIE GABRIELLE;
EVERAERT, NIELS RENÉ ROOS;
BOUTRY, CHARLOTTE LAETITIA JEANETTE y
DUONG, CHRISTINE PHI PHUONG**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 972 910 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

Método para fabricar un cierre para un recipiente de retención de producto

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para fabricar un cierre para un recipiente de retención de producto.

Antecedentes

10

En vista de la amplia variedad de productos que se comercializan para dispensarse desde recipientes, particularmente recipientes con cuellos redondos que definen la boca de dispensación, han evolucionado numerosas construcciones para tapones de recipiente o medios de cierre para las bocas, incluyendo, por ejemplo, tapones de rosca, tapones, corchos y tapas de corona, por nombrar unos pocos. Por lo general, 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 construcción de los medios de cierre usados para recipientes para estos productos. Sin embargo, el vino comercializado en botellas representa el producto más exigente en términos de tecnología de cierre de botellas. En un intento de satisfacer mejor estas demandas, la mayoría de los cierres o tapones de botellas de vino se han producido a partir de corcho, un material natural.

20

Si bien el corcho natural sigue siendo un material dominante para los cierres para vino, cierres para vino hechos de materiales alternativos, tales como polímeros, también denominados cierres sintéticos, se han vuelto cada vez más populares, en gran parte debido a la escasez de material de corcho natural de alta calidad y a la conciencia del deterioro del vino como resultado de la "contaminación del corcho", un fenómeno que está asociado con los materiales de corcho natural. Los cierres sintéticos tienen la ventaja de que, por medio de la tecnología de cierre, su contenido material y características físicas pueden diseñarse, controlarse y ajustarse para satisfacer las demandas variables que la amplia gama de diferentes tipos de vino producidos en todo el mundo imponen a los cierres.

25

30

Una de las principales dificultades a las que se somete cualquier cierre de botella en la industria del vino es la manera en la que se inserta el cierre en la botella. Normalmente, el cierre se coloca en un miembro de sujeción de mordaza situado encima de la boca de la botella. El miembro de sujeción incorpora una pluralidad de miembros de mordaza separados e independientes que rodean periféricamente el miembro de cierre y son móviles entre sí para comprimir el miembro de cierre a un diámetro sustancialmente menor que su diámetro original. Una vez que el miembro de cierre se ha comprimido completamente, un émbolo mueve los medios de cierre desde las mordazas directamente al cuello de la botella, donde el miembro de cierre es capaz de expandirse para acoplarse con el diámetro interior del cuello y la boca de la botella, sellando así la botella y el contenido de la misma.

35

40

En vista del hecho de que los miembros de mordaza son generalmente independientes entre sí y se pueden mover por separado para permitir que el miembro de cierre se comprima hasta el diámetro sustancialmente reducido, cada miembro de mordaza comprende un borde afilado que se pone en acoplamiento directo con el miembro de cierre cuando el miembro de cierre está completamente comprimido. Las líneas de incisión se forman con frecuencia en la superficie exterior del miembro de cierre, lo que impide que se cree un sello completo sin fugas cuando el miembro de cierre se expande para acoplarse con el cuello de la botella. Esto puede ocurrir, por ejemplo, si los miembros de mordaza del equipo de embotellado están imperfectamente ajustados o desgastados. Puede producirse fuga del producto, particularmente de producto líquido, del recipiente.

45

50

En general, es deseable que cualquier cierre de botella sea capaz de soportar este método convencional de embotellado y sellado. Asimismo, muchos miembros de sellado de corcho también sufren daños durante el proceso de embotellado, dando como resultado fugas o vino contaminado.

55

Otro problema en la industria vitivinícola es la capacidad del tapón de vino para soportar una acumulación de presión que puede ocurrir durante el almacenamiento del producto vitivinícola después de que se haya embotellado y sellado. Debido a la expansión natural del vino, por ejemplo, durante los meses más cálidos, se acumula presión, lo que puede dar como resultado que el tapón de botella se desplace de la botella. Como resultado, en general, es deseable que el tapón de botella empleado para productos vitivinícolas sea capaz de acoplamiento seguro e íntimo por fricción con el cuello de la botella para resistir cualquier acumulación de presión de este tipo.

60

Otro problema en la industria vitivinícola es la conveniencia general de que el acoplamiento seguro y sellado del tapón con el cuello de la botella se logre rápidamente, si no virtualmente inmediatamente después de que el tapón se inserte en el cuello de la botella. Durante el procesamiento normal del vino, el tapón se comprime, como se ha detallado anteriormente, y se inserta en el cuello de la botella para permitir que el tapón se expanda en su lugar y selle la botella. Deseablemente, dicha expansión se produce inmediatamente después de la inserción en la botella, ya que muchos procesadores inclinan la botella sobre su lado o el cuello hacia abajo después de que el tapón se inserta en el cuello de la botella, permitiendo que la botella permanezca almacenada en esta posición durante largos períodos de tiempo. Si el tapón no puede expandirse rápidamente a un contacto seguro e íntimo por fricción y acoplamiento con las paredes del cuello de la botella, pueden producirse fugas de vino.

65

Es deseable además que el cierre sea extraíble de la botella usando una fuerza de extracción razonable. Aunque las fuerzas de extracción reales se extienden en un amplio intervalo, la fuerza de extracción convencional generalmente aceptada es normalmente inferior a 100 libras (445 Newtons).

Al lograr un tapón o cierre comercialmente viable, se debe hacer un equilibrio cuidadoso entre el sellado seguro y proporcionar una fuerza de extracción razonable para la extracción del cierre de la botella. Dado que se cree que estas dos características están en oposición directa entre sí, se debe lograr un equilibrio cuidadoso para que el tapón o cierre sea capaz de sellar de forma segura el producto, en particular el vino en la botella, evitando o al menos reduciendo tanto las fugas como la transmisión de gas, mientras que también se pueda extraer de la botella sin requerir una fuerza de extracción excesiva.

Asimismo, en general, es deseable evitar o reducir eficazmente la entrada de oxígeno en la botella. Demasiado oxígeno puede provocar el deterioro prematuro del vino. De hecho, la oxidación puede ocurrir durante un período de tiempo para hacer que la bebida no se pueda beber. Por tanto, en general, es deseable que el cierre tenga una baja permeabilidad al oxígeno para prolongar y preservar la frescura y la vida útil del producto. Por lo tanto, cualquier tapón o cierre para vino comercialmente viable debería tener generalmente una tasa de transferencia de oxígeno (OTR) baja. También es posible incorporar aditivos que actúan como captadores de oxígeno en el cierre. Una combinación de baja permeabilidad del cierre al oxígeno y la incorporación de captadores de oxígeno puede ser eficaz para reducir el deterioro del vino mediado por oxígeno.

Además de lo anterior, también es deseable, por razones económicas y medioambientales, reducir la cantidad total de material en un cierre hecho de materiales tales como polímeros, particularmente la cantidad de material polimérico. Dado que 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 miembro central, que generalmente tiene la forma de un material espumado que comprende celdas llenas de aire o gas. Sin embargo, reducir la densidad del miembro central generalmente aumenta la deformabilidad del miembro central y, por tanto, del cierre, lo que a su vez da como resultado una capacidad de sellado empeorada y una mayor fuga. Para evitar esto, es concebible una capa exterior o piel más espesa y/o más densa, al igual que la incorporación de un elemento central más rígido y/o más denso dentro del miembro central. Sin embargo, cualquiera de estos enfoques aumenta la cantidad total de material, disminuyendo o incluso eliminando de este modo cualquier ventaja lograda al reducir la densidad del núcleo.

También es posible reducir la cantidad de material polimérico utilizando material de carga. Se conocen cierres que incorporan cargas en una matriz polimérica. Por ejemplo, la Patente de EE. UU. n.º 5.317.047 describe un tapón hecho de microesferas expansibles, polvo de corcho y un aglutinante tal como un pegamento de tipo poliuretano o acrílico. El método de preparación para cierres que incorporan polvo de corcho en una matriz de poliuretano o acrílico generalmente implica combinar el polvo de corcho con monómeros, oligómeros o prepolímeros de poliuretano o acrílicos, y polimerizar in situ. Sin embargo, monómeros residuales y compuestos de bajo peso molecular tales como dímeros, trímeros y otros oligómeros, permanecen en la matriz y/o en el polvo de corcho. Estos monómeros residuales y compuestos de bajo peso molecular pueden no ser compatibles con las consideraciones de seguridad alimentaria, dado que pueden migrar a productos alimenticios que están en contacto con el cierre. De forma adicional, los métodos generalmente requieren la aplicación sostenida de calor durante un período de horas para fraguar y terminar el pegamento.

Sería ventajoso poder controlar las propiedades de un cierre que incorpore material de corcho, de la misma manera que un cierre que consiste principalmente en un solo material tal como polímero o corcho. Sería particularmente ventajoso poder lograr propiedades homogéneas dentro de un cierre de este tipo. También sería ventajoso poder garantizar que las propiedades deseables para un cierre de este tipo, por ejemplo, que lo hacen adecuado como cierre para una botella de vino, como se describe en el presente documento, se pueden lograr en la producción a escala industrial sin una desviación significativa para los cierres individuales.

Además de lo anterior, a menudo es deseable que los cierres que no están hechos de corcho se parezcan lo más posible a los cierres de corcho natural en apariencia. Tanto la superficie longitudinal como los extremos planos de los cierres de corcho cilíndricos generalmente tienen una apariencia irregular, por ejemplo, mostrando irregularidades naturales en color, estructura y perfil. Lo mismo es cierto para los cierres de corcho o de tipo corcho no cilíndricos, tales como cierres para botellas de champán. Se han desarrollado métodos para proporcionar cierres sintéticos con una apariencia física similar al corcho natural, por ejemplo, mezclando colores para producir un efecto de rayas en la parte exterior del cierre, a lo largo del eje cilíndrico, o para proporcionar los extremos de terminación planos de un cierre sintético con una apariencia física similar al corcho natural.

La industria del corcho genera grandes cantidades de subproductos, por ejemplo serrín de corcho, polvo de corcho y trozos de corcho, que a menudo se consideran productos de desecho. Sería ventajoso transformar estos subproductos en un producto compuesto de alto valor. Se conoce incorporar materiales de corcho en materiales compuestos con polímeros. La incorporación de partículas de corcho en una matriz polimérica puede, sin embargo, ser perjudicial para el procesamiento y las propiedades de rendimiento de la misma. Compuestos que comprenden grandes cantidades

de partículas de corcho, por ejemplo, más de aproximadamente el 50 % en peso de partículas de corcho, basándose en el peso total del material compuesto, tienden a tener propiedades tales como dureza, densidad y permeabilidad que los hacen inadecuados como cierres para botellas de vino.

Los reticulantes y/o compatibilizadores a menudo se indican para mejorar las propiedades. Sin embargo, los reticulantes y/o compatibilizadores pueden plantear problemas de seguridad alimentaria cuando se usan en productos que entran en contacto con alimentos. Es más, el corcho puede contener y liberar sustancias que afectan la percepción sensorial de los alimentos cuando se usa a granel o en compuestos como material de envasado.

Ejemplos de dichas sustancias son constituyentes sensoriales tales como haloanisoles, en particular, pero no exclusivamente, tricloroanisol (TCA). De forma adicional, un cierre que contenga el corcho debería tener buenas propiedades mecánicas. Sería ventajoso que un cierre superara estos problemas en la medida de lo posible.

Los métodos de producción para cierres compuestos que comprenden corcho se han limitado hasta ahora en gran medida a métodos de moldeo, en particular, métodos de moldeo reactivo, donde el corcho se combina con unidades de monómero o prepolímero que a continuación se polimerizan *in situ* en un molde, métodos de moldeo por compresión, o una combinación de métodos de moldeo por compresión y moldeo reactivo, en gran parte debido a las dificultades asociadas a menudo con los métodos de moldeo y extrusión que usan polímeros termoplásticos. Estas dificultades pueden incluir lograr un grado suficiente de espumado y/o una uniformidad suficiente de espumado y, por tanto, una densidad de espuma de polímero baja y uniforme deseada, así como lograr una distribución homogénea de partículas de corcho. También puede ser difícil obtener un extruido cilíndrico con una superficie de polímero lisa que no esté sujeta a fractura de fusión superficial o rugosidad superficial no deseada. Si se incorporan cantidades crecientes de corcho, se exacerban las dificultades y desventajas en el procesamiento y el rendimiento. Compuestos que comprenden grandes cantidades de partículas más pequeñas, por ejemplo, polvo de corcho, tal como más de aproximadamente el 50 % en peso de polvo de corcho, basándose en el peso total del material compuesto, tienden a tener propiedades tales como dureza, densidad y permeabilidad que los hacen inadecuados como cierres para botellas de vino. A menudo se requieren reticulantes para mejorar las propiedades. Sin embargo, los reticulantes pueden plantear problemas de seguridad alimentaria cuando se usan en productos que entran en contacto con alimentos. Compuestos que comprenden partículas más grandes, por ejemplo, gránulos de corcho, puede tener la desventaja de que los gránulos de corcho en la matriz contribuyen a, o incluso dominan, las propiedades mecánicas y de permeabilidad del material compuesto, siendo un resultado que estas propiedades no son uniformes en todo el material compuesto. Para que puedan usarse como cierres para botellas de vino, son deseables propiedades sustancialmente uniformes en todo el cierre.

Los cierres que incorporan material de corcho en una matriz sintética se han descrito anteriormente. Por ejemplo, el documento FR 2 799 183 describe cierres sintéticos que consisten en una mezcla de granulado de corcho y polvo de corcho en una matriz de poliuretano. Se dice que la mezcla de granulado de corcho y polvo de corcho es necesaria para la homogeneidad del cierre. Sin embargo, las propiedades de dichos cierres generalmente no son homogéneas debido a la presencia de diferentes "zonas" que comprenden corcho o poliuretano. Esto puede ser difícil de evitar en los procesos de moldeo debido a la falta inherente de mezcla de componentes dentro del molde. Esto se ve agravado por el hecho de que el recubrimiento de partículas de corcho con pegamento se realiza mezclando los componentes a bajas velocidades de cizallamiento y bajas temperaturas. Estas condiciones son necesarias para no curar el pegamento prematuramente. Sin embargo, estas condiciones conducen a una mala mezcla y pueden crear agrupaciones de corcho o pegamento. Asimismo, dichos cierres pueden desmoronarse e incluso desarmarse debido a las debilidades en la matriz que surgen de la incorporación de gránulos de corcho más grandes y/o la presencia de agrupaciones de partículas de corcho que hasta cierto punto están desprovistas de aglutinante. Sería ventajoso poder mezclar a alto cizallamiento y/o alta temperatura, que es algo que no se podría hacer con pegamento porque curaría el pegamento prematuramente. La mezcla a alto cizallamiento es mejor que la mezcla a bajo cizallamiento para proporcionar una buena mezcla homogénea de partículas en el polímero.

Asimismo, puede ser más difícil eliminar los haloanisoles, en particular, tricloroanisol (TCA) y otros anisoles que pueden causar problemas organolépticos, tales como tribromoanisol (TBA), tetracloroanisol (TeCA) y pentacloroanisol (PCA), de trozos más grandes de corcho, tales como gránulos de corcho en comparación con polvo de corcho, de modo que los cierres que incluyen dichos gránulos de corcho más grandes podrían correr el riesgo de sufrir el problema del llamado olor a corcho en mayor medida que los que incluyen polvo de corcho. Esto puede, sin embargo, superarse en gran parte o en su totalidad mediante métodos de limpieza adecuados. Como se espera que la facilidad de limpieza aumente con tamaños de partícula más pequeños, sigue siendo más fácil eliminar las sustancias organolépticamente activas de los gránulos de corcho que de los cierres tradicionales hechos de una sola pieza de corcho natural.

El documento US 2014/0224759 A1 describe un cierre sintético que comprende un miembro central que comprende un polímero termoplástico y una capa periférica, en donde el cierre sintético se forma por extrusión y en donde el miembro central y/o la capa periférica comprenden una pluralidad de celdas y en donde el cierre sintético comprende polvo de corcho.

Por estas razones, sería ventajoso poder producir cierres que comprendan trozos de corcho natural, en particular partículas de corcho, en donde las partículas de corcho están incrustadas en una matriz polimérica, que no sufren los problemas de los corchos naturales o los cierres compuestos de corcho-polímero conocidos.

Además de lo anterior, también es deseable, por razones medioambientales, que los cierres hechos de materiales alternativos tales como polímeros sean biodegradables, reciclables, compostables o derivados de recursos renovables, en la mayor medida posible. La biodegradabilidad y la compostabilidad se pueden medir mediante métodos de prueba estándar tales como, por ejemplo, DIN EN 13432 o ASTM D6400, y de conformidad con la legislación y directrices relevantes de la UE y los EE. UU., o, por ejemplo, la norma japonesa GreenPla para polímeros compostables y biodegradables. Los objetos biodegradables, reciclables y compostables pueden estar, pero no tiene por qué estar, hechos completamente de recursos no fósiles. De hecho, además de polímeros derivados de fuentes naturales o renovables, que pueden ser polímeros sintéticos o naturales, también hay polímeros disponibles hechos a partir de recursos fósiles que pueden metabolizarse, por ejemplo, por microorganismos, debido a su estructura química. Algunos poliésteres, tales como poli(caprolactona) o poli(butilenadipato-co-tereftalato), están hechos de recursos fósiles y, sin embargo, son biodegradables. Los polímeros hechos a partir de una combinación de recursos fósiles y renovables, tales como poli(butilensebacato-co-tereftalato), también están disponibles y pueden tener biodegradabilidad de acuerdo con las normas estándar anteriores. Los polímeros hechos o derivados de o que incluyen componentes o unidades derivadas de recursos renovables, tales como poli(butilensebacato-co-tereftalato), en particular aquellos que son biodegradables de acuerdo con la norma ASTM D6400, contribuyen a lograr un mejor respeto por el medio ambiente.

Asimismo, a menudo es deseable proporcionar signos decorativos tales como letras y adornos en la superficie de los tapones de vino, tales como el blasón o el emblema de una bodega. Los corchos naturales generalmente se marcan mediante un método comúnmente denominado "marcado al fuego", es decir, mediante la aplicación de una herramienta de marcado en caliente. Como alternativa, los corchos naturales también pueden marcarse o imprimirse mediante la aplicación de colores o tintes. Debido a problemas de seguridad alimentaria, el marcado de corchos naturales con colores o tintes generalmente solo se efectúa en la superficie periférica curva del corcho que no está en contacto directo con el vino. El marcado en las superficies de terminación planas de los corchos naturales se efectúa generalmente por medio de marcado al fuego solo, ya que este método no impone ningún problema de seguridad alimentaria.

También se conoce el marcado de cierres sintéticos. Estos cierres se marcan comúnmente por medio de inyección de tinta o impresión offset usando tintes o colores especiales aprobados para el contacto indirecto con alimentos. Dado que dichos colores y tintes normalmente no están aprobados para el contacto directo con alimentos, el marcado de los cierres con colores o tintes generalmente solo se efectúa en la superficie cilíndrica curva, la superficie periférica, del cierre que no está en contacto directo con el vino. Dicho marcado puede ser en la superficie más externa o en una superficie interna que se cubre posteriormente con una capa exterior, preferentemente al menos parcialmente transparente. El marcado en las superficies de terminación planas de los cierres hechos de materiales alternativos, tales como polímeros, es generalmente más conocido para los cierres moldeados por inyección, donde el marcado se efectúa durante el proceso de moldeo del cierre proporcionando porciones elevadas en las superficies de terminación planas.

Hay métodos disponibles para marcar la superficie de terminación plana de los cierres a partir de materiales alternativos tales como polímeros. El marcado láser puede, en teoría, ser un método factible ya que permite evitar el contacto directo con los alimentos. Este método puede permitir la impresión en línea, por ejemplo, de cierres que se han fabricado por medio de extrusión. Otro método implica la aplicación de una capa decorativa, en particular, una capa de polímero decorativa, a una superficie de terminación plana, por medio de transferencia de calor y/o presión. Este método permite el marcado permanente de cierres sintéticos sin dar lugar a preocupaciones relacionadas con la seguridad alimentaria y sin afectar negativamente a la permeación de gas y/o las propiedades mecánicas de los cierres sintéticos, en particular de cierres sintéticos coextruidos.

Es posible que no se permita el uso de cierres con una alta proporción de material sintético para cierto tipo de vinos que han descrito el corcho natural como la elección del material de cierre. De acuerdo con la Resolución del Consejo de Europa de la Unión Europea ResAP(2004)2 sobre tapones de corcho y otros materiales y artículos de corcho destinados a entrar en contacto con productos alimenticios, por ejemplo, un cierre puede definirse como un cierre de corcho si incluye un mínimo del 51 % p/p de corcho. La inclusión del 51 % p/p de corcho en un cierre puede ser ventajosa para abrir un mercado más amplio para su uso. A diferencia de los cierres de corcho natural, los cierres sintéticos a menudo no se pueden reinsertar en una botella, o solo con cierta dificultad, una vez que se han extraído. Por lo tanto, sería ventajoso proporcionar un cierre, que tiene un componente sintético, que se puede reinsertar en una botella una vez que se ha extraído.

Por lo tanto, existe la necesidad de un cierre o tapón que comprenda particularmente al menos uno de los rasgos característicos descritos anteriormente, teniendo dicho cierre o tapón preferentemente un aspecto físico y/o características táctiles similares en al menos un aspecto a un cierre de corcho natural, siendo dicho cierre preferentemente biodegradable, particularmente con solo un deterioro mínimo, particularmente sin deterioro o incluso con mejora de las otras propiedades del cierre tales como, entre otras, OTR, fuga, facilidad de inserción y extracción, compresibilidad y recuperación de la compresión, y/o compatibilidad con productos alimenticios.

Otras necesidades y más específicas serán en parte evidentes y en parte aparecerán en lo sucesivo en el presente documento.

Sumario

5 El cierre de la presente divulgación puede emplearse como un cierre o tapón de botella para cualquier producto deseado. Sin embargo, por las razones detalladas anteriormente, los productos vitivinícolas imponen las normas más onerosas sobre un cierre de botella.

10 Como se ha expuesto anteriormente, un cierre o tapón de botella para vino debe ser capaz de realizar numerosas funciones separadas y distintas. Una función principal es la capacidad de soportar la acumulación de presión debido a las variaciones de temperatura durante el almacenamiento, así como evitar cualquier filtración o fuga del vino desde la botella. Asimismo, también debe establecerse un sello hermético para evitar el intercambio de gases no deseado entre las condiciones ambientales y el interior de la botella, para evitar cualquier oxidación o permeación no deseada de gases del vino a la atmósfera. De forma adicional, los procedimientos de taponamiento únicos empleados en la industria del vino imponen restricciones sustanciales en el cierre de la botella, que requieren un cierre de botella que sea altamente compresible, tenga una alta capacidad de recuperación inmediata de la compresión y pueda resistir cualquier efecto nocivo causado por las mordazas de sujeción del equipo de cierre de botellas. En vista de las consideraciones ambientales, sería una ventaja poder proporcionar un cierre que sea al menos parcialmente biodegradable, compostable o reciclable. Las propiedades táctiles y/o el aspecto físico deberían ser preferentemente similares a un cierre de corcho natural. El producto contenido no debe deteriorarse por el cierre. Adicionalmente, sería ventajoso que un cierre fuera fácilmente extraíble y reinsertable. Una ventaja adicional sería poder imprimir o marcar un cierre como si fuera un cierre de corcho.

25 Aunque los productos de la técnica anterior se han producido en un intento de satisfacer la necesidad de cierres de botella alternativos empleables en la industria vitivinícola, a menudo se ha encontrado que dichos sistemas de la técnica anterior carecen de uno o más de los aspectos generalmente deseables de un cierre de botella para productos vitivinícolas. Sin embargo, al emplear la presente divulgación, muchas de las desventajas de la técnica anterior se han reducido o incluso obviado y se ha realizado un cierre eficaz, fácil de emplear y producido en masa.

30 En la presente divulgación, muchas de las desventajas de la técnica anterior pueden reducirse o incluso superarse logrando un cierre compuesto de corcho para un recipiente de retención de producto construido para insertarse y retenerse de manera segura en un cuello que forma una boca de dicho recipiente y un método para producir dicho cierre.

35 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para fabricar un cierre como se describe en la reivindicación 1. Las reivindicaciones 2 a 9 describen realizaciones preferidas del método de la presente divulgación. 30

40 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para fabricar un cierre para un recipiente de retención de producto, en donde el cierre comprende una pluralidad de partículas recubiertas que comprenden (1) un núcleo que comprende material de corcho y (2) al menos una cubierta exterior que comprende un primer material plástico, comprendiendo dicho primer material plástico uno o más polímeros termoplásticos y al menos un segundo polímero termoplástico. Realizaciones preferidas con respecto a las partículas recubiertas se describen, entre otras, en la reivindicación 4.

45 Si al menos un polímero biodegradable está comprendido como un polímero termoplástico, los cierres de la invención pueden ser biodegradables, o al menos una parte del contenido del cierre puede ser biodegradable. Los cierres descritos en el presente documento tienen, por lo tanto, el potencial para mejorar el respeto por el medio ambiente en comparación con los cierres sintéticos conocidos. Las propiedades de cierre deseables, tales como la permeabilidad al oxígeno, las capacidades de compresibilidad y recuperación no se alteran en gran medida o incluso mejoran en comparación con un cierre sintético que no comprende partículas de corcho. Las propiedades de sellado del cierre tampoco se ven sustancialmente afectadas por la incorporación de partículas de corcho. Al mismo tiempo, la fuerza de extracción requerida para retirar el cierre de la botella no se altera sustancialmente. El cierre puede reinsertarse más fácilmente en una botella después de abrirla, y puede tener una capacidad de impresión cercana o igual a la del corcho natural. De forma adicional, el cierre se asemeja a un cierre de corcho natural en su apariencia física. Asimismo, 55 las propiedades táctiles del cierre son muy similares a las de un cierre de corcho natural.

60 En un aspecto, la presente invención proporciona un método para fabricar un cierre para un recipiente de retención de producto construido para insertarse y retenerse de forma segura en un cuello formador de boca de dicho recipiente, definiéndose dicho método como en la reivindicación 1, primera alternativa.

De acuerdo con este aspecto, el método para fabricar un cierre para un recipiente de retención de producto construido para insertarse y retenerse de forma segura en un cuello formador de boca de dicho recipiente comprende al menos las siguientes etapas de método:

65 i. combinar íntimamente los siguientes componentes, para formar una composición:

(a) del 51 al 80 % en peso (peso seco) o del 51 al 85 % en peso de una pluralidad de partículas recubiertas, comprendiendo dichas partículas recubiertas (1) un núcleo que comprende material de corcho y (2) al menos una cubierta exterior que comprende un primer material plástico, comprendiendo dicho primer material plástico uno o más polímeros termoplásticos;

(b) del 12 al 49 % en peso de un segundo material plástico que comprende uno o más polímeros termoplásticos;
(c) opcionalmente del 0 al 10 % en peso de uno o más agentes de expansión;
(d) opcionalmente, del 0 al 15 % en peso de uno o más lubricantes;
(e) opcionalmente, del 0 al 2 % en peso de uno o más pigmentos; y
(f) opcionalmente, del 0 al 10 % en peso de uno o más aditivos y/o cargas;

ii. calentar la composición obtenida en la etapa i. para formar una masa fundida;
iii. formar, por medio de extrusión o moldeo, un precursor de cierre a partir de la masa fundida obtenida en la etapa ii,
iv. opcionalmente, cortar y/o terminar el precursor de cierre para formar el cierre.

La presente invención proporciona además un método para fabricar un cierre para un recipiente de retención de producto construido para insertarse y retenerse de forma segura en un cuello formador de boca de dicho recipiente, comprendiendo dicho método las etapas de método descritas en la reivindicación 1, segunda alternativa.

De acuerdo con este aspecto, el método para fabricar un cierre para un recipiente de retención de producto construido para insertarse y retenerse de forma segura en un cuello formador de boca de dicho recipiente comprende al menos las siguientes etapas de método:

i. combinar íntimamente los siguientes componentes, para formar una composición:

(a) del 52 al 100 % en peso (peso seco) de una pluralidad de partículas recubiertas, comprendiendo dichas partículas recubiertas (1) un núcleo que comprende material de corcho y (2) al menos una cubierta exterior que comprende un primer material plástico, comprendiendo dicho primer material plástico uno o más polímeros termoplásticos;

(b) del 0 al 48 % en peso de un segundo material plástico que comprende uno o más polímeros termoplásticos;
(c) opcionalmente del 0 al 10 % en peso de uno o más agentes de expansión;
(d) opcionalmente, del 0 al 15 % en peso de uno o más lubricantes;
(e) opcionalmente, del 0 al 2 % en peso de uno o más pigmentos; y
(f) opcionalmente, del 0 al 10 % en peso de uno o más aditivos y/o cargas;

ii. calentar la composición obtenida en la etapa i. para formar una masa fundida;
iii. formar, por medio de extrusión o moldeo, un precursor de cierre a partir de la masa fundida obtenida en la etapa ii,
iv. opcionalmente, cortar y/o terminar el precursor de cierre para formar el cierre.

El cierre fabricado de acuerdo con cualquiera de los métodos descritos en el presente documento se denominará mediante expresiones tales como "el cierre de la presente divulgación" o "el cierre". Asimismo, todo lo que se escriba en el presente documento sobre el primer material plástico se aplica igualmente también al segundo material plástico, y *viceversa*.

Realizaciones preferidas del método de acuerdo con la presente invención se describen, entre otras, en las reivindicaciones dependientes 2 a 9.

El cierre tiene preferentemente una forma sustancialmente cilíndrica. Un cierre cilíndrico comprende una superficie periférica sustancialmente cilíndrica y dos caras de terminación sustancialmente planas en los extremos opuestos de la forma cilíndrica. Como alternativa, el cierre puede tener la forma de un cierre para una botella de champán o vino espumoso. Esta forma es bien conocida por el experto en la materia. Los extremos del cierre pueden estar biselados o achaflanados, como se conoce de la técnica anterior. Aunque se puede emplear cualquier configuración de bisel o achaflanada deseada, tal como un radio, curva o superficie plana, se ha descubierto que simplemente cortar los extremos de terminación en la intersección con la superficie cilíndrica longitudinal de la longitud alargada de material en un ángulo en el intervalo de aproximadamente 30° a aproximadamente 75°, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 35° a aproximadamente 70°, particularmente en el intervalo de aproximadamente 40° a aproximadamente 65°, permite la formación de un cierre que es más fácil de insertar en el cuello de un recipiente. Ángulos de aproximadamente 45°, 46°, 47°, 48°, 49°, 50°, 51°, 52°, 53°, 54°, 55°, 56°, 57°, 58°, 59° o 60° se ha descubierto que contribuyen particularmente a la presente divulgación. El ángulo de bisel o chaflán se mide con respecto al eje longitudinal del cierre cilíndrico. El ángulo de chaflán para un cierre para una botella de vino tranquilo está particularmente dentro de los intervalos anteriores, particularmente con una longitud de chaflán en el intervalo de aproximadamente 0,4 mm a aproximadamente 2,5 mm, particularmente en el intervalo de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 2,0 mm. Ventajosamente, los cierres para botellas de vino espumoso tienen un chaflán en el intervalo anterior, pero generalmente tienen un chaflán más profundo y/o más largo que los cierres para botellas de vino tranquilo, por ejemplo, que tienen un ángulo de chaflán en el intervalo de aproximadamente 35° a

aproximadamente 55°, particularmente en el intervalo de aproximadamente 40° a aproximadamente 50°, más particularmente un ángulo de chaflán de aproximadamente 40°, 41°, 42°, 43°, 44°, 45°, 46°, 47°, 48°, 49° o 50°, y/o una longitud de chaflán en el intervalo de aproximadamente 3 mm a aproximadamente 8 mm, particularmente en el intervalo de aproximadamente 4 mm a aproximadamente 7 mm, particularmente una longitud de chaflán de aproximadamente 3 mm, 4 mm, 5 mm, 6 mm, 7 mm u 8 mm. De forma adicional, se puede unir una tapa de extremo a una o ambas de dichas superficies de terminación planas del cierre. Dicha tapa de extremo puede estar hecha de cualquier material, preferentemente de un material plástico. Preferentemente, la tapa de extremo tiene una sección transversal circular con un diámetro mayor que el diámetro del cierre.

El cierre puede tener una construcción que comprenda un único componente. Este componente puede denominarse como el cierre o como un miembro central. Si el cierre comprende más de un componente, puede denominarse cierre de múltiples componentes o cierre de múltiples capas. Un cierre de múltiples componentes tiene preferentemente una construcción que comprende un miembro central, que corresponde al cierre o al miembro central del cierre de un solo componente, y adicionalmente una o más capas periféricas que rodean al menos parcialmente y están íntimamente unidas a la superficie periférica del miembro central. De acuerdo con esta realización de la divulgación, el cierre comprende:

- a) un miembro central que comprende al menos un polímero termoplástico, y
- b) al menos una capa periférica que rodea al menos parcialmente y está íntimamente unida a al menos una superficie del miembro central, comprendiendo dicha capa periférica al menos un polímero termoplástico. Esta construcción puede ser preferida para cierres cilíndricos. Un tipo alternativo de cierre que comprende una pluralidad de componentes puede comprender una construcción tal que un miembro central como se describe en el presente documento está provisto de un disco, por ejemplo, un disco hecho de corcho natural, en uno o ambos extremos de terminación planos. El disco o discos, si están presentes, cubren completamente uno o ambos extremos de terminación del cierre. En el caso de un cierre cilíndrico, tales como los que se usan generalmente para botellas de vino tranquilo, el miembro central tiene la forma de un cilindro y los extremos de terminación son los extremos de terminación planos del cilindro. En el caso de un cierre para una botella de vino espumoso, un disco, si está comprendido, preferentemente cubre el extremo de terminación del cierre que está orientado hacia el interior de la botella. También es concebible un segundo disco orientado hacia el exterior de la botella.

En la presente divulgación, la divulgación relacionada con un "miembro central" pretende significar un cierre de un solo componente y/o un miembro central de un cierre de múltiples componentes. Las referencias en el presente documento a un "cierre" abarcan cierres de un solo componente y cierres de múltiples componentes, así como miembros centrales de cierres de múltiples componentes, debido a que los miembros centrales de los cierres de múltiples componentes y los cierres de un solo componente son generalmente idénticos en los cierres divulgados en el presente documento, que tienen la misma composición y las mismas propiedades y características, y que generalmente se forman de la misma manera. Cualquier detalle en el presente documento con respecto a un miembro central se aplica, por tanto, a un cierre de un solo componente, y cualquier detalle en el presente documento con respecto a un cierre o un cierre de un solo componente se aplica asimismo a un miembro central. En particular, cualquier referencia en el presente documento a un miembro central se aplica a la totalidad de un cierre de un solo componente. Las referencias al "material plástico" generalmente pretenden significar el material plástico del miembro central, o de un cierre de un solo componente, aunque la divulgación relacionada con el material plástico también puede aplicarse al material de una capa periférica. Donde se indican en el presente documento, los detalles con respecto al material plástico también pueden aplicarse a una capa periférica, si está presente.

El cierre comprende preferentemente una pluralidad de celdas. En particular, el material plástico comprende preferentemente una pluralidad de celdas. En particular, el material plástico comprende preferentemente una matriz polimérica que comprende una pluralidad de celdas. Preferentemente, el material plástico forma una matriz polimérica que comprende una pluralidad de celdas. El corcho natural comprende una pluralidad de celdas. Por tanto, una pluralidad de celdas ya está comprendida en las partículas de corcho. Una pluralidad de celdas de acuerdo con la invención también está comprendida preferentemente en el material plástico. Una pluralidad de celdas puede estar comprendida, por ejemplo, en un material plástico espumado, también denominado espuma, como un polímero de espuma, como un material plástico de espuma, como una espuma plástica, como una espuma de polímero, como un polímero espumado, como un material polimérico espumado o como un plástico espumado. El material plástico está preferentemente en forma de una espuma. El cierre de acuerdo con la presente divulgación comprende particularmente al menos un material plástico espumado. El material plástico espumado forma preferentemente una matriz polimérica que comprende una pluralidad de celdas. La matriz polimérica forma preferentemente una fase continua en la que está incrustada la pluralidad de partículas de corcho (o la pluralidad de partículas recubiertas como se definen en el presente documento). Una capa periférica, si está presente, también puede comprender una pluralidad de celdas, por ejemplo, en forma de un material al menos parcialmente espumado. Una capa periférica, si está presente, puede formarse con una densidad sustancialmente mayor que el material del núcleo, para impartir las características físicas deseadas al cierre de botella de la presente divulgación. De acuerdo con un aspecto ilustrativo de la presente divulgación, el miembro central es espumado y al menos una capa periférica, si está presente una capa periférica, es sustancialmente no espumada, particularmente no espumada. También es concebible para una capa periférica, si está presente, que sea espumada. Una capa periférica puede espumarse de la misma manera que el miembro central, o en menor medida, por ejemplo, por medio de una cantidad menor de agente espumante (agente

de expansión) o microesferas expansibles en la capa periférica, por ejemplo, para hacerla más flexible. Sin embargo, una capa periférica, si está presente, ventajosamente tiene una densidad más alta que el miembro central.

Se prefiere que la pluralidad de celdas comprendidas en el cierre sea una pluralidad de celdas sustancialmente cerradas, en particular, es una pluralidad de celdas cerradas. Las celdas comprendidas en el corcho natural son celdas cerradas o celdas sustancialmente cerradas. Se prefiere particularmente que la pluralidad de celdas comprendidas en el material plástico sea una pluralidad de celdas sustancialmente cerradas, en particular, una pluralidad de celdas cerradas. En particular, se prefiere que el material plástico comprenda una matriz polimérica que comprenda una pluralidad de celdas, y la pluralidad de celdas en la matriz polimérica es una pluralidad de celdas sustancialmente cerradas, en particular, una pluralidad de celdas cerradas. Por "celdas sustancialmente cerradas" se entiende que, si bien la gran mayoría, por ejemplo, más del 90 %, preferentemente más del 95 %, preferentemente más del 99 % de las celdas en la pluralidad de celdas son celdas cerradas, algunas de las celdas en la pluralidad de celdas, por ejemplo, hasta el 10 %, preferentemente menos del 5 %, preferentemente menos del 1 %, pueden ser celdas abiertas. Por tanto, la pluralidad de celdas del cierre divulgado se define ventajosamente como una pluralidad de celdas sustancialmente cerradas, o que la espuma es una espuma de celdas sustancialmente cerradas. Las espumas de celdas cerradas se definen generalmente como que comprenden celdas, también denominadas poros, que sustancialmente no están interconectadas entre sí. Las espumas de celdas cerradas tienen una mayor estabilidad dimensional, coeficientes de absorción de humedad más bajos y mayor resistencia en comparación con las espumas estructuradas de celdas abiertas. Una capa periférica espumada, si está presente, preferentemente comprende celdas sustancialmente cerradas.

La pluralidad de celdas, en particular, la pluralidad de celdas comprendidas en el material plástico, preferentemente tiene un tamaño de celda promedio 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. Los tamaños de celda promedio en el material plástico también pueden ser de aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 0,3 mm, de aproximadamente 0,075 mm a aproximadamente 0,25 mm, preferentemente de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 0,25 mm, preferentemente de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 0,2 mm. El tamaño de celda promedio se mide de acuerdo con métodos de prueba estándar conocidos por el experto en la materia, preferentemente por medio de microscopía.

Para garantizar que el miembro central o el cierre posea consistencia, estabilidad, funcionalidad y capacidad de proporcionar rendimiento a largo plazo inherentes, el tamaño de celda y/o la distribución de celda de la pluralidad de celdas es preferentemente sustancialmente homogéneo a lo largo de toda la longitud y diámetro del miembro central o el cierre, en particular, en todo el material plástico. De esta manera, se pueden proporcionar cierres y miembros centrales con propiedades sustancialmente uniformes, tales como, por ejemplo, OTR, compresibilidad y recuperación de compresión. Se prefiere que al menos uno del tamaño y la distribución de la pluralidad de celdas en el cierre o en el miembro central sea sustancialmente uniforme a lo largo de al menos uno de la longitud y el diámetro del cierre. De manera particularmente preferente, al menos uno del tamaño y la distribución de la pluralidad de celdas comprendidas en el material plástico de espuma es sustancialmente uniforme a lo largo de al menos uno de la longitud y el diámetro del cierre o el miembro central, preferentemente en todo el material plástico comprendido en el cierre o el miembro central. Dicha uniformidad contribuye a la homogeneidad del cierre o del miembro central, con respecto tanto a la estabilidad estructural como a las propiedades de rendimiento. También contribuye a una distribución homogénea de las partículas de corcho (o las partículas recubiertas) por todo el cierre o el miembro central, proporcionando una matriz polimérica de soporte uniforme y evitando la agrupación o aglomeración de partículas de corcho (o las partículas recubiertas), que podría ser causada, por ejemplo, por puntos débiles localizados en la matriz polimérica.

En otro aspecto ilustrativo, el miembro central o el cierre, en particular el material plástico, comprende celdas cerradas que tienen al menos uno de un tamaño de celda promedio que varía de aproximadamente 0,02 milímetros a aproximadamente 0,50 milímetros y una densidad de celdas que varía de aproximadamente 8.000 celdas/cm³ a aproximadamente 25.000.000 celdas/cm³. Aunque se ha descubierto que esta configuración de celda produce un producto altamente eficaz, se ha descubierto que productos incluso más ventajosos son aquellos en los que dicho miembro central comprende celdas cerradas que tienen al menos uno de un tamaño de celda promedio que varía de aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 0,1 mm y una densidad de celdas que varía de aproximadamente 1.000.000 celdas/cm³ a aproximadamente 8.000.000 celdas/cm³. De acuerdo con una realización, las partículas de corcho que forman el núcleo de las partículas recubiertas como se define en el presente documento, tienen un tamaño de celda promedio en el intervalo de 0,02 mm a 0,05 mm y una densidad de celdas en el intervalo de 4×10^7 a 20×10^7 celdas/cm³. Preferentemente, el material plástico tiene un tamaño de celda promedio en un intervalo de aproximadamente 0,025 mm a aproximadamente 0,5 mm, en particular en el intervalo de aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 0,35 mm, preferentemente en el intervalo de 0,05 mm a aproximadamente 0,3 mm, preferentemente en el intervalo de 0,075 mm a aproximadamente 0,25 mm, preferentemente en el intervalo de 0,1 mm a aproximadamente 0,25 mm, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 0,2 mm y una densidad de celdas en el intervalo de $1,8 \times 10^6$ a 5×10^6 celdas/cm³.

El cierre se puede formar, por ejemplo, por medio de extrusión o moldeo. En cierres conocidos formados a partir de polímeros termoplásticos por medio de extrusión o moldeo, el componente sintético, o el polímero, se puede espumar por medio de un agente de expansión, también denominado agente espumante. Es bien conocido en la industria

emplear un agente de expansión en la formación de material plástico, por ejemplo, material plástico de espuma extruido o moldeado, tal como es ventajoso para el cierre. En la presente divulgación, se puede emplear opcionalmente una variedad de agentes de expansión durante el proceso de fabricación para producir el cierre. Normalmente, se emplean agentes de expansión físicos o agentes de expansión químicos, o una combinación de agentes de expansión físicos y químicos. También se pueden usar microesferas expansibles. El agente de expansión usado en la formación del cierre de la invención se puede seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en microesferas expansibles, agentes de expansión químicos, agentes de expansión físicos y combinaciones de dos o más de los mismos. De manera particularmente preferente, el agente de expansión comprende o es microesferas expansibles.

Los agentes de expansión químicos incluyen azodicarbonamina, azodicarbonamida, azodiisobutiro-nitrato, bencenosulfonhidrazida, 4,4-oxibenceno sulfonilsemicarbazida, p-tolueno sulfonilsemicarbazida, azodicarboxilato de bario, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida y trihidrazinotriazina. Un ejemplo de un agente de expansión químico adecuado es el comercializado por Clariant International Ltd, BU Masterbatches (Rothausstr. 61, 4132 Muttentz, Suiza) con el nombre comercial Hydrocerol®.

Como alternativa, o de forma adicional a, un agente de expansión químico, es posible que se use un agente de expansión inorgánico, o físico, para fabricar el cierre de acuerdo con la presente divulgación. Ejemplos de agentes de expansión físicos incluyen dióxido de carbono, agua, aire, helio, nitrógeno, argón y mezclas de los mismos. El dióxido de carbono y el nitrógeno son agentes de expansión particularmente útiles.

Los agentes de expansión físicos adecuados que se ha descubierto que son eficaces para producir el cierre de la presente divulgación pueden comprender 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 y los hidrocarburos fluorados incluyen, por ejemplo, fluoruro de metilo, perfluorometano, fluoruro de etilo, 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1-10 trifluoroetano (HFC-430a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano, perfluoroetano, 2,2-difluoropropano, 1,1,1-trifluoropropano, perfluoropropano, perfluorobutano, perfluorociclobutano. Los clorocarburos y clorofluorocarburos 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-1-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 clorofluorocarburos totalmente halogenados incluyen tricloromonofluorometano (CFC11), diclorodifluorometano (CFC-12), triclorotrifluoroetano (CFC-113), diclorotetrafluoroetano (CFC-114), cloroheptafluoropropano y diclorohexafluoropropano. Los clorofluorocarburos completamente halogenados no son los preferidos debido a su potencial de agotamiento del ozono. Los alcoholes alifáticos incluyen metanol, etanol, n-propanol e isopropanol.

Si se emplea un agente de expansión químico y/o físico, para controlar el tamaño de celda en el cierre, en particular en el material plástico, y alcanzar el tamaño de celda deseado detallado en el presente documento, a menudo se emplea un agente de nucleación durante el espumado del material plástico. Los agentes de nucleación preferidos se seleccionan del grupo que consiste en silicato de calcio, talco, arcilla, óxido de titanio, sílice, sulfato de bario, tierra de diatomeas y mezclas de ácido cítrico y bicarbonato de sodio, que permiten lograr la densidad de celdas y el tamaño de celda deseados. En una realización particular de la presente invención, se ha descubierto que puede emplearse un agente de nucleación, tal como uno de los enumerados en el presente documento. Las partículas de corcho también pueden actuar como agente de nucleación.

Si se usa un agente de expansión químico o físico, o una combinación de uno o más agentes de expansión químicos y uno o más agentes de expansión físicos, el agente o agentes de expansión pueden incorporarse en el material plástico en una cantidad que varía de aproximadamente el 0,005 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, basándose en el peso total del material plástico.

Para lograr los objetos de la invención, la pluralidad de celdas se obtiene preferentemente usando microesferas expansibles como agente de expansión. Las microesferas expansibles consisten en una fina cubierta termoplástica, generalmente hecha de un copolímero de monómeros tales como cloruro de vinilideno, acrilonitrilo y/o metacrilato de metilo, que encapsula un agente de expansión de hidrocarburo líquido de bajo punto de ebullición, normalmente isobuteno o isopentano. Cuando se calienta, la cubierta polimérica se ablanda gradualmente y el hidrocarburo se expande, aumentando así la presión interna dentro de la microesfera y haciendo que la cubierta polimérica se expanda. Cuando se elimina el calor, la cubierta se endurece y la microesfera permanece en su forma expandida. Cuando están completamente expandidas, el volumen de las microesferas puede aumentar más de 40 veces, potencialmente hasta de 60 a 80 veces. Se cree que en los cierres de la presente invención el polímero o polímeros termoplásticos de la cubierta de microesferas se fusionan en la matriz polimérica mientras se mantiene la integridad de la microesfera o la microesfera expandida y, por tanto, forman al menos una parte de las paredes celulares de la pluralidad de celdas en la matriz polimérica. Se cree que las paredes de celda que definen las celdas en la pluralidad de celdas y que están orientadas hacia el interior de la celda respectiva comprenden predominantemente el polímero o polímeros termoplásticos de las cubiertas de las microesferas expansibles. De esta manera, al menos una celda en la pluralidad de celdas comprendidas en el material plástico está definida por al menos una pared de celda orientada hacia el interior de la celda, comprendiendo el material plástico de al menos una parte de la pared celular una

composición de polímero termoplástico diferente en comparación con el material plástico que forma el resto de la matriz polimérica. Preferentemente, las celdas en la pluralidad de celdas comprendidas en el material plástico están definidas por paredes de celda, comprendiendo el material plástico de las paredes de celda orientadas hacia los interiores de las celdas una composición de polímero termoplástico diferente en comparación con el material plástico que forma el resto de la matriz polimérica. Si se usan microesferas termoplásticas expansibles, no es necesario emplear un agente de nucleación como se describe en el presente documento, preferentemente no se emplea. De manera particularmente preferente, no se añade un agente de nucleación a la composición a partir de la que se forma el cierre.

Las microesferas expansibles se pueden usar en el método de la presente invención en una cantidad que varía de aproximadamente el 0,005 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, preferentemente en una cantidad que varía de aproximadamente el 0,05 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, preferentemente en una cantidad que varía de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso, preferentemente en una cantidad que varía de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 4 % en peso, preferentemente en una cantidad que varía de aproximadamente el 1,0 % en peso a aproximadamente el 4 % en peso, preferentemente en una cantidad que varía de aproximadamente el 1,5 % en peso a aproximadamente el 3 % en peso, preferentemente en una cantidad que varía de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 2,5 % en peso basándose en el peso total de la composición. Las microesferas expansibles se pueden usar en combinación con uno o más agentes de expansión seleccionados de agentes de expansión químicos y agentes de expansión físicos, o se pueden usar microesferas expansibles como el único agente espumante, en ausencia de uno o más agentes de expansión seleccionados de agentes de expansión químicos y agentes de expansión físicos. En ausencia de un agente de expansión tal como un agente de expansión químico y/o un agente de expansión físico, las celdas en la espuma se forman sustancialmente a partir de las microesferas expansibles. En ese caso, la cantidad de microesferas expansibles es preferentemente suficiente para lograr la densidad de espuma deseada del material plástico. De acuerdo con una realización de la invención, si se usan microesferas expansibles como agente espumante en ausencia de un agente de expansión químico o físico, no se usa un agente de nucleación y la composición usada para formar el cierre no comprende un agente de nucleación. De acuerdo con otra realización preferida de la invención, si se usa una combinación de microesferas expansibles con uno o más agentes de expansión químicos y/o físicos, la composición puede comprender un agente de nucleación.

El cierre tiene preferentemente una densidad global en el intervalo de 100 kg/m³ a 500 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 125 kg/m³ a 500 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 150 kg/m³ a 500 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 150 kg/m³ a 480 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 150 kg/m³ a 450 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 175 kg/m³ a 450 kg/m³, o en el intervalo de aproximadamente 200 kg/m³ a 420 kg/m³, o en el intervalo de aproximadamente 200 kg/m³ a 400 kg/m³. La densidad global tiene en cuenta la densidad de las partículas de corcho, que generalmente está en el intervalo de aproximadamente 150 kg/m³ a 280 kg/m³, normalmente en el intervalo de aproximadamente 180 kg/m³ a 280 kg/m³, a menudo aproximadamente 180 kg/m³. El material plástico tiene preferentemente una densidad en el intervalo de aproximadamente 25 kg/m³ a 800 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 50 kg/m³ a 800 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 75 kg/m³ a 800 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 100 kg/m³ a 800 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 150 kg/m³ a 700 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 150 kg/m³ a 600 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 150 kg/m³ a 500 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 180 kg/m³ a 500 kg/m³, o en el intervalo de aproximadamente 200 kg/m³ a 450 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 200 kg/m³ a 420 kg/m³. Estos intervalos de densidad permiten que el cierre alcance las propiedades de cierre deseadas como se divulga en el presente documento.

Se ha descubierto que en los cierres y métodos conocidos para la producción de cierres, en particular métodos de extrusión, lograr una densidad de espuma homogénea deseada, que usa agentes de expansión químicos y/o físicos seleccionados, puede verse afectado negativamente por la presencia de grandes cantidades, tales como mayores de aproximadamente el 40 % en peso, basándose en el peso total del cierre, de partículas de corcho (o las partículas recubiertas como se definen en el presente documento). Se cree que las partículas de corcho (o las partículas recubiertas como se definen en el presente documento) pueden afectar negativamente de alguna manera a la formación de una espuma homogénea con una densidad en el intervalo deseado, cuando se usan agentes de expansión químicos o físicos convencionales seleccionados. Si bien se pueden usar agentes de expansión químicos y/o físicos de acuerdo con la invención, se ha descubierto que el uso de microesferas expansibles generalmente da como resultado una espuma que tiene las propiedades deseadas. En un aspecto preferido del cierre inventivo, se usan microesferas expansibles como agente espumante. En este aspecto, de acuerdo con una realización preferida de la invención, no se emplea ningún agente de expansión químico o físico adicional y ningún agente de nucleación añadido, en particular, no se añade ningún agente de expansión químico o físico adicional y ningún agente de nucleación añadido a la composición usada para formar el cierre.

Una de las dificultades asociadas con la incorporación de partículas de corcho (o las partículas recubiertas como se definen en el presente documento) en una matriz polimérica extruida o moldeada del tipo descrito en el presente documento, particularmente en cantidades más grandes, por ejemplo, cuando se comprende más de

aproximadamente el 40 % en peso de partículas de corcho, radica en incrustar las partículas en la matriz polimérica para que se logre una superficie periférica continua y lisa, sin trozos de corcho sobresalientes y sin áreas discontinuas o rugosas en la superficie periférica. Este es un problema particular con las partes extruidas, debido a que la superficie periférica de la matriz polimérica puede atrapar y arrastrar donde entra en contacto con el equipo de extrusión, dando como resultado una superficie irregular. Si bien una cierta cantidad de rugosidad superficial se puede alisar mediante lijado, por ejemplo, como se hace con los cierres de corcho natural, esto añade una etapa de proceso adicional, además de generar residuos adicionales, que no siempre se pueden reciclar, sino que deben desecharse. De forma adicional, si aumenta la rugosidad de la superficie, cualquier etapa de lijado debe eliminar más material, lo que también puede requerir que el extruido incluya más material, por ejemplo, un diámetro más ancho, para admitir la mayor cantidad de lijado. La presente invención hace posible lograr un extruido cilíndrico o una pieza moldeada en forma de cilindro o un cierre de vino espumoso, con una superficie periférica continua y lisa, o con un pequeño grado de rugosidad superficial que se puede eliminar lijando, preferentemente en donde la superficie periférica continua y lisa comprende el material plástico, incluso cuando están comprendidas más del 50 % en peso de partículas de corcho (o las partículas recubiertas como se definen en el presente documento). Las partículas de corcho (o las partículas recubiertas como se definen en el presente documento) pueden formar parte de la superficie periférica. Esto puede ser ventajoso, entre otras cosas, en términos de apariencia del cierre. En este caso, la pluralidad de partículas (o las partículas recubiertas como se definen en el presente documento), y en particular partículas individuales o grupos de partículas, preferentemente no sobresalen de la superficie periférica. Por consiguiente, se prefiere que el cierre sea cilíndrico, o tenga la forma de un cierre para vino espumoso, y comprenda una superficie periférica, en donde la superficie periférica comprende preferentemente una superficie lisa que comprende material plástico y partículas que comprenden corcho (o las partículas recubiertas como se definen en el presente documento), o comprende una superficie continua y lisa de material plástico.

Una ventaja de los cierres, las composiciones y los métodos definidos en el presente documento es que permiten la prevención o eliminación de la fractura de la masa fundida superficial, también denominada a veces piel de tiburón, en un cierre extruido. Si bien las causas exactas de la fractura de la masa fundida superficial son un tema de debate en la literatura científica, parece que puede producirse una fractura de la masa fundida superficial en las masas fundidas de polímero extruido en función de las velocidades de extrusión, con velocidades de extrusión más altas que dan como resultado un mayor grado de fractura de la masa fundida superficial. A un menor grado de fractura de la masa fundida superficial, las irregularidades de la superficie son menos pronunciadas y pueden aparecer como rugosidades de la superficie. Grados más altos de fractura de la masa fundida superficial dan como resultado deformidades superficiales significativas y fracturación, fisuración o rotura de la superficie del extruido, que no siempre está restringida a la superficie, sino que puede extenderse a una profundidad significativa dentro del extruido. Un grado tan alto de deformación evitaría el uso de un extruido de este tipo como cierre. Matrices poliméricas con una alta carga de partículas de corcho, por ejemplo, más del 40 % en peso de partículas de corcho, o más del 50 % en peso de partículas de corcho, basándose en el peso total de la formulación, son susceptibles a la fractura por tensión de la masa fundida. Esto afecta significativamente a la ventana disponible de parámetros de procesamiento para la producción de cierres cilíndricos extruidos tales como los definidos en el presente documento. La presente invención permite la reducción o sustancialmente la eliminación de la fractura de la masa fundida superficial, mientras se mantienen métodos de producción y parámetros de procesamiento comercial y técnicamente ventajosos.

Un aspecto ventajoso del cierre es que la distribución de las partículas de corcho (o las partículas recubiertas como se definen en el presente documento) en el cierre es preferentemente sustancialmente uniforme a lo largo de al menos uno de la longitud y el diámetro del cierre. Esto evita áreas de debilidad dentro del cierre, por ejemplo, regiones que comprenden sustancialmente partículas de corcho (o las partículas recubiertas como se definen en el presente documento) sin suficiente material plástico para formar una matriz de soporte, lo que puede dar como resultado el desmoronamiento y la rotura del cierre. La presente invención logra esto mediante la selección de componentes de composición, en particular, la combinación de material plástico y partículas de corcho pre-recubiertas ("partículas recubiertas") como se describe en el presente documento. El uso opcional de microesferas expansibles como agente espumante de acuerdo con una realización preferida de esta invención también puede contribuir a lograr esta ventaja, por ejemplo, contribuyendo a la formación de una matriz polimérica celular estable homogénea que es capaz de soportar una distribución uniforme de las partículas de corcho (o las partículas recubiertas como se definen en el presente documento) en toda la matriz. La composición exacta usada puede variar dentro de los parámetros e intervalos divulgados en el presente documento.

El cierre puede formarse por medio de moldeo, por ejemplo, moldeo por inyección o moldeo por compresión, particularmente moldeo por compresión, o por medio de extrusión. La presente divulgación es ventajosa para formar cierres por moldeo, por ejemplo, porque permite una formación más rápida que los procesos de moldeo conocidos, por ejemplo, debido a que el tiempo de moldeo depende más del tiempo que se tarda en fundir, si aún no está fundido, y opcionalmente espumar el primer y/o segundo material plástico, en lugar del tiempo necesario para que reaccionen los materiales de moldeo, por ejemplo, en una polimerización y/o una reacción de reticulación, como es el caso de los procesos de moldeo conocidos para formar cierres. La presente divulgación también puede permitir el moldeo a temperaturas más bajas, dado que la temperatura de moldeo dependerá principalmente del punto de fusión del primer y/o segundo material plástico, y/o de la temperatura de activación del agente de expansión. Por tanto, la presente divulgación tiene el potencial de permitir tiempos de formación por moldeo más cortos, posiblemente a temperaturas más bajas, lo que no solo da como resultado ventajas de proceso, sino que también requiere una menor entrada de

energía y, por tanto, es más respetuoso con el medio ambiente. Estas ventajas son adicionales a las ventajas asociadas con polímeros termoplásticos en lugar de termoendurecibles como material de cierre. El método de moldeo de la presente divulgación también tiene la ventaja adicional sobre los métodos de moldeo conocidos de que, por ejemplo, la cantidad de compresión aplicada para formar un cierre puede reducirse o incluso eliminarse.

Preferentemente, el cierre se forma por medio de extrusión. La extrusión permite una producción en masa continua, fiable y cómoda de cierres que incluyen componentes poliméricos. Una de las ventajas de la presente invención es que hace posible fabricar cierres por medio de extrusión, en contraste con muchos de los métodos conocidos, que solo son posibles usando técnicas de moldeo discontinuo.

De acuerdo con una realización, el cierre no comprende una capa periférica formada por separado que rodea y está íntimamente unida a la superficie periférica del cierre. Si una capa periférica separada de este tipo no está comprendida, el cierre de acuerdo con la invención se forma preferentemente por medio de moldeo o por medio de monoextrusión, preferentemente por medio de monoextrusión. Esto significa que se forma un extruido que tiene un único componente, una varilla cilíndrica alargada. Esto también corresponde a un miembro central de la presente divulgación.

Es posible que el cierre comprenda una o más capas periféricas que rodean periféricamente y están íntimamente unidas a la superficie periférica del cierre, también denominado miembro central. Una capa periférica opcional está preferentemente unida íntimamente a sustancialmente toda la superficie periférica del miembro central, en particular, toda la superficie periférica de un miembro central sustancialmente cilíndrico. Si existen grandes áreas no unidas, podrían resultar trayectorias de flujo para gas y líquido. En consecuencia, el interacoplamiento unido, seguro e íntimo de al menos una capa periférica con el miembro central es ventajoso para lograr un cierre de botella para la industria vitivinícola. Para lograr una interconexión unida integral entre la al menos una capa periférica y el miembro central, la al menos una capa periférica se forma alrededor del miembro central de una manera que asegura un acoplamiento unido íntimo.

El cierre de acuerdo con la presente divulgación se forma preferentemente por extrusión. Si el cierre comprende una o más capas periféricas, estos se forman preferentemente como una capa separada o como capas separadas, por medio de coextrusión. Particularmente, el interacoplamiento unido, íntimo y seguro deseado se logra mediante la coextrusión simultánea de la al menos una capa periférica y el miembro central o aplicando la al menos una capa periférica a la longitud alargada continua de material después de la que se ha formado una longitud alargada continua de material. Empleando cualquiera de los procesos, se logra el interacoplamiento unido íntimo de la al menos una capa periférica a la longitud alargada continua de material.

En un aspecto particular de la presente invención, por lo tanto, el cierre puede producirse mediante un proceso que comprende al menos una etapa de proceso de coextrusión. De acuerdo con este aspecto de la divulgación, el cierre sintético comprende un miembro central y una capa periférica, que se forman por coextrusión. Los métodos de coextrusión adecuados son conocidos por el experto en la materia.

En un aspecto de la presente invención, que comprende un miembro central y una capa periférica, dicho miembro central y dicha al menos una capa periférica se extruyen de manera sustancialmente simultánea. En otro aspecto, el miembro central se extruye por separado y, posteriormente, dicha al menos una capa periférica se forma en un equipo de extrusión que rodea y envuelve periféricamente el miembro central preformado.

En aspectos adicionales del cierre divulgado, que comprende dos o más capas periféricas, es posible que una primera capa periférica que está en interacoplamiento unido, íntimo y seguro con la superficie exterior de un miembro central, particularmente con la superficie cilíndrica exterior de un miembro central cilíndrico se forme por extrusión sustancialmente simultánea con el miembro central, o por extrusión posterior, o por moldeo, como se describe en el presente documento. Una segunda y posteriores capas periféricas pueden formarse de la misma manera mediante extrusión sustancialmente simultánea con el miembro central y la primera o capas periféricas adicionales, o mediante extrusión posterior, como se describe en el presente documento para la primera capa periférica. Con múltiples capas periféricas también es posible que dos o más capas periféricas se extruyan posteriormente, como se describe en el presente documento, pero de forma sustancialmente simultánea entre sí.

En una realización del cierre, el cierre no comprende una capa periférica. Esto puede preferirse, por ejemplo, con cierres para botellas de vino espumoso, pero también se puede preferir con cierres cilíndricos, por ejemplo, para botellas de vino tranquilo. Es una ventaja de la presente divulgación que incluso en ausencia de una capa periférica, un cierre de acuerdo con la invención tiene una superficie suficientemente lisa para su uso como un cierre incluso si las partículas de corcho (o partículas recubiertas como se definen en el presente documento) están comprendidas en más del 50 % en peso, por ejemplo, el 51 % en peso o más del peso total del cierre.

El cierre comprende un primer y un segundo material plástico, comprendiendo cada uno de dicho primer y segundo material plástico al menos un polímero termoplástico. Los primer y segundo materiales plásticos pueden ser idénticos o diferentes. Los primer y segundo materiales plásticos se pueden elegir independientemente. En otras palabras: El material plástico elegido para el recubrimiento de las partículas (primer material plástico) puede ser el mismo o

diferente del segundo material. Cualquier cosa que se describa en el presente documento con respecto al "material plástico" puede aplicarse al primer material plástico y/o al segundo material plástico. El material plástico puede comprender un polímero termoplástico, o más de un polímero termoplástico, por ejemplo dos, tres o más polímeros termoplásticos. Si se usan microesferas expansibles como agente espumante (agente de expansión), el material plástico normalmente comprende más de un polímero termoplástico. Esto se debe a que el polímero o polímeros termoplásticos de las cubiertas de microesferas permanecen en el cierre. Si las microesferas expansibles se proporcionan en forma de una mezcla madre, una suspensión, o similar, cualquier polímero u otro componente, en particular componentes sólidos, también presente en la mezcla madre, suspensión o similar también estará comprendido en el precursor de cierre, en el cierre y en la composición usada para elaborar el cierre. El término "polímero" pretende incluir todos los materiales que tienen una cadena polimérica compuesta por muchas subunidades, que pueden ser iguales o diferentes, tales como, por ejemplo, todos los tipos de homopolímeros y copolímeros, incluyendo copolímeros estadísticos, copolímeros aleatorios, copolímeros de injerto, copolímeros periódicos, copolímeros en bloque, cualquiera de los cuales puede ser de cadena lineal o ramificada. El término "termoplástico" tiene su significado habitual en la técnica.

De acuerdo con un aspecto preferido del cierre, el material plástico es procesable termoplásticamente. Esto significa que el material plástico del cierre, una vez formado en el cierre, puede reformarse o reprocesarse térmicamente, es decir, aplicando calor. Esto se logra preferentemente si el material plástico comprende polímero termoplástico sin reticulante añadido. Sin embargo, es posible añadir pequeñas cantidades de reticulante o de algunos tipos de pegamento, tal como pegamento epoxi, por ejemplo, para modificar la reología o hacer que los polímeros sean compatibles, y aún así conservar la procesabilidad termoplástica. La procesabilidad termoplástica puede ser ventajosa si se desea separar las partículas de corcho, por ejemplo, para reciclar o reutilizar cualquier parte del cierre, tal como las partículas de corcho o el material plástico o ambos. La procesabilidad termoplástica del material plástico distingue los cierres de cierres conocidos que comprenden partículas de corcho, que generalmente se forman por moldeo reactivo que implica polimerización *in situ* para formar polímeros no termoplásticos tales como poliuretanos o poliacrilatos, o incluyen polímeros termoendurecibles, o reticulantes que reducen o impiden la procesabilidad térmica, o reticulantes en una cantidad que reduce o impide la procesabilidad térmica. Estos cierres no termoplásticos conocidos no pueden procesarse térmicamente, haciéndolo difícil, si no imposible, separar diferentes componentes tales como corcho y polímero y, por tanto, reciclar o reutilizar por separado cualquier parte del cierre. La formulación de los cierres de la presente invención, que permite la formación de los cierres mediante métodos de extrusión termoplástica o moldeo, contribuye a que esto sea posible.

De acuerdo con una realización de la presente invención, al menos un, preferentemente cada polímero termoplástico comprendido en el material plástico es opcionalmente un polímero de baja densidad que tiene una densidad no espumada en el intervalo de 0,7 g/cm³ a 1,4 g/cm³. Este aspecto puede ser particularmente ventajoso si el miembro central comprende cantidades mayores de partículas de corcho (o partículas recubiertas como se definen en el presente documento) dentro de los intervalos divulgados en el presente documento, por ejemplo, más del 40 % en peso, más del 45 % en peso, más del 50 % en peso y particularmente más del 51 % en peso de partículas. Una densidad de polímero más baja ayuda a compensar un posible aumento en la densidad del cierre resultante de la inclusión de las partículas.

En un aspecto ilustrativo de acuerdo con la presente invención, el cierre comprende, como su componente principal, un miembro central formado a partir de extruido, material plástico conformado que comprende uno o más polímeros termoplásticos, seleccionados de copolímeros, homopolímeros o combinaciones de dos o más cualesquiera de los mismos. Aunque cualquier material polimérico termoplástico conocido, particularmente cualquier material polimérico termoplástico espumable se puede emplear en el cierre de la presente divulgación, el material plástico se selecciona preferentemente para producir propiedades físicas similares al corcho natural, para poder proporcionar un cierre sintético para reemplazar el corcho natural como cierre para botellas de vino. A modo de ejemplo, el material plástico para el miembro central puede ser un material plástico de espuma de celdas cerradas.

Si el cierre comprende una o más capas periféricas, el material de una o más capas periféricas comprende uno o más polímeros termoplásticos. En un aspecto ilustrativo, la al menos una capa periférica, si está comprendida, comprende un polímero termoplástico idéntico o similar al polímero termoplástico comprendido en el miembro central. Una capa periférica puede, por otro lado, comprender un polímero termoplástico que es diferente del polímero termoplástico o polímeros termoplásticos comprendidos en el miembro central. Sin embargo, como se detalla en el presente documento, en cualquier caso, independientemente del polímero o polímeros, las características físicas impartidas a una capa periférica preferentemente difieren sustancialmente de las características físicas del miembro central, en particular, la densidad de la capa periférica es sustancialmente mayor que la densidad del miembro central. Una densidad de capa periférica preferida está en el intervalo de 50 kg/m³ a 1500 kg/m³, preferentemente en el intervalo de 100 kg/m³ a 1500 kg/m³, preferentemente en el intervalo de 200 kg/m³ a 1500 kg/m³, preferentemente en el intervalo de 300 kg/m³ a 1500 kg/m³, preferentemente en el intervalo de 400 kg/m³ a 1500 kg/m³, preferentemente en el intervalo de 500 kg/m³ a 1500 kg/m³, preferentemente en el intervalo de 600 kg/m³ a 1500 kg/m³, preferentemente en el intervalo de 700 kg/m³ a 1500 kg/m³, preferentemente en el intervalo de 750 kg/m³ a 1500 kg/m³, o en el intervalo de 700 kg/m³ a 1350 kg/m³, o en el intervalo de 700 kg/m³ a 1100 kg/m³, o en el intervalo de 750 kg/m³ a 1350 kg/m³, o en el intervalo de 750 kg/m³ a 1100 kg/m³.

De acuerdo con un aspecto preferido del cierre, el material plástico comprende uno o más polímeros que son biodegradables de acuerdo con la norma ASTM D6400. Como las partículas de corcho son biodegradables, si el material plástico comprende uno o más polímeros biodegradables, la mayoría o la totalidad del cierre se puede hacer para que sea biodegradable. Si se desea que un cierre de múltiples componentes sea biodegradable, compostable o reciclable, preferentemente tanto el material plástico del miembro central como el material plástico de la capa o capas periféricas son biodegradables, compostables o reciclables.

Preferentemente, del 50 % en peso al 100 % en peso del cierre, preferentemente del 60 % en peso al 100 % en peso del cierre, preferentemente del 70 % en peso al 100 % en peso del cierre, preferentemente del 80 % en peso al 100 % en peso del cierre, preferentemente del 85 % en peso al 100 % en peso del cierre, preferentemente del 85 % en peso al 99,9 % en peso del cierre, preferentemente del 90 % en peso al 99,9 % en peso del cierre, preferentemente del 90 % en peso al 99 % en peso del cierre, preferentemente del 90 % en peso al 98 % en peso del cierre, basándose en el peso total del cierre, incluyendo cualquier capa o capas periféricas si están presentes, es biodegradable, según se determina, por ejemplo, por la norma ASTM D6400. Si se usa un agente de expansión químico o físico para formar el material plástico de espuma, puede ser posible lograr hasta e incluyendo aproximadamente el 100 % de biodegradabilidad del cierre, por ejemplo, del 90 % en peso al 100 % en peso del cierre, preferentemente del 95 % en peso al 100 % en peso del cierre, preferentemente del 98 % en peso al 100 % en peso del cierre, basándose en el peso total del cierre, seleccionando uno o más polímeros termoplásticos biodegradables como material plástico. Las formulaciones de polímero actualmente disponibles para las cubiertas de microesferas expansibles comerciales no son biodegradables. Si se fabrica un cierre de acuerdo con la invención usando microesferas expansibles actualmente disponibles como agente espumante (agente de expansión), el cierre incluirá aproximadamente la misma cantidad en porcentaje en peso de polímero no biodegradable que la cantidad en porcentaje en peso de las microesferas expansibles en el cierre, y la porción biodegradable del cierre disminuirá correspondientemente en la misma cantidad. Por consiguiente, si se emplean microesferas expansibles como agente espumante (agente de expansión), el material plástico puede comprender hasta el 10 % en peso, preferentemente de aproximadamente el 0,005 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, preferentemente en una cantidad que varía de aproximadamente el 0,05 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, preferentemente en una cantidad que varía de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, preferentemente en una cantidad que varía de aproximadamente el 1,0 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, preferentemente en una cantidad que varía de aproximadamente el 1,0 % en peso a aproximadamente el 8 % en peso, preferentemente en una cantidad que varía de aproximadamente el 1,0 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso, preferentemente en una cantidad que varía de aproximadamente el 1,0 % en peso a aproximadamente el 4 % en peso, o en una cantidad que varía de aproximadamente el 1,5 % en peso a aproximadamente el 4,0 % en peso, basándose en el peso total del material plástico, de polímero termoplástico no biodegradable. Lo mismo es generalmente cierto para cualquier polímero o polímeros que puedan estar presentes en una mezcla madre o suspensión de microesferas expansibles. Por ejemplo, una mezcla madre disponible en el mercado de Expancel de Akzo Nobel puede incluir otros polímeros tales como copolímero de etileno y acetato de vinilo, EVA. Estos otros componentes no se eliminan, sino que permanecen en el cierre y, si no son biodegradables, disminuyen aún más la cantidad en porcentaje en peso de material biodegradable en la misma cantidad. No obstante, la cantidad total de material no biodegradable permanece preferentemente dentro de los intervalos anteriores. En caso de que estén disponibles microesferas expansibles biodegradables adecuadas y/o mezclas madre o suspensiones en las que los polímeros biodegradables reemplacen a los polímeros no biodegradables, la cantidad de material biodegradable en el cierre se puede aumentar en consecuencia. Las suspensiones pueden ser ventajosas a este respecto, por ejemplo, una suspensión que comprende solo microesferas expansibles y líquido portador. Las mezclas madre en forma sólida pueden ser ventajosas por otras razones, tales como la facilidad de manejo, dosificación, almacenamiento y/o suministro a una etapa de método.

Mientras que el corcho es biodegradable, puede que no sea biodegradable según lo determinado por la norma ASTM D6400. En ese caso, si el material plástico, o un porcentaje en peso del material plástico, es biodegradable de acuerdo con la norma ASTM D6400, el cierre es biodegradable de acuerdo con la norma ASTM D6400 en la medida del contenido de material plástico biodegradable o del porcentaje en peso del material plástico biodegradable comprendido en el cierre.

El material plástico del cierre comprende preferentemente uno o más polímeros termoplásticos seleccionados del grupo que consiste en: polietilenos; polietilenos con catalizador de metaloceno; polibutanos; polibutilenos; poliuretanos termoplásticos; siliconas; resinas a base de vinilo; elastómeros termoplásticos; poliésteres; copolímeros etilénicos-acrílicos; copolímeros de etileno-acetato de vinilo; copolímeros de etileno-acrilato de metilo; poliolefinas termoplásticas; vulcanizados termoplásticos; poliolefinas flexibles; fluoroelastómeros; fluoropolímeros; politetrafluoroetilenos; copolímeros de etileno-acrilato de butilo; caucho de etileno-propileno; caucho de estireno butadieno; copolímeros en bloque de estireno butadieno; copolímeros de etileno-etilo-acrílico; ionómeros; polipropilenos; copolímeros de polipropileno y comonómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con los mismos; copolímeros de olefina; copolímeros en bloque de olefina; copolímeros de olefina cíclica; copolímeros en bloque de estireno etileno butadieno estireno; copolímeros en bloque de estireno etileno butileno estireno; copolímeros en bloque de estireno butadieno estireno; copolímeros en bloque de estireno isopreno estireno; copolímeros en bloque de estireno isobutileno; copolímeros en bloque de estireno isopreno; copolímeros en bloque de estireno etileno propileno estireno; copolímeros en bloque de estireno etileno propileno; polivinilalcohol; polivinilbutiral; polihidroxialcanoatos; copolímeros

de hidroxialcanoatos y monómeros de polímeros biodegradables; ácido poliláctico; copolímeros de ácido láctico y monómeros de polímeros biodegradables; copoliésteres alifáticos; policaprolactona; poliglicólido; poli(3-hidroxibutirato); poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato); poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato); poli(butilensuccinato); poli(butilensuccinato-co-adipato); poli(trimetilenterefalato); copoliésteres alifático-aromáticos, en particular, copoliésteres alifático-aromáticos que comprenden unidades derivadas de recursos renovables y/o unidades derivadas de recursos fósiles, en particular uno o más copoliésteres alifático-aromáticos seleccionados de poli(butilenadipato-co-terefalato); poli(butilensuccinato-co-terefalato); poli(butilensebacato-co-terefalato); polímeros derivados de ácido láctico, copolímeros de ácido láctico y monómeros de polímeros biodegradables, en particular seleccionados de ácido poliláctico; copolímeros de ácido láctico caprolactona ácido láctico; copolímeros de ácido láctico óxido de etileno ácido láctico; polímeros formados a partir de unidades monoméricas seleccionadas de cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y metacrilato de metilo; copolímeros formados a partir de dos o más unidades monoméricas seleccionadas de cloruro de vinilideno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo; PEF, PTF, poliésteres de base biológica y combinaciones de dos o más de los mismos.

Los polímeros termoplásticos para el material plástico pueden seleccionarse del grupo que consiste en poliolefinas, en particular polietilenos y/o polipropilenos. Si se emplea un polietileno, en un aspecto ilustrativo del cierre divulgado en el presente documento, el polietileno puede comprender uno o más polietilenos seleccionados del grupo que consiste en polietilenos de alta densidad, densidad media, baja densidad, baja densidad lineal, ultra alta densidad y densidad media baja. Materiales plásticos adecuados para el cierre, o el elemento central del mismo, pueden ser polietileno, en particular, LDPE y/o copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA). Estos materiales se pueden usar solos o en combinación con uno o más de otros polímeros termoplásticos divulgados en el presente documento, en particular con PE de metaloceno o PP de metaloceno, particularmente con PE de metaloceno.

El cierre puede comprender un copolímero de olefina cíclica. Copolímeros de olefina cíclica adecuados, así como métodos para su síntesis y caracterización, se describen en la Patente de EE. UU. n.º 8.063.163 B2, cuyos contenidos en relación con los mismos se incorporan por referencia en el presente documento y forman parte de la presente divulgación. Un copolímero de olefina cíclica adecuado está disponible en el mercado bajo el nombre Topas® Elastomer E-140 de Topas Advanced Polymers, Alemania. Un copolímero de olefina cíclica preferido es un copolímero de etileno y norborneno.

Los materiales plásticos particularmente preferidos son elastómeros termoplásticos basados en uno o más poliésteres. Los elastómeros termoplásticos tienen propiedades tanto termoplásticas como elastoméricas y, a veces, también se denominan cauchos termoplásticos. Las propiedades elastoméricas pueden ser útiles en los cierres, ya que pueden contribuir, por ejemplo, a la elasticidad, la recuperación de compresión y la compresibilidad, entre otras. Los elastómeros son generalmente termoendurecibles y, por tanto, no procesables termoplásticamente. Por esta razón, los elastómeros generalmente no se pueden reciclar. Tampoco pueden procesarse termoplásticamente, por ejemplo, por medio de extrusión. Los elastómeros termoplásticos son procesables termoplásticamente y pueden reciclarse. Los elastómeros termoplásticos basados en poliésteres pueden ser adicionalmente biodegradables en un grado significativo debido a los enlaces éster, que se escinden más fácilmente que otros tipos de enlaces poliméricos. También se pueden considerar elastómeros termoplásticos basados en una o más poliamidas. Sin embargo, se prefieren los elastómeros termoplásticos basados en uno o más poliésteres. Todo el material plástico puede formarse a partir de uno o más elastómeros termoplásticos, o el material plástico puede comprender uno o más elastómeros termoplásticos, en particular, uno o más elastómeros termoplásticos basados en uno o más poliésteres, en una cantidad de hasta el 80 % en peso, particularmente en una cantidad en un intervalo del 2 % en peso al 80 % en peso, particularmente en una cantidad en un intervalo del 5 % en peso al 80 % en peso, particularmente en una cantidad en un intervalo del 10 % en peso al 80 % en peso, particularmente en una cantidad en un intervalo del 15 % en peso al 80 % en peso, particularmente en una cantidad en un intervalo del 20 % en peso al 80 % en peso, particularmente en una cantidad en un intervalo del 25 % en peso al 80 % en peso.

Es ventajoso que el cierre sea al menos parcialmente biodegradable, compostable, reciclable, o que se haga usando al menos una proporción de materiales renovables y/o sostenibles. Si se desea que el cierre sea biodegradable o biodegradable en más del 85 % en peso, preferentemente en más del 90 % en peso, el material plástico comprende preferentemente uno o más polímeros termoplásticos biodegradables. En particular, el material plástico comprende preferentemente uno o más polímeros termoplásticos biodegradables seleccionados del grupo que consiste en polihidroxialcanoatos; copolímeros de hidroxialcanoatos y monómeros de polímeros biodegradables; ácido poliláctico; copolímeros de ácido láctico y monómeros de polímeros biodegradables; copoliésteres alifáticos; copoliésteres alifático-aromáticos; policaprolactona; poliglicólido; poli(3-hidroxibutirato); poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato); poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato); poli(butilensuccinato); poli(butilensuccinato-co-adipato); poli(trimetilentereftalato); poli(butilenadipato-co-tereftalato); poli(butilensuccinato-co-tereftalato); poli(butilensebacato-co-tereftalato); copolímeros de ácido láctico caprolactona ácido láctico; copolímeros de ácido láctico óxido de etileno ácido láctico; y combinaciones de cualquiera de dos o más de los mismos. Si está comprendido un polihidroxialcanoato (PHA), los monómeros de polihidroxialcanoato contienen preferentemente al menos cuatro átomos de carbono, preferentemente cuatro o cinco átomos de carbono. Ventajosamente, la unidad de repetición del polihidroxialcanoato de acuerdo con la presente divulgación comprende en donde R es un grupo alquilo lineal o ramificado con la fórmula C_nH_{2n+1} siendo n un número entero de 1 a 15, particularmente de 1 a 6. Si se emplea un PHA, en un aspecto ilustrativo de la presente divulgación, el PHA comprende preferentemente uno o más PHA seleccionados del grupo que consiste

- en poli(3-hidroxibutirato), poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) y poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato). Ventajosamente, estos polímeros tienen un peso molecular de 100.000 g/mol a 1.000.000 g/mol y/o un punto de fusión de 100 °C a 200 °C. Las mezclas de uno o más PHA con poli(ácido láctico) también son particularmente útiles. Si se emplea un poliéster, en un aspecto ilustrativo de la presente divulgación, el poliéster comprende preferentemente uno o más poliésteres seleccionados del grupo que consiste en policaprolactona, poliglicólido, poli(butilensuccinato), poli(ácido láctico), polibutilensuccinatoadipato, politrimetilentereftalato, polibutilenadipatotereftalato, polibutilensuccinatotereftalato, polibutilensebacatotereftalato. Si se emplea un copolímero en bloque de ácido láctico, en un aspecto ilustrativo de la presente divulgación, el copolímero en bloque de ácido láctico comprende copolímeros de ácido láctico-caprolactona-ácido láctico, copolímeros de ácido láctico-óxido de etileno-ácido láctico. Los polímeros termoplásticos biodegradables particularmente preferidos son polibutilensebacato-co-tereftalato ("PBSeT"), polibutilenadipato-co-tereftalato ("PBAT") y ácido poliláctico ("PLA"). Cualquiera de los polímeros termoplásticos divulgados en el presente documento puede usarse solo como material plástico o en cualquier combinación de porcentaje en peso con uno cualquiera o más de otros polímeros termoplásticos divulgados en el presente documento.
- Se prefiere que el material plástico comprenda uno o más polímeros termoplásticos seleccionados del grupo que consiste en (co)poliésteres alifáticos, copolíesteres alifático-aromáticos, ácido poliláctico, EVA, polímeros olefinicos tales como polietileno de metaloceno, copolímeros en bloque estirénicos y cualquier combinación de dos o más de los mismos.
- Si se usan microesferas expansibles como agente espumante (agente de expansión), el material plástico puede comprender además uno o más polímeros termoplásticos seleccionados del grupo que consiste en polímeros formados a partir de unidades monoméricas seleccionadas de cloruro de vinilideno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo; copolímeros formados a partir de dos o más unidades monoméricas seleccionadas de cloruro de vinilideno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo; y combinaciones de cualquiera de dos o más de los mismos. Si las microesferas expansibles se usan en forma de una mezcla madre, el material plástico puede comprender adicionalmente un polímero adicional, que puede o no ser biodegradable.

Un polímero termoplástico biodegradable particularmente preferido es uno o más copolíesteres alifático-aromáticos. De acuerdo con un aspecto preferido del cierre, el cierre comprende un copoliéster alifático-aromático. El copoliéster alifático-aromático se selecciona preferentemente de copolíesteres alifático-aromáticos que tienen una temperatura de transición vítrea medida por calorimetría de barrido dinámico (DSC) de acuerdo con la norma ASTM D3418-15 de menos de 0 °C, preferentemente menos de -4 °C, más preferentemente menos de -10 °C, más preferentemente menos de -20 °C, más preferentemente menos de -30 °C. El copoliéster alifático-aromático es preferentemente un copoliéster estadístico a base de al menos ácido adipico y/o ácido sebácico. En un copoliéster estadístico, las unidades monoméricas constituyentes se distribuyen irregularmente a lo largo de la cadena polimérica. Los copolíesteres estadísticos a veces también se denominan copolíesteres aleatorios. En general, se prefieren los copolíesteres alifático-aromáticos que comprenden unidades de tereftalato derivadas de ácido tereftálico o un ácido tereftálico sustituido como unidad aromática. Copolíesteres alifático-aromáticos que comprenden unidades de tereftalato derivadas de ácido tereftálico o un ácido tereftálico sustituido como unidad aromática y unidades alifáticas derivadas de ácidos orgánicos alifáticos difuncionales y/o alcoholes alifáticos difuncionales, tales como diácidos alifáticos, dioles alifáticos, o unidades alifáticas que comprenden al menos una funcionalidad alcohol y al menos una funcionalidad ácido, se han encontrado capaces de cumplir con los requisitos impuestos a los materiales plásticos para cierres como se describe en el presente documento, en particular, cierres para botellas de vino. Preferentemente, el copoliéster alifático-aromático de acuerdo con la divulgación es un copoliéster o un copoliéster estadístico a base de 1,4-butanodiol, ácido adipico o ácido sebácico y ácido tereftálico o un derivado de ácido tereftálico formador de éster. Preferentemente, el copoliéster alifático-aromático de acuerdo con la divulgación presenta una temperatura de transición vítrea medida de acuerdo con la norma ASTM D 3418-15 de -25 °C a -40 °C, más preferentemente de -30 °C a -35 °C, y/o un área de temperaturas de fusión de 100 °C a 120 °C, más preferentemente de 105 °C a 115 °C. Esto asegura propiedades de manejo y uso adecuadas en un intervalo de temperatura típico. El copoliéster alifático-aromático de acuerdo con la divulgación puede tener un índice de fluidez volumétrica ("MVR") medido a 190 °C, 2,16 kg de acuerdo con la norma ISO 1133, o a 190 °C/5 kg de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,5 a 7,0 ml/10 min, particularmente en el intervalo de 2 a 6,5 ml/10 min, más particularmente en el intervalo de 2,5 a 6,0 ml/10 min, más particularmente medido a 190 °C, 2,16 kg de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 2,5 a 4,5 ml/10 min, o más particularmente medido a 190 °C, 5,00 kg de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 2,5 a 5,5 ml/10 min. El copoliéster alifático-aromático de acuerdo con la divulgación puede tener un índice de fluidez ("MFI"), también denominado tasa de fluidez, medido a 190 °C, 2,16 kg de acuerdo con la norma ISO 1133, o a 190 °C/5 kg de acuerdo con la norma ISO 1133, en el intervalo de 1,5 a 15,0 g/10 min, particularmente en el intervalo de 2 a 14 g/10 min, más particularmente en el intervalo de 2,5 a 12,0 g/10 min, más particularmente medido a 190 °C, 2,16 kg de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 2,5 a 10 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 2,5 a 8 g/10 min, o más particularmente medido a 190 °C, 5,00 kg de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 2,5 a 10 g/10 min, en el intervalo de 2,5 a 8 g/10 min. Antes de medir el MVR o el MFI, el polímero puede secarse a una temperatura y durante un tiempo suficiente para eliminar suficiente agua para minimizar cualquier efecto plastificante del agua sobre una masa fundida del plástico, por ejemplo, a una temperatura en un intervalo de 50 °C a 90 °C, o a una temperatura en un intervalo de 60 °C a 80 °C, o preferentemente a una temperatura en un intervalo de 65 °C a 75 °C, y un tiempo seleccionado de hasta 24 h, en particular 20h, 15h, 12h, 10 h, 8 h, 6 h, 5 h, 4 h, 3 h, 2 h o 1 h o menos de 1 h, por ejemplo 0,5 h; el secado se puede llevar a cabo, por ejemplo, durante 6 h a 70 °C, o durante

5 h, 4 h, 3 h, 2 h o 1 h a 70 °C, o durante 0,5 h a 70 °C. Puede ser ventajoso si el polímero o polímeros termoplásticos comprendidos en el material plástico pueden procesarse de manera similar, usando el mismo equipo y en condiciones similares a los polímeros que ya se conocen y se usan en la formación de cierres, tales como polietileno, en particular, polietileno con catalizador de metaloceno. El MVR y MFI del polímero o polímeros termoplásticos comprendidos en el material plástico están preferentemente en un intervalo que permite que el material plástico se forme mediante procesamiento térmico como se describe en el presente documento, en particular usando equipos existentes, por ejemplo, equipos y/o procesos adecuados para el procesamiento de polietileno, en particular polietileno de metaloceno, al tiempo que garantiza una resistencia mecánica suficiente del artículo final. La densidad del copoliéster alifático-aromático puede estar, preferentemente está en el intervalo divulgado en el presente documento como densidad de polímero no espumado.

Los polímeros termoplásticos biodegradables particularmente preferidos son uno o más seleccionados del grupo que consiste en polibutlenadipatotereftalatos; polibutlensuccinatotereftalatos; polibutlensebacatotereftalatos; y combinaciones de dos o más de los mismos. Un copoliéster alifático-aromático termoplástico biodegradable disponible en el mercado adecuado es Ecoflex® C1200 de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania o de BASF Corporation de Wyandotte, Mich. (EE.UU.). Ecoflex® C1200 es un copolímero de tereftalato de polibutleno adipato (PBAT) que es un copolímero estadístico, copoliéster alifático-aromático basado en los monómeros 1,4-butanodiol, ácido adípico y ácido tereftálico en la cadena polimérica. Otro copoliéster alifático-aromático termoplástico biodegradable disponible en el mercado adecuado es Ecoflex® FS de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania o de BASF Corporation de Wyandotte, Mich. (EE.UU.). Ecoflex® FS es un copolímero de tereftalato de polibutleno sebacato (denominado PBSeT o PBST) que es un copolímero estadístico, copoliéster alifático-aromático basado en los monómeros 1,4-butanodiol, ácido sebácico y ácido tereftálico en la cadena polimérica. El PBSeT tiene la ventaja adicional de que el ácido sebácico se deriva de recursos renovables (no fósiles), mejorando así aún más la huella ambiental de PBSeT en comparación con los polímeros derivados completamente o en mayor medida de recursos fósiles.

Si el cierre comprende una o más capas periféricas, la capa o capas periféricas pueden comprender un polímero termoplástico idéntico o similar al polímero termoplástico comprendido en el miembro central. Una capa periférica puede, por otro lado, comprender un polímero termoplástico que es diferente del polímero termoplástico o polímeros termoplásticos comprendidos en el miembro central.

De acuerdo con un aspecto ilustrativo del cierre que comprende un miembro central y al menos una capa periférica, la capa periférica comprende al menos un polímero termoplástico seleccionado del grupo que consiste en polietilenos, polietilenos con catalizador de metaloceno, polipropilenos, polipropilenos con catalizador de metaloceno, polibutenos, polibutilenos, otras poliolefinas, poliolefinas fluoradas, particularmente polietilenos parcialmente fluorados o perfluorados,

poliuretanos, caucho EPDM, siliconas, resinas a base de vinilo, elastómeros termoplásticos, poliésteres, copolímeros etilénicos acrílicos, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acrilato de metilo, poliuretanos termoplásticos, poliuretanos de tipo poliéter, olefinas termoplásticas, vulcanizados termoplásticos, poliolefinas flexibles, fluoroelastómeros, fluoropolímeros, polietilenos, politetrafluoroetilenos y mezclas de los mismos, copolímeros de etileno-acrilato de butilo, caucho de etileno-propileno, caucho de estireno butadieno, copolímeros en bloque de estireno butadieno, copolímeros de etileno-etilo-acrílico, ionómeros, polipropilenos y copolímeros de polipropileno y comonómeros etilénicamente insaturados copolimerizables, copolímeros de olefina, copolímeros en bloque de olefina, copolímeros de olefina cíclica, copolímeros en bloque de estireno etileno butadieno estireno, copolímeros en bloque de estireno etileno butileno estireno, copolímeros en bloque de estireno etileno butadieno estireno, copolímeros en bloque de estireno isopreno estireno, copolímeros en bloque de estireno isobutileno, copolímeros en bloque de estireno isopreno, copolímeros en bloque de estireno etileno propileno estireno, copolímeros en bloque de estireno etileno propileno,

polivinilalcohol, polivinilbutiral, polihidroxialcanoatos, copolímeros de hidroxialcanoatos y monómeros de polímeros biodegradables, copoliésteres alifáticos, poli(ácido láctico), copolímeros de ácido láctico y monómeros de polímeros biodegradables, policaprolactona, poliglicólido, poli(3-hidroxibutirato), poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato), poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato), poli(butilensuccinato), copoliésteres aromáticos-alifáticos, por ejemplo, poli(butilensuccinato-co-adipato), poli(trimetilenteraftalato), poli(butilenadipato-co-tereftalato), poli(butilensuccinato-co-tereftalato), poli(butilensebacato-co-tereftalato), copolímeros de ácido láctico caprolactona ácido láctico, copolímeros de ácido láctico óxido de etileno ácido láctico y combinaciones de dos o más de los mismos. De acuerdo con un aspecto ilustrativo de la presente divulgación, dicha al menos una capa periférica se define adicionalmente como que comprende uno seleccionado del grupo que consiste en plásticos espumados y plásticos no espumados, que tiene ventajosamente una densidad sustancialmente mayor que el miembro central, para impartir las características físicas deseadas al cierre de botella de la presente divulgación. En particular, la composición empleada para la al menos una capa periférica se selecciona particularmente para resistir las fuerzas de compresión impuestas sobre la misma

por las mordazas de la máquina taponadora. Sin embargo, muchos polímeros diferentes, como se detalla en el presente documento, son capaces de soportar estas fuerzas y, como resultado, pueden emplearse para la al menos una capa periférica.

Ejemplos particulares del material plástico para la al menos una capa periférica son polietileno, un vulcanizado termoplástico, copolímeros en bloque de estireno etileno butileno estireno, poli(butilenadipatotereftalato) (PBAT), polibutilensebacato cotereftalato (PBSeT), copolímeros de ácido láctico-caprolactona-ácido láctico y combinaciones de los mismos. Si se desea, dicha al menos una capa periférica puede formarse a partir de un material transparente.

Asimismo, el material seleccionado para dicha al menos una capa periférica puede ser diferente del del miembro central.

Para formar cierres de botella que comprenden un miembro central y al menos una capa periférica con algunas o todas las propiedades físicas y químicas inherentes deseables detalladas anteriormente, puede ser ventajoso comprender polietileno con catalizador de metaloceno en al menos una capa periférica. Como se detalla en el presente documento, al menos una capa periférica puede comprender, por ejemplo, sustancialmente polietileno con catalizador de metaloceno como componente único, o el polietileno con catalizador de metaloceno puede combinarse con uno o más elastómeros termoplásticos, por ejemplo, con uno o más elastómeros termoplásticos como se han detallado anteriormente. Si el cierre comprende una capa periférica, al menos una capa periférica puede comprender, por ejemplo, uno o más polietilenos seleccionados del grupo que consiste en polietilenos de densidad media, polietilenos de densidad media-baja y polietilenos de baja densidad en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 100 % en peso, particularmente en el intervalo de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 80 % en peso, particularmente en el intervalo de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 60 % en peso, particularmente en el intervalo de aproximadamente el 15 % a aproximadamente el 40 % en peso, basándose en el peso de toda la composición.

Si bien las capas periféricas que comprenden polietilenos proporcionan propiedades de rendimiento de cierre preferidas, para formar cierres de botella que comprenden un miembro central y al menos una capa periférica con algunas o todas las propiedades físicas y químicas inherentes deseables de acuerdo con la presente invención, en particular, mayor respeto por el medio ambiente, en particular, mayor biodegradabilidad del cierre, se prefiere que al menos una capa periférica, si están presentes una o más capas periféricas, comprenda poli(butilenadipatotereftalato) (PBAT) y/o polibutilensebacato cotereftalato (PBSeT). Como se detalla en el presente documento, al menos una capa periférica, si está presente, puede comprender PBAT y/o PBSeT como sustancialmente el único componente polimérico o, si se desea, PBAT y/o PBSeT pueden combinarse con uno o más elastómeros termoplásticos, particularmente con uno o más elastómeros termoplásticos como se han detallado anteriormente, particularmente con uno o más elastómeros termoplásticos biodegradables como se han detallado anteriormente. En este sentido, se ha encontrado ventajoso que al menos una capa periférica comprenda particularmente uno o más poliésteres seleccionados del grupo de poliésteres biodegradables en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 100 % en peso, particularmente en el intervalo de aproximadamente el 15 % a aproximadamente el 95 % en peso, particularmente en el intervalo de aproximadamente el 25 % a aproximadamente el 90 % en peso, basándose en el peso de toda la composición.

En una construcción ilustrativa de esta realización, el PBAT y/o PBSeT preferidos empleados para formar la al menos una capa periférica es o comprende Ecoflex®, que es comercializado por BASF Corporation de Wyandotte, Mich. (EE.UU.). Se ha descubierto que este compuesto produce una capa exterior en combinación con el miembro central que logra al menos una, particularmente más de una, particularmente casi todas o incluso todas las características físicas y químicas adecuadas para lograr un cierre altamente eficaz para la industria vitivinícola. Este puede ser un polímero Ecoflex® F o Ecoflex® FS, como se divulga en el presente documento.

Una formulación que se ha descubierto que es altamente eficaz para proporcionar una capa periférica comprende al menos un ácido láctico y/o al menos un copolímero en bloque de estireno. Los copolímeros en bloque de estireno adecuados que entran en consideración pueden seleccionarse del grupo que consiste en copolímeros en bloque de estireno etileno butadieno estireno, copolímeros en bloque de estireno etileno butileno estireno, copolímeros en bloque de estireno etileno butileno, copolímeros en bloque de estireno butadieno estireno, copolímeros en bloque de estireno isopreno estireno, copolímeros en bloque de estireno isopreno, copolímeros en bloque de estireno etileno propileno estireno, copolímeros en bloque de 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 bloque de estireno se selecciona del grupo que consiste en copolímeros en bloque de estireno etileno butadieno estireno, copolímeros en bloque de estireno etileno butileno estireno, copolímeros en bloque de estireno etileno propileno estireno, copolímeros en bloque de estireno etileno propileno y combinaciones de dos o más de los mismos. Ejemplos de copolímeros en bloque de estireno disponibles en el mercado de acuerdo con la presente divulgación son SBS, SIS, SEBS, SIBS, SEP, SEEPS, MBS, que están disponibles, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Styroflex® y Styrolux® (BASF Corporation de Wyandotte, Mich., Estados Unidos), Septon® Q, Septon® V e Hybar (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), serie Elastocon® (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), series RTP 2700 y 6000 (RTP), Invision® (A. Schulman), Dryflex® (VTC Elastotechnik), Quintac® (Zeon), Megol® y Raplan® (API spa), Asaprene™ y Tufprene™ (Asahi Kasei), Lifoflex (Müller Kunststoffe, Alemania),

Thermolast® (Kraiburg TPE GmbH & Co. KG, Waldkraiberg, Alemania) o Kraton®, por ejemplo Kraton® D, Kraton® G o Kraton® FG (Kraton Polymers, Houston, Texas, EE. UU.). Los copolímeros de ácido láctico adecuados que entran en consideración pueden seleccionarse del grupo que consiste en copolímeros en bloque de ácido láctico caprolactona ácido láctico, copolímeros en bloque de ácido láctico óxido de etileno ácido láctico y mezclas de los mismos. Se pueden encontrar otras fuentes de polímeros biodegradables en "Bio-Based Plastics: Materials and Applications", Stephan Kabasci, editor, John Wiley & Sons, 2014, ISBN 978-1119994008.

Otra formulación que se ha descubierto que es altamente eficaz para proporcionar una capa periférica comprende al menos un vulcanizado termoplástico.

Otra formulación que se ha descubierto que es altamente eficaz 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 lograr un cierre comercialmente viable comprende al menos uno de al menos un poliuretano termoplástico de tipo poliéter y al menos un copolímero en bloque de olefina o una mezcla de al menos dos de los mismos.

Cada uno de los materiales divulgados como adecuados para una capa periférica puede usarse solo o en combinación con uno o más de estos materiales. Al emplear este material o estos materiales y formar el material o los materiales en acoplamiento unido, circundante, periférico con cualquier miembro central espumado deseado, se puede lograr un cierre multicapa altamente eficaz que puede proporcionar al menos una, particularmente más de una, particularmente casi todas o incluso todas las propiedades adecuadas para un cierre de botella de vino.

En una construcción ilustrativa de esta realización, el poliuretano termoplástico de tipo poliéter particular empleado para formar la al menos una capa periférica comprende Elastollan® LP9162, fabricado por BASF Corporation de Wyandotte, Mich. (EE.UU.). Se ha descubierto que este compuesto produce una capa exterior en combinación con el miembro central que proporciona al menos una, particularmente más de una, particularmente casi todas o incluso todas las características físicas y químicas adecuadas para lograr un cierre altamente eficaz para la industria vitivinícola.

En otro aspecto ilustrativo del cierre divulgado que comprende un miembro central y al menos una capa periférica, la capa periférica comprende vulcanizados termoplásticos (TPV). Dichos vulcanizados termoplásticos son bien conocidos en la técnica y están disponibles en el mercado, por ejemplo, bajo el nombre comercial Santoprene® de ExxonMobil Chemical Company de Houston, Texas (EE. UU.), Sarlink® de Teknor Apex BV, Geleen (NL) u OnFlex® de PolyOne Inc. de Avon Lake, Ohio (EE. UU.).

Además de emplear el poliuretano termoplástico de tipo poliéter detallado anteriormente, otra composición que se ha descubierto que es altamente eficaz para proporcionar al menos uno, particularmente más de uno, particularmente casi todos o incluso todos los atributos deseables para al menos una capa periférica es una mezcla de al menos una poliolefina, particularmente al menos una poliolefina termoplástica y al menos un vulcanizado termoplástico. La construcción de un cierre que usa una capa periférica formada a partir de esta mezcla proporciona un cierre que es muy adecuado para su uso como cierre de botella de vino.

Una composición adicional que puede proporcionar al menos uno, particularmente más de uno, particularmente casi todos o incluso todos los atributos deseables para al menos una capa periférica es una mezcla de al menos una poliolefina, particularmente al menos una poliolefina termoplástica y al menos un copolímero en bloque de estireno, o una mezcla de al menos un vulcanizado termoplástico y al menos un copolímero en bloque de estireno. La construcción de un cierre que usa una capa periférica formada a partir de esta mezcla proporciona un cierre que es muy adecuado para su uso como cierre de botella de vino.

En otra realización alternativa, se puede lograr un cierre empleando al menos uno de al menos un polietileno con catalizador de metaloceno y al menos un copolímero en bloque de olefina, ya sea independientemente o en combinación con al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polietilenos de baja densidad, polietilenos de densidad media y polietilenos de densidad media baja.

Una composición adicional que se ha descubierto que es altamente eficaz para proporcionar al menos uno, particularmente más de uno, particularmente casi todos o incluso todos los atributos deseables para al menos una capa periférica, y se prefiere de acuerdo con la presente invención, es una mezcla de al menos un poliéster, particularmente al menos un copoliéster aromático-alifático estadístico y al menos un copolímero en bloque de ácido láctico. Una mezcla adecuada de al menos un poliéster, preferentemente al menos un copoliéster aromático-alifático estadístico, preferentemente PBAT y/o PBSeT, y al menos un polímero de ácido láctico o derivado de ácido láctico, en particular, al menos un copolímero en bloque de ácido láctico, comprende el poliéster, preferentemente el copoliéster aromático-alifático estadístico en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 95 % en peso, o en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 80 % en peso, o en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 70 % en peso, o en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 40 % a aproximadamente el 60 % en peso, basándose en el peso de toda la composición del polímero de ácido láctico o derivado de ácido láctico, preferentemente el copolímero en bloque de ácido láctico, en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 95 % a aproximadamente el 5 %

en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 80 % a aproximadamente el 20 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 70 % a aproximadamente el 30 % en peso, particularmente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 60 % a aproximadamente el 40 % en peso, basándose en el peso de toda la composición. Las proporciones en peso ilustrativas de copolímero en bloque de ácido láctico respecto a copoliéster alifático-aromático estadístico son de aproximadamente 95:5, aproximadamente 90:10, aproximadamente 85:15, aproximadamente 80:20, aproximadamente 75:25, aproximadamente 70:30, aproximadamente 65:35, aproximadamente 60:40, aproximadamente 55:45, aproximadamente 50:50, basándose en el peso total de copolímero en bloque de ácido láctico y copoliéster alifático-aromático estadístico. La construcción de un cierre que usa una capa periférica formada a partir de esta mezcla proporciona un cierre que es muy adecuado para su uso como cierre de botella de vino, particularmente un cierre de botella de vino biodegradable.

Todavía otros compuestos adicionales que se ha descubierto que proporcionan capas periféricas altamente eficaces para formar cierres, de acuerdo con la presente divulgación, comprenden Teflon®, compuestos fluoroelastoméricos y fluoropolímeros. Estos compuestos, ya sea que se empleen individualmente o en combinación entre sí o con los otros compuestos detallados anteriormente, se ha descubierto que son altamente eficaces 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 cierres de botellas.

Cualquiera de los compuestos detallados en el presente documento para proporcionar la al menos una capa periférica puede emplearse solo o en combinación entre sí, usando métodos de preparación adecuados detallados en el presente documento para producir una capa periférica que está unida de manera segura e integral al miembro central y/o a una capa periférica diferente, como una capa exterior espumada o una capa exterior no espumada, o como una capa intermedia.

De acuerdo con un aspecto particular de la presente invención, al menos un, preferentemente cada, polímero termoplástico comprendido en la capa periférica es biodegradable de acuerdo con la norma ASTM D6400.

La al menos una capa periférica, si está presente, particularmente la capa periférica exterior está formada particularmente con un espesor y/o una densidad que son capaces de impartir las características físicas deseadas, tales como resistencia a las condiciones de embotellado, al cierre. La al menos una capa periférica, particularmente la capa periférica externa está, en particular, formada con una densidad sustancialmente mayor que el núcleo interno y/o con un espesor seleccionado.

Por consiguiente, dicha al menos una capa periférica, si está presente, se define particularmente adicionalmente como que comprende un espesor que varía de aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 5 mm. Aunque se ha descubierto que este intervalo es eficaz para producir un cierre que es completamente funcional y logra la mayoría o todos los objetivos deseados, el aspecto ilustrativo para botellas de vino comprende particularmente un espesor que varía de aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 2 mm, de modo que los límites inferiores ilustrativos para el espesor son de aproximadamente 0,05 mm, aproximadamente 0,06 mm, aproximadamente 0,07 mm, aproximadamente 0,08 mm, aproximadamente 0,09 mm, aproximadamente 0,1 mm, aproximadamente 0,2 mm, aproximadamente 0,3 mm, aproximadamente 0,4 mm o aproximadamente 0,5 mm y

los límites superiores ilustrativos para el espesor son de aproximadamente 1 mm, aproximadamente 2 mm, aproximadamente 3 mm, aproximadamente 4 mm o aproximadamente 5 mm. El espesor ilustrativo de la al menos una capa periférica, si está presente, puede seleccionarse de acuerdo con criterios tales como, por ejemplo, la composición, propiedades físicas y/o la densidad del material de la al menos una capa periférica y las propiedades deseadas de la al menos una capa periférica.

Como se expone en el presente documento, el interacoplamiento unido íntimo de la al menos una capa periférica, si está presente, al miembro central es ventajoso para proporcionar un cierre de botella capaz de usarse en la industria vitivinícola. En este sentido, aunque se ha descubierto que los métodos detallados en el presente documento proporcionan un interacoplamiento unido íntimo y seguro de la al menos una capa periférica al miembro central, se pueden emplear capas alternativas o productos químicos de unión, dependiendo de los materiales particulares usados para formar el miembro central y la al menos una capa periférica.

Si se desea, para un cierre divulgado que comprende un miembro central y al menos una capa periférica, se pueden emplear agentes de unión o capas de unión conocidas por el experto en la materia en la superficie exterior del miembro central para proporcionar un interacoplamiento unido íntimo y seguro de la al menos una capa periférica con el mismo. Si se emplea una capa de unión, la capa de unión se interpondría efectivamente entre el miembro central y la al menos una capa periférica para proporcionar un interacoplamiento unido íntimo uniéndola eficazmente a la capa periférica y el miembro central a la capa de unión en posición intermedia. Sin embargo, independientemente de qué proceso o procedimiento de unión se emplee, todas estas realizaciones alternativas están dentro del alcance de la presente invención. Si está presente más de una capa periférica, dichos agentes de unión o capas de unión pueden emplearse de manera similar entre las respectivas capas periféricas.

El cierre comprende una pluralidad de partículas de corcho (o partículas recubiertas como se definen en el presente documento). Las partículas de corcho (o partículas de corcho recubiertas como se definen en el presente documento) pueden tener una distribución de tamaño de partícula medida por medio de tamizado mecánico, de acuerdo con el método de prueba de la norma ISO ICS 19.120, de modo que el valor D50 está en el intervalo de 0,25 milímetros a 5 milímetros. La pluralidad de partículas tiene preferentemente un D50 determinado de acuerdo con el método de prueba ICS 19.120, en el intervalo de 0,3 mm a 3 mm, o en el intervalo de 0,5 mm a 2,0 mm, particularmente en el intervalo de más de 1,0 mm a 2,0 mm. El tamaño de partícula se determina para la pluralidad de partículas, o para las partículas de corcho, en particular para las partículas de corcho que están comprendidas en la pluralidad de partículas, antes de su incorporación en el cierre, en particular, antes de proporcionar la pluralidad de partículas a un método de acuerdo con la presente divulgación.

Como alternativa o adicionalmente, las partículas de corcho (o las partículas recubiertas como se definen en el presente documento) pueden definirse por su tamaño de partícula promedio o medio medido por medio de tamizado mecánico, de acuerdo con el método de prueba de la norma ISO ICS 19.120. Preferentemente, el tamaño de partícula promedio o medio de las partículas está en el intervalo de 0,25 mm a 5 mm, preferentemente en el intervalo de 0,5 mm a 4 mm, preferentemente en el intervalo de 0,5 mm a 6 mm, preferentemente en el intervalo de 0,5 mm a 5,0 mm, preferentemente en el intervalo de 0,5 mm a 4,0 mm, preferentemente en el intervalo de 0,8 mm a 4,0 mm, preferentemente en el intervalo de 0,8 mm a 3,8 mm, preferentemente en el intervalo de 0,8 mm a 3,5 mm, preferentemente en el intervalo de 1,0 mm a 3,5 mm, preferentemente en el intervalo de 1,0 mm a 3,3 mm, lo más preferentemente en el intervalo de 1,0 mm a 3,0 mm. La pluralidad de partículas puede tener, como alternativa o adicionalmente, un tamaño de partícula promedio o medio o un valor D50 en el intervalo de más de 2,0 mm a 10,0 mm, particularmente en el intervalo de más de 2,0 mm a 8,0 mm, preferentemente en el intervalo de más de 2,0 mm a 5,0 mm, o en el intervalo de más de 2,0 mm a 4,0 mm, preferentemente en el intervalo de más de 2,0 mm a 3,5 mm, particularmente en el intervalo de más de 2,0 mm a 3,0 mm. Los intervalos preferidos para el tamaño de partícula promedio o medio o D50 se seleccionan de los intervalos de 0,9 mm a 1,0 mm, de 1,0 mm a 2,0 mm, de 1,5 mm a 2,5 mm, de 2,0 mm a 3,0 mm, de 2,5 mm a 3,5 mm y de 3,0 mm a 4,0 mm. Los intervalos particularmente preferidos para el tamaño de partícula promedio o D50 se seleccionan de los intervalos de 1,0 mm a 2,0 mm y de 2,0 mm a 3,0 mm, o de más de 1,0 mm a menos de 2,0 mm, o de más de 2,0 mm a 3,0 mm.

Es posible que la pluralidad de partículas recubiertas (a) que comprenden corcho comprenda una mezcla de dos o más tamaños de partícula promedio D50 diferentes. En particular, el corcho dentro de las partículas recubiertas puede comprender una mezcla de dos o más tamaños de partícula promedio D50 diferentes. Por ejemplo, la pluralidad de partículas recubiertas (a), en particular, las partículas de corcho comprendidas en las partículas recubiertas, pueden comprender una mezcla de partículas más grandes definidas como que tienen un tamaño de partícula promedio D50 en el intervalo de 1,0 mm a 3,0 mm, o de más de 1,0 mm a 3,0 mm, o de 1,0 mm a 2,5 mm, o de más de 1,0 mm a 2,5 mm, o de 1,0 mm a 2,0 mm, o de más de 1,0 mm a 2,0 mm; y partículas más pequeñas definidas como que tienen un tamaño de partícula promedio D50 de 1,0 mm o menos, por ejemplo, de 0,1 mm a 1,0 mm o de 0,1 a menos de 1,0 mm, o de 0,2 a 1,0 mm o de 0,2 a menos de 1,0 mm, o de 0,3 a 1,0 mm o de 0,3 a menos de 1,0 mm, o de 0,4 a 1,0 mm o de 0,4 a menos de 1,0 mm, más particularmente de 0,5 a 1,0 mm o de 0,5 a menos de 1,0 mm.

Los dos tipos de tamaño de partícula pueden estar presentes en cualquier proporción entre sí. Por ejemplo, puede haber una mayor proporción de partículas más grandes en relación con partículas más pequeñas, o puede haber una mayor proporción de partículas más pequeñas en relación con partículas más grandes. Las cantidades son relativas entre sí, por lo que una cantidad relativa mayor significa por encima del 50 % en peso y una cantidad relativa menor significa por debajo del 50 % en peso, basándose en el peso total de las partículas. La principal diferencia entre estos dos tipos de proporción es el aspecto visual del cierre. Las partículas más pequeñas con un tamaño de partícula promedio D50 como se define en el presente documento pueden contribuir a una apariencia más uniforme del cierre. Puede ser ventajoso tener una mayor cantidad de partículas más pequeñas en relación con partículas más grandes. Las partículas más grandes con un tamaño de partícula promedio D50 como se define en el presente documento pueden contribuir a la cohesión y estabilidad del cierre.

Se puede emplear una mezcla de partículas más grandes y partículas más pequeñas como se define en el presente documento. El método de la presente invención define un aspecto preferido, en donde las partículas recubiertas que comprenden corcho, en particular, las partículas de corcho comprendidas en las partículas recubiertas, comprenden una mezcla de al menos:

del 5 % en peso al 100 % en peso, particularmente en un intervalo del 10 % en peso al 95 % en peso, particularmente en un intervalo del 20 % en peso al 90 % en peso, particularmente en un intervalo del 30 % en peso al 80 % en peso, particularmente en un intervalo del 40 % en peso al 75 % en peso, particularmente en un intervalo del 50 % en peso al 75 % en peso, particularmente en un intervalo del 55 % en peso al 75 % en peso, particularmente en un intervalo del 60 % en peso al 70 % en peso, basándose en el peso total de las partículas de corcho, de partículas más pequeñas, en particular, partículas de corcho más pequeñas que tienen una distribución de tamaño de partícula D50 medida por medio de tamizado mecánico de acuerdo con la norma ISO ICS 19.120 y, en particular, la norma ISO 2591-1:1988 en el intervalo de 1,0 mm o menos, por ejemplo, de 0,1 mm a 1,0 mm o de 0,1 a menos de 1,0 mm, o de 0,2 a 1,0 mm o de 0,2 a menos de 1,0 mm, o de 0,3 a 1,0 mm o de 0,3 a menos de 1,0 mm, o de 0,4 a 1,0 mm o de 0,4 a menos de 1,0 mm, más particularmente de 0,5 a 1,0 mm o de 0,5 a menos

de 1,0 mm; y

del 0 % en peso al 95 % en peso, particularmente en un intervalo del 5 % en peso al 90 % en peso, particularmente en un intervalo del 10 % en peso al 80 % en peso, particularmente en un intervalo del 20 % en peso al 70 % en peso, particularmente en un intervalo del 25 % en peso al 60 % en peso, particularmente en un intervalo del 25 % en peso al 50 % en peso, particularmente en un intervalo del 25 % en peso al 45 % en peso, particularmente en un intervalo del 30 % en peso al 40 % en peso, basándose en el peso total de las partículas de corcho, de partículas más grandes, en particular, partículas de corcho más grandes que tienen una distribución de tamaño de partícula D50 medida por medio de tamizado mecánico de acuerdo con la norma ISO ICS 19.120 y, en particular, la norma ISO 2591-1:1988, en el intervalo de 1,0 mm a 3,0 mm, o de más de 1,0 mm a 3,0 mm, o de 1,0 mm a 2,5 mm, o de más de 1,0 mm a 2,5 mm, o de 1,0 mm a 2,0 mm, o de más de 1,0 mm a 2,0 mm.

El método de la presente invención define un aspecto adicional, en donde las partículas que comprenden corcho, en particular, las partículas de corcho comprendidas en las partículas recubiertas, comprenden una mezcla de al menos: del 5 % en peso al 100 % en peso, particularmente en un intervalo del 10 % en peso al 95 % en peso, particularmente en un intervalo del 20 % en peso al 90 % en peso, particularmente en un intervalo del 30 % en peso al 90 % en peso, particularmente en un intervalo del 40 % en peso al 85 % en peso, particularmente en un intervalo del 50 % en peso al 85 % en peso, particularmente en un intervalo del 55 % en peso al 85 % en peso, particularmente en un intervalo del 60 % en peso al 85 % en peso, basándose en el peso total de las partículas de corcho, de partículas más grandes, en particular, partículas de corcho más grandes que tienen una distribución de tamaño de partícula D50 medida por medio de tamizado mecánico de acuerdo con la norma ISO ICS 19.120 y, en particular, la norma ISO 2591-1:1988, en el intervalo de 1,0 mm a 3,0 mm, o de más de 1,0 mm a 3,0 mm, o de 1,0 mm a 2,5 mm, o de más de 1,0 mm a 2,5 mm, o de 1,0 mm a 2,0 mm, o de más de 1,0 mm a 2,0 mm; y del 0 % en peso al 95 % en peso, particularmente en un intervalo del 5 % en peso al 90 % en peso, particularmente en un intervalo del 10 % en peso al 80 % en peso, particularmente en un intervalo del 10 % en peso al 70 % en peso, particularmente en un intervalo del 15 % en peso al 60 % en peso, particularmente en un intervalo del 15 % en peso al 50 % en peso, particularmente en un intervalo del 15 % en peso al 45 % en peso, particularmente en un intervalo del 15 % en peso al 40 % en peso, basándose en el peso total de las partículas de corcho, de partículas más pequeñas, en particular, partículas de corcho más pequeñas que tienen una distribución de tamaño de partícula D50 medida por medio de tamizado mecánico de acuerdo con la norma ISO ICS 19.120 y, en particular, la norma ISO 2591-1:1988 en el intervalo de 1,0 mm o menos, por ejemplo, de 0,1 mm a 1,0 mm o de 0,1 a menos de 1,0 mm, o de 0,2 a 1,0 mm o de 0,2 a menos de 1,0 mm, o de 0,3 a 1,0 mm o de 0,3 a menos de 1,0 mm, o de 0,4 a 1,0 mm o de 0,4 a menos de 1,0 mm, más particularmente de 0,5 a 1,0 mm o de 0,5 a menos de 1,0 mm.

Se cree que el uso de partículas más grandes como se definen en el presente documento, por ejemplo, en las cantidades definidas en el presente documento, puede ser ventajoso para las propiedades mecánicas del cierre. El uso de partículas más pequeñas como se definen en el presente documento, por ejemplo, en las cantidades definidas en el presente documento, contribuye a proporcionar una apariencia visual del cierre que se asemeja más a un cierre de corcho natural.

Como se usa en el presente documento, el término "partícula" puede referirse al núcleo que comprende material de corcho (por ejemplo, una partícula de corcho que forma el núcleo de la partícula recubierta) o a la partícula recubierta como se define en el presente documento o a ambos. Lo mismo se aplica a la expresión "pluralidad de partículas".

De acuerdo con un aspecto del cierre de acuerdo con la presente divulgación, el cierre comprende un miembro central y no comprende una capa periférica. En este aspecto, el miembro central forma todo el cierre, y la pluralidad de partículas está comprendida en el miembro central. Este aspecto puede ser ventajoso particularmente para reducir el coste por cierre y simplificar la producción.

Si está comprendida una capa periférica, las partículas de corcho (o las partículas recubiertas como se definen en el presente documento) están comprendidas en al menos uno del miembro central y la capa periférica, preferentemente en el miembro central o la capa periférica, o en el miembro central y la capa periférica.

En un aspecto particular de la presente invención, las partículas de corcho (o las partículas recubiertas como se definen en el presente documento) están comprendidas en el miembro central y en la capa periférica, si está presente una capa periférica.

En un aspecto adicional de la presente invención, la pluralidad de partículas está comprendida en el miembro central y está sustancialmente ausente de la capa periférica, si está presente una capa periférica.

En un aspecto particular de la presente invención, el cierre comprende una capa periférica y las partículas de corcho (o las partículas recubiertas como se definen en el presente documento) están comprendidas en la capa periférica. De acuerdo con este aspecto, las partículas de corcho (o las partículas recubiertas como se definen en el presente documento) pueden estar sustancialmente ausentes del miembro central.

En otra realización, el cierre no comprende una capa periférica, o no comprende una capa periférica extruida por separado.

La pluralidad de partículas recubiertas puede estar comprendida en una cantidad en el intervalo del 51 % en peso al 80 % en peso, o en una cantidad en el intervalo del 51 % en peso al 85 % en peso, más particularmente en una cantidad en el intervalo del 52 % en peso al 75 % en peso, más particularmente en una cantidad en el intervalo del 53 % en peso al 70 % en peso, más particularmente en una cantidad en el intervalo de más del 55 % en peso al 65 % en peso, o en una cantidad en el intervalo del 51 % en peso al 60 % en peso, más particularmente en una cantidad en el intervalo del 51 % en peso al 55 % en peso, o en una cantidad en el intervalo del 55 % en peso al 60 % en peso, en cada caso basándose en el peso total del cierre.

La pluralidad de partículas recubiertas puede estar comprendida en una cantidad en el intervalo del 52 % en peso al 100 % en peso, basándose en el peso total del cierre o basándose en el peso total de la composición divulgada en el presente documento.

Cuando se hace referencia a los métodos de la presente invención, las cantidades en porcentaje en peso de los respectivos componentes (a), (b), (c), (d), (e) y (f) se basan en el peso total de la composición formada en la etapa de método i.

De acuerdo con un aspecto del cierre que comprende una capa periférica, la pluralidad de partículas recubiertas puede estar comprendida en la capa periférica. Sin embargo, la pluralidad de partículas recubiertas está preferentemente comprendida en el miembro central, o tanto en el miembro central como en la capa periférica.

La inclusión de la pluralidad de partículas recubiertas puede afectar negativamente a la procesabilidad de la composición usada para preparar un cierre de la presente invención, así como potencialmente afectar negativamente al rendimiento y a las propiedades del cierre. Para reducir o eliminar cualquier reducción en la procesabilidad o el rendimiento, particularmente debido a la pluralidad de partículas recubiertas, el cierre puede comprender opcionalmente uno o más auxiliares tecnológicos. Uno o más auxiliares tecnológicos pueden estar comprendidos como un aditivo (f) o como un lubricante (d).

Los uno o más auxiliares tecnológicos pueden estar comprendidos en al menos el componente de cierre que comprende la pluralidad de partículas recubiertas. El auxiliar tecnológico o auxiliares tecnológicos preferidos se seleccionan preferentemente de auxiliares tecnológicos que son capaces de modificar la procesabilidad de la formulación durante la formación del cierre, tal como la procesabilidad en estado fundido de la formulación durante la formación del cierre por medio de extrusión o moldeo, particularmente por medio de extrusión. Las modificaciones de proceso y procesabilidad pueden ser, por ejemplo, reducción de la presión y/o temperatura de funcionamiento, fricción reducida entre la composición y el equipo de conformación, dispersabilidad mejorada del corcho en la matriz polimérica, humectabilidad mejorada del corcho en la matriz polimérica, liberación de par mejorada para mejorar el flujo durante la extrusión, reducción o eliminación de la fractura de la masa fundida durante la extrusión, reducción de la acumulación en troquel, velocidad mejorada y mayor rendimiento, viscosidad de la masa fundida, tasa de fluidez, índice de fluidez, estabilidad térmica y/o propiedades superficiales. El auxiliar tecnológico o auxiliares tecnológicos ayudan preferentemente a mejorar las propiedades mecánicas y de rendimiento del cierre, tales como el tamaño de celda y/o la densidad de celdas del material plástico, estabilidad de las celdas, distribución homogénea de la pluralidad de partículas en toda la matriz polimérica, viscosidad en condiciones de cizallamiento y/o temperatura variables, en particular, cizallamiento y/o temperatura aumentados, y similares. Una ventaja particular que se ha observado con el auxiliar tecnológico o auxiliares tecnológicos es que la densidad del material plástico en el cierre se puede reducir en comparación con la densidad del material plástico en los cierres que no comprenden uno o más auxiliares tecnológicos de acuerdo con la invención. La menor densidad del material plástico contribuye a lograr los objetos de la invención, tales como, por ejemplo, contenido reducido de material plástico del cierre, elasticidad, compresibilidad y distribución uniforme de la pluralidad de partículas en todo el material plástico. Como el auxiliar tecnológico o auxiliares tecnológicos permanecen en el cierre después de su producción, son preferentemente adecuados para su uso en aplicaciones alimentarias. Se prefiere que uno o más del auxiliar tecnológico o auxiliares tecnológicos sean uno o más de biodegradables, compostables y procesables termoplásticamente. Si bien es posible que un único auxiliar tecnológico logre todas o la mayoría de las ventajas deseadas, también es posible que el auxiliar tecnológico comprenda dos o más auxiliares tecnológicos. Un auxiliar tecnológico adecuado que se puede usar solo o en combinación con uno o más otros auxiliares tecnológicos puede ser, por ejemplo, un lubricante, un agente de deslizamiento, un agente de liberación, un agente antibloqueo, o cualquier agente o combinación de agentes que logre una o más de las ventajas deseadas. Un lubricante como auxiliar tecnológico puede ser un lubricante (d) como se divulga en el presente documento, o los auxiliares tecnológicos divulgados en el presente documento pueden considerarse como lubricante (d) de acuerdo con la presente divulgación. Es posible que uno o más de los auxiliares tecnológicos y/o lubricantes definidos en el presente documento estén comprendidos como aditivo (f) y como lubricante (d). Los auxiliares tecnológicos y los lubricantes pueden comprender los mismos componentes, que se definen funcionalmente como un auxiliar tecnológico o un lubricante. En general, se considera que un auxiliar tecnológico tiene un efecto en el procesamiento y la formación del precursor de cierre y el cierre en el método actualmente divulgado. En general, se considera que un lubricante tiene un efecto lubricante en la superficie del precursor de cierre y/o el cierre.

Los auxiliares tecnológicos opcionales adecuados que pueden estar comprendidos en el cierre se seleccionan

preferentemente del grupo que consiste en ácidos grasos; ésteres de ácidos grasos; amidas de ácidos grasos; ceras; ésteres de cera; ceras de éster; plastificantes; alcoholes; ésteres de glicerol; ésteres de poliol; ésteres parciales de poliol; ésteres de poliglicol; ésteres de poliglicol de ácidos grasos; ésteres de poliglicol de ácidos grasos; ésteres de poliglicol de alcoholes grasos; jabones metálicos; fluoropolímeros; polioles; siliconas; monoestearato de glicerol; ésteres de ácidos grasos de polioles; poliésteres de alto peso molecular; y combinaciones de cualquiera de dos o más de los mismos. Un auxiliar tecnológico adecuado también podría ser una mezcla de polímeros que dé como resultado una gran dispersión de peso molecular. Por ejemplo, un auxiliar tecnológico puede comprender una combinación de polímero de peso molecular más alto con polímero de peso molecular más bajo de modo que se logre una distribución de peso molecular amplia que proporcione una viscosidad de la masa fundida más baja. El polímero o polímeros en una mezcla de polímeros de este tipo puede ser el mismo que uno o más del polímero o polímeros termoplásticos comprendidos en el material plástico que forma el cuerpo del cierre, en particular, el miembro central del cierre, o todo el cierre si no está comprendida ninguna capa periférica. En este caso, la cantidad de material plástico aumenta por la cantidad de auxiliar tecnológico como se divulga en el presente documento. El polímero o polímeros en una mezcla de polímeros de este tipo también pueden ser diferentes a al menos uno o más del polímero o polímeros termoplásticos comprendidos en el material plástico, de modo que el polímero o mezcla de polímeros diferente esté comprendido en la cantidad desvelada en el presente documento para el uno o más auxiliares tecnológicos. Una mezcla de polímeros de este tipo puede usarse como auxiliar tecnológico o auxiliares tecnológicos, o puede usarse en combinación con uno o más de los otros auxiliares tecnológicos divulgados en el presente documento.

Si se emplean dos o más auxiliares tecnológicos, estos preferentemente se complementan o suplementan entre sí en términos de lograr las propiedades y ventajas mencionadas en el presente documento. Por ejemplo, el auxiliar tecnológico puede comprender al menos un auxiliar tecnológico que reduce la viscosidad de la masa fundida del material plástico, y al menos un auxiliar tecnológico que ayuda a la liberación del material plástico del equipo de conformación, tal como al menos un auxiliar tecnológico que reduce la fricción del material plástico en relación con al menos una superficie de extrusora durante la extrusión, y/o al menos un auxiliar tecnológico que ayuda a la liberación del material plástico de un molde. El auxiliar tecnológico que reduce la fricción del material plástico en relación con al menos una superficie de extrusora durante la extrusión puede ser el mismo que el auxiliar tecnológico que ayuda a la liberación del material plástico de un molde, o estos pueden ser diferentes auxiliares tecnológicos.

El uno o más auxiliares tecnológicos opcionales pueden seleccionarse de auxiliares tecnológicos como se describen en el presente documento. Cualquier auxiliar tecnológico puede combinarse con cualquier otro auxiliar tecnológico, para lograr los objetivos y ventajas de la presente invención. De acuerdo con un aspecto preferido del cierre de acuerdo con la invención, al menos un auxiliar tecnológico que reduce la viscosidad de fusión del material plástico se selecciona del grupo que consiste en ácidos grasos; ésteres de ácidos grasos; amidas de ácidos grasos; ceras; ésteres de cera; ceras de éster; plastificantes; alcoholes; ésteres de glicerol; ésteres de poliol; ésteres parciales de poliol; ésteres de poliglicol; ésteres de poliglicol de ácidos grasos; ésteres de poliglicol de ácidos grasos; ésteres de poliglicol de alcoholes grasos; monoestearato de glicerol; jabones metálicos; y combinaciones de cualquiera de dos o más de los mismos; y al menos un auxiliar tecnológico que reduce la fricción del material plástico en relación con al menos una superficie de extrusora durante la extrusión se selecciona del grupo que consiste en ácidos grasos; ésteres de ácidos grasos; amidas de ácidos grasos; fluoropolímeros; polioles; siliconas; ésteres de glicerol; monoestearato de glicerol; ésteres de poliol; ésteres parciales de poliol; ésteres de poliglicol; ésteres de poliglicol de ácidos grasos; ésteres de poliglicol de ácidos grasos; ésteres de poliglicol de alcoholes grasos; ésteres de ácidos grasos de polioles; ésteres de cera; ceras de éster; jabones metálicos; poliésteres de alto peso molecular; y combinaciones de cualquiera de dos o más de los mismos.

Puede ser ventajoso en el cierre que, a presión atmosférica, al menos un auxiliar tecnológico sea sólido o al menos parcialmente sólido a temperaturas de hasta 160 °C, o a temperaturas de hasta 150 °C, o a temperaturas de hasta 140 °C, o a temperaturas de hasta 130 °C o a temperaturas hasta 120 °C. Opcionalmente, al menos un auxiliar tecnológico comprende uno o más derivados de ácidos grasos que son sólidos o al menos parcialmente sólidos a temperaturas de hasta 160 °C, o a temperaturas de hasta 150 °C, o a temperaturas de hasta 140 °C, o a temperaturas hasta 130 °C o a temperaturas de hasta 120 °C, a presión atmosférica. Esto puede ser ventajoso en términos de transporte y almacenamiento de un auxiliar tecnológico, así como en la combinación de un auxiliar tecnológico con el material plástico y la pluralidad de partículas, que puede ocurrir en una etapa de mezcla en seco, para formar una combinación homogénea de auxiliar tecnológico con material plástico y una pluralidad de partículas. También se prefiere que el auxiliar tecnológico, que permanece al menos sustancialmente en el cierre después de la formación del cierre, puede ser sólido a las temperaturas de uso del cierre, por ejemplo, para evitar el sangrado del auxiliar tecnológico o la sensación aceitosa del cierre. Puede ser ventajoso para el procesamiento y/o la combinación si el auxiliar tecnológico se ablanda, se funde o se funda parcialmente a las temperaturas de procesamiento. Las temperaturas de procesamiento típicas se indican en el presente documento en relación con el método de formación de un cierre.

Puede ser ventajoso en el cierre que, a presión atmosférica, al menos un auxiliar tecnológico esté al menos parcialmente en forma líquida, por ejemplo, al menos parcialmente en forma de una masa fundida, a temperaturas superiores a 50 °C. Opcionalmente, al menos un auxiliar tecnológico comprende uno o más derivados de ácidos grasos que están al menos parcialmente en forma líquida a temperaturas superiores a 50 °C a presión atmosférica. Esto podría permitir temperaturas de procesamiento más bajas, mientras que sustancialmente no conduce al sangrado del

auxiliar tecnológico de un cierre terminado o una sensación aceitosa de un cierre.

Un auxiliar tecnológico adecuado para el cierre, puede, por ejemplo, comprender uno o más auxiliares tecnológicos seleccionados del grupo que consiste en derivados de ácidos grasos derivados de un ácido graso saturado o insaturado que tiene de 12 a 45 átomos de carbono, preferentemente de 25 a 38 átomos de carbono; derivados de ácidos grasos modificados derivados de un ácido graso saturado o insaturado modificado que tiene de 12 a 45 átomos de carbono, preferentemente de 25 a 38 átomos de carbono; ceras naturales; ceras sintéticas; plastificantes; y combinaciones de dos o más de los mismos. A modo de ejemplo, el auxiliar tecnológico puede comprender uno o más derivados de ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos modificados derivados de un ácido graso seleccionado del grupo que consiste en ácido láurico, ácido palmítico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido esteárico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido oleico, ácido erúrico, ácido recinólico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido sapiénico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido linoleico, ácido linoelaídico, ácido alfa-linolénico, ácido gamma-linolénico, ácido dihomogamma-linolénico, ácido araquidónico, ácido eicosapentaenoico, ácido docosahexaenoico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido tridecílico, ácido pentadecílico, ácido margárico, ácido nonadecílico, ácido heneicosílico, ácido tricosílico, ácido pentacosílico, ácido heptacosílico, ácido montánico, ácido nonocosílico, ácido melísico, ácido henatriacontílico, ácido lacceroico, ácido psílico, ácido gédico, ácido ceroplástico, ácido hexatriacontílico, ácido heptatriacontanoico, ácido octatriacontanoico, ácido estearidónico, ácido docosatetraenoico, ácido palmitoleico, ácido vaccénico, ácido paulínico, ácido elaídico, ácido gondoico, ácido nervónico, ácido Mead, ácidos grasos modificados derivados de uno o más de los ácidos grasos comprendidos en el grupo, y mezclas de dos o más cualesquiera de los ácidos grasos y ácidos grasos modificados comprendidos en el grupo.

Puede ser ventajoso para el cierre si el auxiliar tecnológico comprende uno o más auxiliares tecnológicos seleccionados del grupo que consiste en erucamidas; ácidos grasos; ceras; estearamidas; monoestearato de glicerol; monoestearato de glicerol con alto contenido en mono; éster de glicerol; etileno-bis-estearamida; estearato de calcio; amida de ácido erúrico; amida de ácido oleico; amida de ácido esteárico; ésteres de trimelitato; ésteres de adipato; ésteres de sebacato; ésteres azelaicos; diésteres; plastificantes poliméricos; y cualquier combinación de dos o más de los mismos.

El auxiliar tecnológico puede, por ejemplo, tienen una o más de las siguientes propiedades: un punto de goteo medido de acuerdo con la norma ASTM D2265 en el intervalo de 50 °C a 160 °C, o en el intervalo de 50 °C a 150 °C, o en el intervalo de 50 °C a 140 °C, o en el intervalo de 50 °C a 130 °C, en el intervalo de 50 °C a 120 °C; una gravedad específica en el intervalo de 0,900 a 1,300, medida de acuerdo con la norma ASTM D1298-12b, en relación con el agua a 4 °C.

Puede ser ventajoso adicionalmente para el método de acuerdo con la presente invención si un auxiliar tecnológico que comprende una o más ceras está presente como aditivo. Las ceras adecuadas pueden ser de origen natural y/o sintético, y pueden seleccionarse de las divulgadas en el presente documento. Las ceras preferidas de origen sintético son las ceras de poliolefina, por ejemplo, ceras de polietileno, ceras de polipropileno y mezclas de las mismas entre sí o con otros auxiliares tecnológicos o lubricantes mencionados en el presente documento. Las ceras de polietileno son particularmente preferidas.

En el cierre, los componentes (a), (b) y (c) están comprendidos preferentemente en las cantidades en porcentaje en peso, basándose en el peso total del cierre, como se define en la reivindicación 10. En particular, los componentes (a), (b) y (c) pueden estar comprendidos en las siguientes cantidades en porcentaje en peso, basándose en el peso total del cierre:

- (a) del 55 al 65 % en peso de la pluralidad de partículas (peso seco);
- (b) del 24,9 al 39,9 % en peso, en particular, del 24,9 al 39 % en peso, en particular, del 25 al 38 % en peso del material plástico;
- (c) del 0,1 al 4 % en peso, en particular, del 2 al 2,5 % en peso de un agente de expansión seleccionado de microesferas expansibles.

En el cierre, los componentes (a), (b) y (c) están particularmente comprendidos en las cantidades en porcentaje en peso, basándose en el peso total del cierre, como se define en la reivindicación 11. En particular, los componentes (a), (b) y (c) pueden estar comprendidos en las siguientes cantidades en porcentaje en peso, basándose en el peso total del cierre:

- (a) del 65 al 85 % en peso de la pluralidad de partículas (peso seco);
- (b) del 14,9 al 29,9 % en peso, en particular, del 14,9 al 29 % en peso, del material plástico;
- (c) del 0,1 al 4 % en peso, en particular, del 2 al 2,5 % en peso de un agente de expansión seleccionado de microesferas expansibles.

El cierre preferentemente no comprende un aglutinante; y/o el cierre preferentemente no comprende un agente de reticulación; y/o el material plástico preferentemente no está reticulado por medio de un agente de reticulación. Preferentemente, el cierre no comprende un aglutinante y no comprende un agente de reticulación. Los cierres

conocidos que comprenden cantidades mayores, por ejemplo, mayores de aproximadamente el 50 % en peso basándose en el peso total del cierre, de polvo de corcho o partículas de corcho son generalmente aglomerados, en los que el aglutinante es normalmente un pegamento de poliuretano o poliacrilato formado por medio de polimerización reactiva *in situ* de monómeros y/o prepolímeros correspondientes, tales como oligómeros. Estos aglutinantes o pegamentos no son procesables termoplásticamente, ni son polímeros termoplásticos o materiales plásticos de acuerdo con la definición de la presente invención. Los cierres conocidos a menudo comprenden uno o más agentes de reticulación, también denominados reticulantes, para mejorar ciertas propiedades. No solo los aglutinantes, o sus monómeros, sino también los reticulantes, puede dar lugar a problemas de seguridad alimentaria. De forma adicional, normalmente ni los aglutinantes ni los polímeros reticulados son biodegradables o procesables termoplásticamente. Por tanto, generalmente no es posible reciclar, biodegradar o compostar un cierre que comprende aglutinantes o reticulantes o polímeros reticulados. Sin embargo, aunque se prefiere que el cierre no comprenda reticulante, es posible que el cierre de acuerdo con la invención comprenda una pequeña cantidad de reticulante, por ejemplo, en una cantidad suficiente para modificar de la manera deseada la reología de la composición usada para preparar el cierre, en particular, la reología del componente termoplástico del mismo, y/o para modificar una o más propiedades del cierre y/o de la composición usada para preparar el cierre, en particular del componente termoplástico del mismo, tal como la viscosidad, la elasticidad y/o la dureza. La cantidad de reticulante, si está presente, debe ser lo suficientemente pequeña para que la procesabilidad termoplástica del cierre no se vea afectada, o al menos no se vea sustancialmente afectada, en particular, la reciclabilidad del cierre no se vea afectada, o al menos no se vea afectada sustancialmente.

En una realización de la presente invención, el cierre se produce mediante un proceso que comprende al menos una etapa de proceso de extrusión. Para cierres que comprenden un miembro central y al menos una capa periférica, esto permite lograr una interconexión unida integral entre la al menos una capa periférica y el miembro central, ya que la al menos una capa periférica se forma alrededor del miembro central de una manera que asegura un acoplamiento unido íntimo.

De acuerdo con un aspecto particular del cierre, composición y métodos de acuerdo con la presente divulgación, la temperatura de la composición, el cierre y/o cualquier etapa de método, particularmente durante la formación de un cierre o una composición, preferentemente no supera los 200 °C, preferentemente se mantiene en el intervalo de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 170 °C, o en el intervalo de aproximadamente 125 °C a aproximadamente 170 °C, o en el intervalo de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 165 °C, o en el intervalo de aproximadamente 135 °C a aproximadamente 165 °C, o en el intervalo de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 160 °C. Una temperatura de extrusión en el intervalo divulgado se mantiene particularmente durante la extrusión de un material que comprende partículas de corcho. Si la temperatura supera este intervalo, en particular el límite superior, existe un riesgo de decoloración y/o degradación de las partículas de corcho, así como aromas quemados que podrían afectar a un producto alimenticio que entra en contacto con el cierre. El límite inferior generalmente está determinado por la temperatura a la que la composición puede procesarse adecuadamente, por ejemplo, en forma de una masa fundida.

También se ha descubierto que pueden incorporarse otros aditivos (f) adicionales en el cierre de la presente divulgación. Para un cierre de acuerdo con la divulgación que comprende un miembro central y al menos una capa periférica, los aditivos pueden incorporarse en el miembro central y/o en la al menos una capa periférica del cierre para proporcionar mejoras adicionales y características de rendimiento deseables. Estos aditivos adicionales pueden incluir, por ejemplo, agentes colorantes, tales como pigmentos (e), agentes antimicrobianos, compuestos antibacterianos y/o materiales captadores de oxígeno. Aditivos adecuados son conocidos por el experto en la materia. Los aditivos antimicrobianos y antibacterianos pueden incorporarse en el cierre para impartir un grado adicional de confianza de que, en presencia de un líquido, el potencial de crecimiento microbiano o bacteriano es extremadamente remoto. Estos aditivos tienen preferentemente una capacidad de liberación a largo plazo y aumentan aún más la vida útil sin tratamientos adicionales por parte de los implicados en el embotellado del vino. Asimismo, es posible que las celdas del cierre se llenen sustancialmente con un gas no oxidante, para reducir aún más la entrada de oxígeno en el recipiente. Las maneras de lograr esto se conocen en la técnica anterior. Es posible que una o más cargas (f), preferentemente cargas particuladas, preferentemente cargas particuladas que tienen un tamaño de partícula inferior a 0,2 mm, se incorporen en el cierre de acuerdo con la invención, preferentemente incorporándose en la composición para preparar el cierre de acuerdo con la invención. Las cargas preferidas son cargas inorgánicas tales como cargas minerales, que puede seleccionarse de talco, tiza, sílice, mica, alúmina, arcilla, carbonato cálcico, carbonato de magnesio, aluminato de calcio, dióxido de titanio, vermiculita, perlita y combinaciones de uno o más de los mismos. Puede ser ventajoso incluir una o más cargas, por ejemplo, para modificar la reología u otras propiedades del cierre y/o de la composición,

Dependiendo del proceso de sellado que se va a emplear para insertar el cierre de la presente divulgación en una botella deseada, aditivos, tales como aditivos de deslizamiento, agentes lubricantes y compuestos de sellado pueden incorporarse en una capa periférica si el cierre de la presente divulgación comprende un miembro central y al menos una capa periférica, por ejemplo, para proporcionar lubricación del cierre durante el proceso de inserción. De forma adicional, se pueden incorporar otros aditivos normalmente empleados en la industria del embotellado en el cierre de la presente divulgación para mejorar el acoplamiento de sellado del cierre con la botella, así como para reducir las fuerzas de extracción necesarias para extraer el cierre de la botella para abrir la botella.

Los cierres de acuerdo con la presente divulgación pueden comprender signos decorativos tales como letras, símbolos, colores, gráficos y tonos de madera impresos en al menos una superficie periférica y/o una o ambas de las superficies de terminación que forman los extremos opuestos de dicho cierre o tapón. Si está presente, al menos una capa periférica puede estar en relación superpuesta con los signos impresos en la superficie periférica. La impresión de estos signos se puede realizar en línea, durante la producción del cierre o en una etapa separada después de que se haya fabricado el cierre. Por consiguiente, el cierre de la presente divulgación puede comprender un efecto decorativo en al menos una de la superficie periférica, en particular, una superficie sustancialmente cilíndrica y uno o ambos extremos de terminación, en particular, superficies de terminación sustancialmente planas que forman los extremos opuestos de dicho cierre o tapón. Adicionalmente, signos que comprenden tinta que son invisibles en condiciones normales de iluminación y/o temperatura pueden estar comprendidos en el cierre. Condiciones de iluminación normales en el contexto de esta divulgación significa luz de una fuente de luz que tiene un espectro que comprende sustancialmente el intervalo visible del espectro. Condiciones de temperatura normales en el contexto de esta divulgación significa una temperatura de 10 °C a 35 °C. Estos signos pueden, por ejemplo, ser útiles como marcas de registro.

El cierre de acuerdo con la presente divulgación puede comprender además una capa lubricante sobre al menos una de sus superficies, en particular, sobre su superficie periférica. Una capa superficial lubricante de este tipo puede comprender un lubricante (d) como se define en el presente documento. También es posible que una capa superficial lubricante comprenda un tipo diferente de lubricante a los definidos como lubricante (d) en el presente documento. La capa lubricante puede comprender, por ejemplo, una o más de una silicona, una cera, una parafina y una capa de Teflon®, o cualquier tipo de capa conocida para cierres de corcho natural o sintéticos. Una capa de este tipo puede ayudar, por ejemplo, con la inserción del cierre en un recipiente y formarse por cualquier medio conocido y que parezca adecuado. Si está presente una capa de silicona, cera y/o parafina, esta se puede formar, por ejemplo, por extrusión y/o por volteo. Si está comprendido un lubricante (d), este puede tener una función como uno o ambos de auxiliar tecnológico y lubricante superficial.

El cierre de acuerdo con la presente divulgación puede comprender además un recubrimiento sobre al menos una de sus superficies, en particular sobre su superficie periférica, o sustancialmente sobre toda la superficie de cierre, incluyendo la superficie periférica y las superficies de terminación. La capa de recubrimiento puede comprender, por ejemplo, un copolímero de acrilato de vinilo, que se puede aplicar, por ejemplo, en forma de una solución o una emulsión con uno o más de un disolvente orgánico y/o acuoso, por ejemplo, una o más de una parafina y agua. Un ejemplo de un agente de recubrimiento adecuado para formar un recubrimiento es Hydrotopcork, disponible de Milcroquímica. El recubrimiento se puede aplicar por cualquier medio conocido y que parezca adecuado para el experto en la materia, tal como uno cualquiera o más de pulverización, recubrimiento por inmersión o volteo, cualquiera de los cuales puede ir seguido de una etapa de secado del recubrimiento mediante cualquier medio adecuado, tal como secado al aire, soplado o calentamiento. Preferentemente, el recubrimiento se aplica mediante volteo de un cierre con la mezcla de recubrimiento, en particular con una emulsión de recubrimiento. El calor puede aplicarse opcionalmente antes, durante o después de la etapa de recubrimiento. La etapa de recubrimiento, por ejemplo, mediante volteo, puede llevarse a cabo una vez o puede llevarse a cabo más de una vez, por ejemplo dos veces, tres veces, o más de tres veces, usando el mismo recubrimiento o uno diferente, particularmente el mismo recubrimiento, dependiendo del tipo de recubrimiento, la forma de aplicación del material de recubrimiento y el espesor de recubrimiento deseado. Un recubrimiento de este tipo normalmente tiene un espesor de menos de 5 µm, preferentemente menos de 4 µm, particularmente menos de 3 µm, y puede ser tan delgado como menos de 2 µm o menos de 1 µm. Mientras que un espesor mínimo de al menos 0,1 µm, o 0,2 µm, 0,3 µm, 0,4 µm o 0,5 µm se alcanza normalmente, es posible, debido tanto al método de aplicación como al procesamiento posterior del cierre, que el recubrimiento no cubra la totalidad de la superficie del cierre, pero en su lugar está ausente de algunas áreas de la superficie, por ejemplo, debido a la falta de cobertura total durante la aplicación, o debido al frotamiento después de la aplicación. También es posible que el recubrimiento tenga diferentes espesores en diferentes áreas de la superficie del cierre. Por ejemplo, si la superficie del cierre tiene un grado de rugosidad superficial, con depresiones y protuberancias, el recubrimiento puede formar una capa más espesa en las depresiones y una capa más delgada en las protuberancias. Las capas más espesas y más delgadas están definidas por el espesor relativo entre sí, pero también puede definirse respectivamente como que están en el 50 % superior y el 50 % inferior de los intervalos numéricos para el espesor divulgado en el presente documento. Una ventaja de un recubrimiento de este tipo es que puede mejorar la lisura de una superficie de cierre rugosa. Otro efecto de un recubrimiento puede ser mejorar la resistencia de la superficie del cierre al agua y/o formulaciones acuosas y/o alcohólicas, o reducir las fugas de una botella sellada con un cierre de acuerdo con la invención. Un efecto adicional puede ser ayudar con la inserción y extracción de un cierre en una abertura tal como un cuello de botella.

Al emplear los materiales y métodos divulgados en el presente documento, se puede lograr un cierre de un solo componente o multicapa altamente eficaz que puede proporcionar al menos una, particularmente más de una, particularmente casi todas o incluso todas las propiedades adecuadas para un cierre de botella de vino.

El cierre de acuerdo con la presente divulgación tiene propiedades ventajosas que lo hacen particularmente adecuado para el envasado y, en particular, para su uso como cierre para botellas de vino. Si el producto se envasa en condiciones inertes, el cierre tiene ventajosamente una tasa de entrada de oxígeno medida de acuerdo con la norma

- ASTM F1307 de menos de aproximadamente 5 mg de oxígeno por recipiente en los primeros 100 días después de cerrar el recipiente. La tasa de entrada de oxígeno se selecciona ventajosamente del grupo que consiste en menos de aproximadamente 3 mg de oxígeno, menos de aproximadamente 2 mg de oxígeno, menos de aproximadamente 1 mg de oxígeno, menos de aproximadamente 0,8 mg de oxígeno, 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 recipiente en los primeros 100 días después de cerrar el recipiente. El cierre de acuerdo con la presente divulgación o producido de acuerdo con los métodos de la presente divulgación logra al menos un rendimiento comparable a los cierres conocidos de materiales alternativos tales como polímeros con respecto al uso como cierre para botellas de vino, medido mediante, por ejemplo, al menos una de, particularmente más de una de, particularmente todas las propiedades de tasa de transferencia de oxígeno, fuerza de extracción y fuga. De forma adicional, el cierre de acuerdo con la presente divulgación o producido de acuerdo con los métodos de la presente divulgación tiene una apariencia similar a la del corcho natural y, en algunos aspectos, puede marcarse preferentemente de la misma manera que un cierre de corcho natural. Asimismo, las propiedades táctiles del cierre de acuerdo con la presente divulgación son muy similares a las de un cierre de corcho natural.
- El cierre tiene preferentemente una tasa de transferencia de oxígeno medida de acuerdo con la norma ASTM F1307 en oxígeno al 100 % de menos de 0,05 cc/día, preferentemente en el intervalo de 0,0001 cc/día a 0,05 cc/día, o de aproximadamente 0,0001 cc/día/cierre a aproximadamente 0,1000 cc/día/cierre, o de aproximadamente 0,0005 cc/día/cierre a aproximadamente 0,050 cc/día/cierre, más particularmente en el intervalo de aproximadamente 0,001 cc/día/cierre a aproximadamente 0,04 cc/día/cierre, más particularmente en el intervalo de aproximadamente 0,002 cc/día/cierre a aproximadamente 0,03 cc/día/cierre, más particularmente en el intervalo de aproximadamente 0,002 cc/día/cierre a aproximadamente 0,02 cc/día/cierre. La unidad cc/día/cierre es la misma que la unidad cc/día, donde esto se refiere a un cierre.
- El cierre de acuerdo con la presente divulgación tiene preferentemente un contenido de agua de menos del 3 % en peso, preferentemente menos del 2,5 % en peso, particularmente menos del 2,0 % en peso, preferentemente menos del 1,5 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso, basándose en el peso del cierre. El contenido de agua del cierre se mide mediante el método ISO15512:2016 definido en el presente documento.
- Los detalles y propiedades de todos los componentes del cierre también se aplican a las composiciones y métodos de acuerdo con la presente divulgación como se describe a continuación. Las referencias a un cierre de la presente divulgación pretenden significar cierres como se definen en el presente documento, así como cierres preparados mediante un método como se define en el presente documento.
- Ventajosamente, el cierre de acuerdo con la presente divulgación tiene una fuerza de extracción determinada de acuerdo con el método de prueba descrito en el presente documento de no más de aproximadamente 445 N (100 lb), particularmente de no más de aproximadamente 440 N, particularmente de no más de aproximadamente 430 N, particularmente de no más de aproximadamente 420 N, particularmente de no más de aproximadamente 410 N, preferentemente 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, de modo que se logran ventajosamente fuerzas de extracción en el intervalo de aproximadamente 200 N a aproximadamente 400 N, particularmente en el intervalo de aproximadamente 210 N a aproximadamente 380 N, particularmente en el intervalo de aproximadamente 220 N a aproximadamente 350 N, particularmente en el intervalo de aproximadamente 230 N a aproximadamente 300 N. La fuerza de extracción describe la fuerza necesaria para extraer un cierre de un recipiente, en particular de una botella, en condiciones estandarizadas. Una menor fuerza de extracción se refiere a una mayor facilidad de extracción del cierre. Una fuerza de extracción en el intervalo de aproximadamente 150 N a aproximadamente 445 N se considera generalmente aceptable para un cierre de botella de vino. Los cierres divulgados en la presente invención logran una fuerza de extracción dentro del intervalo considerado aceptable para los cierres de botellas de vino.
- El material plástico, polímeros termoplásticos, pluralidad de partículas, corcho, lubricantes, auxiliares tecnológicos, aditivos, cargas, pigmentos y agentes de expansión, y todos los detalles relacionados con los mismos, incluyendo realizaciones y aspectos preferidos, son como se definen en el presente documento con respecto al cierre, la composición para formar un cierre, el método para formar una composición y el método para formar un cierre.
- La presente invención se refiere además a un método para producir un cierre de acuerdo con la presente divulgación con los métodos descritos en la reivindicación 1. A menos que se diga lo contrario, todas las referencias al método de la invención pretenden referirse tanto al método de la reivindicación 1, primera alternativa como al método de la reivindicación 1, segunda alternativa. Todas las características que se han descrito hasta ahora con respecto al cierre de la presente divulgación también se aplican opcionalmente al método de la presente invención.
- La presente invención divulga un método para fabricar un cierre para un recipiente de retención de producto construido para insertarse y retenerse de forma segura en un cuello formador de boca de dicho recipiente, comprendiendo dicho

método al menos las siguientes etapas de método:

i. combinar íntimamente los siguientes componentes, para formar una composición:

- 5 (a) del 51 al 80 % en peso, o del 51 al 85 % en peso, particularmente del 51 % en peso al 75 % en peso, particularmente del 51 % en peso al 70 % en peso (peso seco) de una pluralidad de partículas recubiertas, comprendiendo dichas partículas recubiertas (1) un núcleo que comprende material de corcho y (2) al menos una cubierta exterior que comprende un primer material plástico, comprendiendo dicho primer material plástico uno o más polímeros termoplásticos;
 - 10 (b) del 12 al 49 % en peso, particularmente del 15 % en peso al 47 % en peso, particularmente del 18 % en peso al 45 % en peso, particularmente del 20 % en peso al 42 % en peso, particularmente del 23 % en peso al 40 % en peso de un segundo material plástico que comprende uno o más polímeros termoplásticos;
 - (c) opcionalmente, del 0 al 10 % en peso, particularmente del 2 % en peso al 8 % en peso, particularmente del 2 % en peso al 6 % en peso de uno o más agentes de expansión;
 - 15 (d) opcionalmente, del 0 al 15 % en peso, particularmente del 1 % en peso al 13 % en peso, particularmente del 2 % en peso al 10 % en peso, particularmente del 3 % en peso al 9 % en peso, particularmente del 3,5 % en peso al 8 % en peso de uno o más lubricantes;
 - (e) opcionalmente, del 0 al 2 % en peso, particularmente del 0 al 1,5 % en peso, o del 0,5 al 1,5 % en peso, de uno o más pigmentos; y
 - 20 (f) opcionalmente, del 0 al 10 % en peso de uno o más aditivos y/o cargas;
- ii. calentar la composición obtenida en la etapa i. para formar una masa fundida;
- iii. formar, por medio de extrusión o moldeo, un precursor de cierre a partir de la masa fundida obtenida en la etapa ii.;
- 25 iv. opcionalmente, cortar y/o terminar el precursor de cierre para formar el cierre.

La presente invención divulga además un método para fabricar un cierre para un recipiente de retención de producto construido para insertarse y retenerse de forma segura en un cuello formador de boca de dicho recipiente, comprendiendo dicho método al menos las siguientes etapas de método:

i. combinar íntimamente los siguientes componentes, para formar una composición:

- 35 (a) del 52 al 100 % en peso, particularmente del 52 % en peso al 98 % en peso, particularmente del 52 % en peso al 95 % en peso, particularmente del 52 % en peso al 90 % en peso, (peso seco) de una pluralidad de partículas recubiertas, comprendiendo dichas partículas recubiertas (1) un núcleo que comprende material de corcho y (2) al menos una cubierta exterior que comprende un primer material plástico, comprendiendo dicho primer material plástico uno o más polímeros termoplásticos;
 - (b) del 0 al 48 % en peso, particularmente del 2 % en peso al 48 % en peso, particularmente del 5 % en peso al 48 % en peso, particularmente del 10 % en peso al 48 % en peso, de un segundo material plástico que comprende uno o más polímeros termoplásticos;
 - 40 (c) opcionalmente, del 0 al 10 % en peso, particularmente del 2 % en peso al 8 % en peso, particularmente del 2 % en peso al 6 % en peso de uno o más agentes de expansión;
 - (d) opcionalmente, del 0 al 15 % en peso, particularmente del 1 % en peso al 13 % en peso, particularmente del 2 % en peso al 10 % en peso, particularmente del 3 % en peso al 9 % en peso, particularmente del 3,5 % en peso al 8 % en peso de uno o más lubricantes;
 - 45 (e) opcionalmente, del 0 al 2 % en peso, particularmente del 0 al 1,5 % en peso, o del 0,5 al 1,5 % en peso, de uno o más pigmentos; y
 - (f) opcionalmente, del 0 al 10 % en peso de uno o más aditivos y/o cargas;
- 50 ii. calentar la composición obtenida en la etapa i. para formar una masa fundida;
- iii. formar, por medio de extrusión o moldeo, un precursor de cierre a partir de la masa fundida obtenida en la etapa ii.;
- iv. opcionalmente, cortar y/o terminar el precursor de cierre para formar el cierre.

55 De acuerdo con este método, solo está comprendido el primer material plástico y el segundo material plástico (b) es opcional. De acuerdo con este aspecto, el cierre puede formarse a partir de la pluralidad de partículas recubiertas sin adición adicional de material plástico, o sin adición de segundo material plástico. Esto puede simplificar el método.

60 El material plástico, polímeros termoplásticos, pluralidad de partículas (a) y los agentes de expansión (c), lubricantes (d), pigmentos (e), cargas y aditivos (f) opcionales, así como, por ejemplo, auxiliares tecnológicos, y todos los detalles relacionados con los mismos, incluyendo cantidades, intervalos, forma, tamaños de partícula, definiciones, realizaciones y aspectos preferidos, así como detalles relacionados con las etapas de método, son como se definen en el presente documento con respecto al cierre, la composición para formar un cierre, el método para formar una composición y el método para formar un cierre. El cierre puede ser un cierre cilíndrico, que comprende una superficie periférica y dos superficies de extremo de terminación sustancialmente planas, tal como un cierre para una botella de vino tranquilo. Como alternativa, el cierre puede tener la forma de un cierre para una botella de vino espumoso.

La combinación en la etapa de método i puede mediante cualquier medio conocido y que parezca adecuado para el experto en la materia. Ejemplos de métodos de combinación son mezcla, mixtura, dispersión y similares. La combinación puede tener lugar en cualquier equipo adecuado para combinar sólidos, por ejemplo, sólidos particulados, tales como, por ejemplo, equipo de mezcla; o cualquier equipo adecuado para combinar sólidos y/o líquidos con un material plástico fundido, tal como, por ejemplo, una extrusora. Las condiciones de la etapa de método i, tales como temperatura, presión y similares se seleccionan basándose en los componentes y sus propiedades, para optimizar la combinación, en particular, para proporcionar una composición lo más homogénea posible.

10 Los detalles de la pluralidad de partículas recubiertas (a) son como se divulgan en el presente documento.

De acuerdo con un aspecto preferido del método divulgado en el presente documento, el núcleo de dichas partículas recubiertas es una partícula de corcho que tiene una distribución de tamaño de partícula D50 medida por medio de tamizado mecánico de acuerdo con la norma ISO ICS 19.120 y, en particular, la norma ISO 2591-1:1988, en el intervalo de 0,25 milímetros a 5 milímetros, en particular, de 0,5 milímetros a 2 milímetros. Esto representa la distribución del tamaño de partícula D50 de las partículas de corcho en la pluralidad de partículas recubiertas según se proporciona al método de la presente divulgación. Los intervalos preferidos son como se divulgan en el presente documento.

De acuerdo con un aspecto preferido, la pluralidad de partículas recubiertas comprende partículas de corcho, en particular, partículas de corcho que tienen una distribución de tamaño de partícula promedio D50 como se define en el presente documento. Las partículas de corcho pueden comprender dos tipos de tamaño de partícula, denominadas en el presente documento respectivamente como partículas más grandes y más pequeñas, cada una de las cuales está definida por una respectiva distribución de tamaño de partícula D50 como se define en el presente documento. El método de la presente divulgación define un aspecto preferido, en donde el núcleo de dichas partículas recubiertas es una partícula de corcho y las partículas de corcho comprenden una mezcla de al menos:

- del 5 % en peso al 100 % en peso, particularmente en un intervalo del 10 % en peso al 95 % en peso, particularmente en un intervalo del 20 % en peso al 90 % en peso, particularmente en un intervalo del 30 % en peso al 80 % en peso, particularmente en un intervalo del 40 % en peso al 75 % en peso, particularmente en un intervalo del 50 % en peso al 75 % en peso, particularmente en un intervalo del 55 % en peso al 75 % en peso, particularmente en un intervalo del 60 % en peso al 70 % en peso, basándose en el peso total de las partículas de corcho, de partículas de corcho más pequeñas que tienen una distribución de tamaño de partícula D50 medida por

medio de tamizado mecánico de acuerdo con la norma ISO ICS 19.120 y, en particular, la norma ISO 2591-1:1988, en el intervalo de 1,0 mm o menos, por ejemplo, de 0,1 mm a 1,0 mm o de 0,1 a menos de 1,0 mm, o de 0,2 a 1,0 mm o de 0,2 a menos de 1,0 mm, o de 0,3 a 1,0 mm o de 0,3 a menos de 1,0 mm, o de 0,4 a 1,0 mm o de 0,4 a menos de 1,0 mm, más particularmente de 0,5 a 1,0 mm o de 0,5 a menos de 1,0 mm; y del 0 % en peso al 95 % en peso, particularmente en un intervalo del 5 % en peso al 90 % en peso, particularmente en un intervalo del 10 % en peso al 80 % en peso, particularmente en un intervalo del 20 % en peso al 70 % en peso, particularmente en un intervalo del 25 % en peso al 60 % en peso, particularmente en un intervalo del 25 % en peso al 50 % en peso, particularmente en un intervalo del 25 % en peso al 45 % en peso, particularmente en un intervalo del 30 % en peso al 40 % en peso, basándose en el peso total de las partículas de corcho, de partículas de corcho más grandes que tienen una distribución de tamaño de partícula D50 medida por medio de tamizado mecánico de acuerdo con la norma ISO ICS 19.120 y, en particular, la norma ISO 2591-1:1988, en el intervalo de 1,0 mm a 3,0 mm, o de más de 1,0 mm a 3,0 mm, o de 1,0 mm a 2,5 mm, o de más de 1,0 mm a 2,5 mm, o de 1,0 mm a 2,0 mm, o de más de 1,0 mm a 2,0 mm.

El límite inferior para la cantidad en porcentaje en peso de la pluralidad de partículas (a) en el cierre es del 51 % en peso basándose en el peso del cierre o del 52 % en peso basándose en el peso del cierre. Una cantidad mínima del 51 % en peso de corcho, basándose en el peso del cierre, se requiere para un cierre se denomine cierre de corcho. Un límite superior del 85 % en peso, basándose en el peso del cierre, representa la cantidad actualmente alcanzable de partículas de corcho en un cierre sin perjuicio, o al menos perjuicio significativo, a las propiedades del cierre, en particular, la cohesión entre los diversos componentes, de modo que el cierre podría no tener las propiedades mecánicas o de rendimiento requeridas, por ejemplo, podría desmoronarse o romperse durante el uso. Un límite superior del 100 % de partículas recubiertas, basándose en el peso del cierre, es posible y puede seleccionarse dependiendo de la proporción en peso de corcho respecto a primer material plástico en las partículas recubiertas y las cantidades relativas deseadas de corcho y material plástico en el cierre obtenido mediante el método divulgado. La cantidad en porcentaje en peso de partículas recubiertas (a) proporcionadas en la etapa (i) del método o presentes en la composición se selecciona preferentemente para lograr al menos un 51 % en peso de corcho en el cierre terminado. Preferentemente, el material de corcho en la pluralidad de partículas recubiertas es corcho, en particular partículas de corcho, más particularmente partículas de corcho con un tamaño de partícula o tamaño de partícula promedio D50 en el intervalo o intervalos divulgados en el presente documento.

La pluralidad de partículas es preferentemente una pluralidad de partículas limpias, como se definen en el presente documento. Es concebible llevar a cabo al menos una etapa de lavar la pluralidad de partículas, en particular, lavar el material de corcho en la pluralidad de partículas recubiertas, en particular, lavar las partículas de corcho que forman

el núcleo de las partículas recubiertas, en particular, para eliminar todos o sustancialmente todos los haloanisoles, en particular TCA, pero también opcionalmente TBA, TeCA y/o PCA, como se divulga en el presente documento. Un cierre producido mediante un método divulgado en el presente documento tiene preferentemente un contenido de tricloroanisol liberable de menos de 2 ng/l, preferentemente menos de 0,5 ng/l, preferentemente menos de 0,3 ng/l.

5 Para que el cierre tenga un contenido de tricloroanisol liberable como se define en el presente documento, es ventajoso que las partículas recubiertas comprendan material de corcho, en particular en donde el núcleo de dichas partículas recubiertas es una partícula de corcho y en donde dichas partículas de corcho tienen un contenido de tricloroanisol liberable medido de acuerdo con el método de prueba definido en el presente documento de menos de 6 ng/l, preferentemente menos de 5 ng/l, preferentemente menos de 4 ng/l, preferentemente menos de 3 ng/l,
10 preferentemente menos de 2 ng/l, preferentemente menos de 1 ng/l. Preferentemente, el material de corcho en las partículas recubiertas tiene un contenido de tricloroanisol liberable medido de acuerdo con el método de prueba definido en el presente documento de menos de 6 ng/l, preferentemente menos de 5 ng/l, preferentemente menos de 4 ng/l, preferentemente menos de 3 ng/l, preferentemente menos de 2 ng/l, preferentemente menos de 1 ng/l.

15 De acuerdo con un aspecto del método de la presente invención, en la etapa (i) la pluralidad de partículas recubiertas que comprenden material de corcho tiene un contenido de agua de menos del 3 % en peso. En particular, el núcleo de dichas partículas recubiertas es una partícula de corcho que tiene un contenido de agua de menos del 3 % en peso, en particular menos del 2 % en peso, menos del 1,5 % en peso o menos del 1 % en peso. En particular, el contenido de humedad del material de corcho comprendido en la pluralidad de partículas recubiertas (a) proporcionadas en la
20 etapa (i) del método es preferentemente menos del 3 % en peso basándose en el peso del material de corcho, particularmente en el intervalo del 0 al 3 % en peso, o del 0 al 2 % en peso, o del 0 al 1,5 % en peso, o del 0 al 1 % en peso. Este contenido de agua puede lograrse, por ejemplo, por medio de una etapa de presecado antes de la etapa de método (i), en particular antes de la formación de las partículas recubiertas. De acuerdo con este aspecto, en una etapa de método que precede a la etapa de método (i), el material de corcho comprendido en las partículas recubiertas,
25 en particular, el corcho comprendido en la pluralidad de partículas recubiertas, se seca hasta un contenido de agua de menos del 3 % en peso. El secado es preferentemente mediante medios convencionales, en particular, mediante cualquier medio conocido y que parezca adecuado para el experto en la materia. Un medio de secado preferido es calentar, por ejemplo, mediante calentamiento por infrarrojos o secado por infrarrojos. La temperatura de secado se mantiene por debajo de aproximadamente 200 °C, en particular por debajo de aproximadamente 170 °C. De esta
30 manera, es posible reducir el contenido de agua de aproximadamente el 5 al 8 % en peso a menos del 3 % en peso, preferentemente sin efectos adversos sobre el corcho, tales como decoloración, chamuscado o combustión. El material de corcho puede secarse antes de conformarse en partículas de corcho, o el material de corcho puede secarse en forma de partículas, en particular, en forma de partículas que tienen un diámetro de partícula promedio en el intervalo o intervalos divulgados en el presente documento, o en forma de partículas más grandes que se trituran posteriormente
35 para proporcionar partículas de corcho que tienen un diámetro de partícula promedio en el intervalo o intervalos divulgados en el presente documento.

Es posible, de acuerdo con el método divulgado en el presente documento, que la masa fundida obtenida en la etapa (ii) del método se desgasifique antes de formar el precursor de cierre, reduciendo así el contenido de agua de la
40 pluralidad de partículas recubiertas a un contenido de agua de menos del 3 % en peso. La desgasificación no solo contribuye a reducir el contenido de agua, también puede contribuir a reducir o eliminar organolépticos, tales como los que causan olores y/o alteran el sabor, en particular sustancias organolépticas volátiles.

En un aspecto preferido del método de la presente invención, la pluralidad de partículas recubiertas en el precursor
45 de cierre, en particular el material de corcho, más particularmente las partículas de corcho en el precursor de cierre, o las partículas de corcho en el cierre, tiene un contenido de agua de menos del 2 % en peso, preferentemente menos del 1,5 % en peso. Este contenido de agua se puede lograr presecando la pluralidad de partículas recubiertas, por ejemplo, presecando el corcho, antes de formar las partículas recubiertas y proporcionar las partículas recubiertas al método, o mediante la desgasificación durante el método, o mediante una combinación de presecado de la pluralidad
50 de partículas y/o el material de corcho, y desgasificación de la masa fundida.

La desgasificación puede efectuarse mediante ventilación atmosférica y/o desgasificación al vacío. Si el segundo material plástico (b) se proporciona al método en forma de partículas con D₅₀ menos de 1000 micrones, como se divulga en el presente documento, al menos una desgasificación de la composición formada en la etapa (i) del método
55 es preferentemente por medio de ventilación atmosférica. Si bien es posible la ventilación atmosférica de la masa fundida, se prefiere que la desgasificación de cualquier masa fundida como se divulga en el presente documento se efectúe por medio de desgasificación al vacío en uno o más puntos cualquiera durante el método, por ejemplo antes, durante o después de una cualquiera o más de las etapas de método (i), (ii) y (iii) y cualquier otra etapa de método divulgada en el presente documento. La desgasificación al vacío se efectúa preferentemente sometiendo la masa
60 fundida a vacío, aplicándose opcionalmente dicho vacío a través de al menos un puerto de desgasificación en una línea de extrusión antes de que la masa fundida salga del troquel de extrusión. La desgasificación puede llevarse a cabo en más de un punto durante el método. Por ejemplo, si el segundo material plástico se proporciona en forma de partículas con D₅₀ de 1000 micrones o menos, puede haber una primera desgasificación, en particular por medio de ventilación atmosférica, antes de fundir la composición, seguida opcionalmente por una segunda desgasificación de
65 la masa fundida aplicando un primer vacío a la masa fundida, seguida opcionalmente por una o más etapas de desgasificación adicionales de la masa fundida aplicando un vacío adicional a la masa fundida una o más veces más,

vacío adicional que puede, por ejemplo, ser un vacío más alto, tal como un vacío más alto que el vacío anterior, de modo que el gas, el vapor de agua y similares que están o aún están presentes en la masa fundida después de la aplicación del primer o posterior vacío puedan eliminarse mediante la etapa o etapas de desgasificación adicionales. La desgasificación de la composición que comprende partículas aplicando vacío podría conducir a la pérdida o pérdida parcial de cualquier componente que esté en forma de partículas, que podría ser aspirado por el vacío. Por esta razón, se prefiere la ventilación atmosférica como método de desgasificación para cualquier composición con componentes en forma de partículas no fundidas. Si el segundo material plástico se proporciona en forma de una masa fundida a la etapa de método (i), se puede seguir el mismo procedimiento de desgasificación, y/o la desgasificación puede ser por medio de la aplicación de un vacío en una o más etapas de desgasificación al vacío, que pueden tener lugar al mismo vacío o a un vacío creciente como se describe en el presente documento, y posible sin una etapa de desgasificación mediante ventilación atmosférica.

De acuerdo con un aspecto particular de la presente invención, las partículas que comprenden corcho tienen una forma sustancialmente isotrópica, en particular, una forma sustancialmente esférica. Se espera que las partículas anisotrópicas, que pueden definirse como que tienen una longitud y una anchura, y la longitud es mayor que la anchura, se orienten en la dirección del flujo durante el movimiento de la composición fundida, por ejemplo, durante la extrusión. Por lo tanto, las partículas pueden volverse más visibles en la superficie del cierre porque la longitud, o el eje largo, de la partícula es paralela a la superficie del cierre. Esto puede ser desventajoso, por ejemplo, si se desea una apariencia uniforme. Las partículas isotrópicas, en particular esféricas, no tienen esta desventaja.

Una ventaja de la presente invención es que, en contraste con los procesos de moldeo que son típicos para los cierres que comprenden corcho, tales como los cierres de aglomerado, es necesaria poca o ninguna compactación o compresión de la composición para que los componentes de la composición, en particular, el corcho y el material plástico, se adhieran entre sí. De acuerdo con un aspecto particular del método de la presente divulgación, el aumento relativo en la densidad de las partículas que comprenden corcho de la etapa i. (material de partida) a la etapa iii. (producto precursor, precursor de cierre) no es más del 150 %, en particular, no más del 100 %. La "densidad de las partículas" en este contexto se refiere a una compresión de las partículas de corcho que aumenta la densidad de celdas dentro de cada partícula de corcho comprimida respectivamente. De acuerdo con un aspecto preferido del método, el cierre y la composición de la presente divulgación, el núcleo de dichas partículas recubiertas es una partícula de corcho y la densidad de dichas partículas de corcho en el precursor de cierre o en el cierre está en el intervalo de 50 a 100 g/l. Esto contribuye a lograr una densidad de cierre general en el intervalo preferido. La densidad de cierre general puede contribuir a los parámetros de cierre deseables, tales como la tasa de transferencia de oxígeno, entrada de oxígeno, compresibilidad, fugas y capacidad para reinsertar un cierre después de abrir una botella. La relativa falta de compactación o compresión de la presente divulgación representa, por tanto, una ventaja sobre los cierres más altamente comprimidos de la técnica, tales como cierres moldeados, en particular, cierres de aglomerado.

De acuerdo con un aspecto particularmente preferido del método de la presente invención, el material de corcho comprendido en la pluralidad de partículas recubiertas (a) es una pluralidad de partículas de corcho. Una partícula o partículas de corcho forman, preferentemente, el núcleo de una partícula recubierta de acuerdo con la presente divulgación. Las partículas de corcho pueden pretratarse, por ejemplo, mediante lavado, secado y similares como se divulga en el presente documento. Las partículas de corcho se recubren previamente con el primer material plástico como se define en el presente documento, antes de la etapa de método (i).

De acuerdo con un aspecto preferido del método divulgado en el presente documento, el núcleo de dicha pluralidad de partículas está sustancialmente encapsulado por dicha al menos una cubierta exterior que comprende dicho primer material plástico. Si bien es posible que porciones del núcleo no estén cubiertas por la al menos una cubierta exterior, o no estén cubiertas con un espesor como se divulga en el presente documento, más preferentemente, el núcleo de dicha pluralidad de partículas está completamente encapsulado por dicha al menos una cubierta exterior que comprende dicho primer material plástico, preferentemente a un espesor como se divulga en el presente documento.

La cubierta exterior de dichas partículas recubiertas tiene, preferentemente, un espesor en el intervalo de 5 a 100 micrones, en particular de 10 a 50 micrones. El espesor de la cubierta exterior puede variar, pero incluso si hay alguna variación, preferentemente el espesor promedio está en el intervalo divulgado. La variación puede deberse a que la partícula de corcho que forma el núcleo no es esférica, por ejemplo, mientras que la cubierta exterior es sustancialmente esférica, y/o debido a la cobertura desigual por el primer material plástico, que a su vez podría deberse a factores de procesamiento, manipulación y/o almacenamiento tales como el descascarillado o el desgaste de la cubierta exterior en una o más áreas, o debido a una cobertura desigual durante el recubrimiento de la partícula de corcho.

Los detalles de los primer y segundo materiales plásticos son como se divulgan en el presente documento. El límite inferior para la cantidad de porcentaje en peso total de material plástico es, preferentemente, del 12 % en peso basándose en el peso del cierre. De acuerdo con la presente divulgación, se cree que esta es la cantidad más pequeña de material plástico que es capaz de unir partículas de corcho para formar un cierre que tiene propiedades de cohesión y mecánicas y de rendimiento adecuadas para usarse como un cierre. El límite superior preferido para la cantidad de porcentaje en peso total de material plástico es del 49 % en peso basándose en el peso del cierre. Una cantidad mínima del 51 % en peso de corcho en un cierre representa el límite inferior al que el cierre puede denominarse cierre

de corcho. El cierre de la presente divulgación comprende preferentemente al menos el 51 % en peso de corcho. La cantidad de primer material plástico que recubre el material de corcho y la cantidad de segundo material plástico, si se usa un segundo material plástico, pueden modificarse y/o seleccionarse para lograr una proporción en porcentaje en peso preferida de corcho respecto a material plástico en la composición y en el cierre de la presente divulgación.

- 5 La proporción en porcentaje en peso del material de corcho, en particular partículas de corcho, respecto al primer material plástico es como se define en las cláusulas definidas en el presente documento, en particular, del 60 al 90 % en peso de corcho y del 10 al 40 % en peso de primer material plástico. Otras cantidades preferidas son del 60 al 85 % en peso, o del 60 al 80 % en peso, o del 65 al 75 % en peso de corcho; y del 15 al 40 % en peso, o del 20 al 40 % en peso, o del 25 al 35 % en peso del primer material plástico. Las proporciones en porcentaje en peso de corcho:primer
- 10 material plástico particularmente preferidas en las partículas recubiertas (a) son una cualquiera o más o todas seleccionadas de 75:25, 74:26, 73:27, 72:28, 71:29, 70:30, 69:31, 68:32, 67:33, 66:34 y 65:35.

- El método puede ser continuo o discontinuo. En un método continuo, la combinación en la etapa de método i. puede tener lugar por medio de uno cualquiera o más de mezcla, mezcla en seco, mixtura, fusión, pultrusión, extrusión, composición, o cualquier otro método conocido por el experto en la materia y que parezca adecuado. Preferentemente,
- 15 la etapa de método i. de cualquier método definido en el presente documento implica aplicar cizallamiento a los componentes, preferentemente aplicando cizallamiento mientras se calientan. La aplicación de cizallamiento mientras se calientan es un medio preferido de combinar los componentes en la etapa de método (i) donde el segundo material plástico (b) se proporciona en forma de una masa fundida como se divulga en el presente documento. La aplicación
- 20 de cizallamiento sin calentamiento es un medio preferido para combinar los componentes en la etapa de método (i) donde el material plástico (b) se proporciona en forma de partículas como se divulga en el presente documento, en particular con tamaño de partícula promedio D_{50} como se define en el presente documento. La composición resultante de la etapa de método i, que puede estar, por ejemplo, en forma de una mezcla seca o una masa fundida, se alimenta a continuación continuamente a un dispositivo de moldeo o un dispositivo de extrusión. El calentamiento en la etapa
- 25 de método ii. puede llevarse a cabo en un momento seleccionado durante la etapa de método i.; después de la etapa de método i. y antes de la etapa de método iii.; durante la etapa de método iii.; o cualquier combinación de dos o más de los mismos. En un aspecto preferido de las etapas de método i. y ii., que puede combinarse con cualquier otro aspecto del método de acuerdo con la invención o cualquier etapa de método de acuerdo con la invención, la etapa de método i. se lleva a cabo a presión atmosférica o a una presión por debajo de la presión atmosférica o a una presión
- 30 por encima de la presión atmosférica, y la etapa de método ii. se lleva a cabo a una presión por encima de la presión atmosférica o a una presión por debajo de la presión atmosférica. Si se proporciona el segundo material plástico (b) a la etapa de método i. en forma de partículas con un D_{50} de menos de 1000 μm , la etapa de método i. se lleva a cabo preferentemente a presión atmosférica o mayor que la presión atmosférica, preferentemente a una presión como se divulga en el presente documento. Si se proporciona el segundo material plástico (b) a la etapa de método i. en forma
- 35 de masa fundida, la etapa de método i. puede llevarse a cabo a presión atmosférica, o a una presión mayor que la presión atmosférica, o a una presión menor que la presión atmosférica, por ejemplo, bajo vacío o bajo vacío parcial. Preferentemente, el calentamiento se lleva a cabo al menos durante la etapa de método iii. En un método discontinuo, cualquiera o todas las etapas de método pueden ser discontinuas, o una o más etapas de método pueden ser continuas o discontinuas. Por ejemplo, se puede preparar previamente una mezcla madre de la composición en la
- 40 etapa de método i., o se puede preparar previamente una mezcla madre del material plástico y la pluralidad de partículas como se define en el presente documento con respecto a la composición, y opcionalmente almacenarse antes de etapas de método adicionales. Es posible, por ejemplo, que una mezcla madre del segundo material plástico y la pluralidad de partículas recubiertas, o una mezcla madre de uno cualquiera o más de los componentes (a), (b), (c), (d), (e) y (f) puedan prepararse previamente como se define en el presente documento con respecto a la
- 45 composición y, opcionalmente, almacenarse antes de etapas de método adicionales.

- En la etapa de método (ii) y/o la etapa de método (iii), la pluralidad de partículas recubiertas, opcionalmente junto con uno cualquiera o más del segundo material plástico (b), agente de expansión (c), lubricante (d), pigmento (e) y aditivos/cargas (f), uno cualquiera o más de los cuales pueden proporcionarse en forma de una mezcla madre, puede
- 50 fundirse mediante la aplicación de calor, en equipos de conformación, por ejemplo, en una extrusora o en un equipo de moldeo, para formar un precursor de cierre.

- Una mezcla madre del segundo material plástico (b) con uno cualquiera o más de los componentes (c), (d), (e) y (f) pueden, por ejemplo, prepararse previamente, en particular, una mezcla madre del segundo material plástico (b) con uno o más pigmentos (e) y/o una mezcla madre del segundo material plástico (b) con uno o más agentes de expansión
- 55 (c), en particular con microesferas expansibles. Si se prepara previamente una mezcla madre del material plástico y la pluralidad de partículas, esta se combina a continuación con todos los demás componentes en la etapa de método i. de cualquier método como se describe en el presente documento. Si una mezcla madre de segundo material plástico (b) y pigmento (e), y/o una mezcla madre de segundo material plástico (b) y agente de expansión (c), cualquiera de las cuales puede comprender además uno cualquiera o más de los componentes (c), (d), (e) y (f), se prepara
- 60 previamente, esta se combina a continuación con los demás componentes en la etapa de método i. de cualquier método como se describe en el presente documento. En un método discontinuo, si se combinan uno o más agentes de expansión en una etapa de método discontinuo, se debe tener cuidado de que la temperatura a la que se exponen el agente o agentes de expansión esté por debajo de la temperatura de iniciación para el agente o agentes de
- 65 expansión, a menos que se pretenda que el agente o agentes de expansión se combinen durante la etapa de método en la que tiene lugar el espumado. La temperatura de iniciación respectiva depende del agente de expansión y es

conocida o está disponible para el experto en la materia.

Se prefiere, de acuerdo con el método divulgado en el presente documento, que durante la etapa de calentamiento ii. el material plástico se espume, preferentemente que durante la etapa de calentamiento ii. el material plástico se espume hasta una densidad de espuma en el intervalo de 25 kg/m³ a 800 kg/m³. El material plástico que se espuma puede ser el primer material plástico y, opcionalmente, también el segundo material plástico, si está presente un segundo material plástico. Las referencias en el presente documento a "el material plástico" generalmente pretenden referirse a uno o ambos de los primer y segundo materiales plásticos.

El calentamiento en la etapa de método ii. preferentemente se produce a una temperatura a la que la composición proporcionada en la etapa i. puede espumarse a la densidad deseada, y/o la composición puede extruirse o moldearse para formar el precursor de cierre. Si se usa un agente de expansión que requiere calor para proporcionar o iniciar el efecto de expansión, el calentamiento en la etapa de método ii. preferentemente se produce a una temperatura a la que puede producirse este efecto de expansión. El agente de expansión se selecciona preferentemente del grupo que consiste en microesferas expansibles, agentes de expansión químicos, agentes de expansión físicos y combinaciones de dos o más de los mismos. Si el agente de expansión comprende o consiste en microesferas expansibles, se selecciona una temperatura a la que las microesferas expansibles se expanden para formar microesferas expandidas. Las microesferas expandidas forman las celdas individuales de la pluralidad de celdas. Se selecciona preferentemente una temperatura a la que las microesferas expandidas tienen un tamaño de celda deseado. Las temperaturas adecuadas dependen principalmente del polímero termoplástico y el agente de expansión seleccionados y pueden determinarse fácilmente por el experto en la materia basándose en las propiedades conocidas del polímero termoplástico y el agente de expansión y/o basándose en ensayos simples. La temperatura de calentamiento se mantiene preferentemente en el intervalo de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 170 °C. Este intervalo de temperatura se prefiere para todas las etapas de método que implican calentamiento, en etapas de método particulares que implican calentar una composición que comprende partículas de corcho (o partículas recubiertas como se definen en el presente documento), incluyendo mezclar, combinar, extruir y moldear. De acuerdo con el método de la presente divulgación, la temperatura en cualquiera de las etapas (i), (ii) y (iii) preferentemente no supera los 200 °C, en particular, no supera los 170 °C, más particularmente no supera los 165 °C. Los intervalos de temperatura de calentamiento preferidos son de 50 °C a 250 °C, particularmente de 60 °C a 200 °C, más particularmente de 90 °C a 150 °C, o de 100 °C a 150 °C. La temperatura real puede ser más alta que la temperatura aplicada, por ejemplo, hasta 30 °C más, hasta 25 °C más, hasta 20 °C más, hasta 15 °C más, o hasta 10 °C más, debido a otros factores que pueden dar como resultado la generación de calor, tales como fricción y/o cizallamiento. El mantenimiento de una temperatura de extrusión o moldeo en este intervalo se prevé particularmente durante la extrusión o moldeo de cualquier composición que comprenda polvo de corcho. De esta manera, por ejemplo, se puede evitar la decoloración. No obstante, si se produce una decoloración, esta puede corregirse al menos parcialmente, por ejemplo, mediante la adición de colorantes u otros aditivos, o mediante el blanqueo de la porción superficial del cierre o el precursor del cierre. Durante la etapa de calentamiento ii. el material plástico, en particular, el primer y/o segundo material plástico, preferentemente se espuma. De manera particularmente preferente, el material plástico se espuma a una densidad de espuma en el intervalo de aproximadamente 25 kg/m³ a 800 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 50 kg/m³ a 800 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 75 kg/m³ a 800 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 100 kg/m³ a 800 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 150 kg/m³ a 700 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 150 kg/m³ a 600 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 150 kg/m³ a 500 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 180 kg/m³ a 500 kg/m³, o en el intervalo de aproximadamente 200 kg/m³ a 450 kg/m³, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 200 kg/m³ a 420 kg/m³, particularmente en el intervalo de 250 kg/m³ a 420 kg/m³, particularmente en el intervalo de 300 kg/m³ a 420 kg/m³, más particularmente en el intervalo de 300 kg/m³ a 400 kg/m³. Para lograr dicha densidad de espuma, la composición obtenida en la etapa de método (i) comprende preferentemente al menos un agente de expansión (c) como se define en el presente documento en una cantidad como se define en el presente documento. En particular, la composición obtenida en la etapa de método (i) puede comprender microesferas expansibles como agente de expansión, en una cantidad como se define en el presente documento. También es posible incluir una carga de baja densidad (f) en la composición, tal como una carga de espuma plástica, por ejemplo, perlas expandidas, para lograr una densidad deseada. Una carga de baja densidad de este tipo o cualquier otro tipo adecuado puede incluirse en la composición además de o en lugar de un agente de expansión (c). Esto podría ser ventajoso al permitir una densidad deseada o, por ejemplo, al aumentar la biodegradabilidad del material plástico, si se usa plástico de espuma biodegradable como carga.

De acuerdo con un aspecto preferido del método de la presente invención, el segundo material plástico como se usa en el método de acuerdo con la invención tiene una distribución de tamaño de partícula promedio D50 medida por medio de tamizado mecánico de acuerdo con la norma ISO ICS 19.120 y, en particular, la norma ISO 2591-1:1988, de menos de 1000 micrones, en particular menos de 800, 600, 500, 400, 300, 200 o 50 micrones, en particular en un intervalo de 50 micrones a 1000 micrones, particularmente en un intervalo de 100 micrones a 800 micrones, más particularmente en un intervalo de 200 micrones a 600 micrones, particularmente en un intervalo de 300 micrones a 500 micrones. La palabra "micrón" tiene su significado habitual de un micrómetro, indicado como Se descubrió que al usar tamaños de partícula tan pequeños para el segundo material plástico, dificultades en la procesabilidad que surgen de la inclusión de la pluralidad de partículas recubiertas, así como efectos potencialmente negativos en el rendimiento y las propiedades del cierre, pueden eliminarse o reducirse. Se pueden obtener partículas de material plástico de dicho

tamaño, por ejemplo, mediante técnicas de molienda adecuadas conocidas por el experto en la materia, tales como molienda criogénica.

Las técnicas de molienda criogénica son conocidas por el experto en la materia. Los parámetros de molienda se determinan de acuerdo con el diámetro de partícula promedio deseado del segundo material plástico después de la molienda. La molienda criogénica de acuerdo con la presente divulgación tiene preferentemente una velocidad de cizallamiento de al menos 50 s^{-1} , en particular, una velocidad de cizallamiento de al menos 100 s^{-1} , más particularmente una velocidad de cizallamiento de al menos 200 s^{-1} . La velocidad periférica está preferentemente en el intervalo de 4 ms^{-1} a 50 ms^{-1} , preferentemente de 15 ms^{-1} a 40 ms^{-1} , preferentemente al menos 25 ms^{-1} , preferentemente de 25 ms^{-1} a 40 ms^{-1} . Los límites superior e inferior para la velocidad de cizallamiento y la velocidad periférica están determinados por lo que es técnicamente posible, junto con el diámetro de partícula promedio deseado del segundo material plástico.

Si el tamaño de partícula promedio D_{50} del segundo material plástico está por debajo de 50 micrones, puede volverse más difícil manipular las partículas, por ejemplo, en términos de suministrarlas al método, por ejemplo, debido al aumento de la electrostática que puede hacer que las partículas se aglutinen y/o se adhieran a las superficies. También puede haber problemas de seguridad derivados de partículas muy pequeñas, tales como riesgo de explosión o problemas de salud asociados con la respiración de partículas pequeñas. Dichos riesgos suelen ser más pronunciados a tamaños de partículas más pequeños, por ejemplo, en los intervalos de micrones de un solo dígito o menores. Es más, el aumento de energía y posiblemente el coste asociado con la molienda del material plástico a un tamaño de partícula promedio más pequeño D_{50} por debajo de 50 micrones es poco probable que se compense con cualquier mejora del proceso, tal como la velocidad de fusión, en comparación con partículas con tamaño de partícula promedio D_{50} por encima de 50 micrones. Si el tamaño de partícula promedio D_{50} está por encima de 1000 micrones, puede ser necesario tiempo y/o energía adicionales para convertir la composición en una forma fundida, si las partículas más grandes tardan más en fundirse. De acuerdo con este aspecto de la presente invención, los componentes (a) y (b) que se combinan en la etapa de método (i) se combinan en forma de partículas con sus respectivas distribuciones de tamaño de partícula promedio D_{50} como se define en el presente documento. De acuerdo con este aspecto, la combinación en la etapa de método (i) puede tener lugar sin calentamiento, o sin suficiente calentamiento para fundir el material plástico (b); o puede tener lugar con un calentamiento suficiente para fundir el primer material plástico y/o el segundo material plástico. Preferentemente, la pluralidad de partículas recubiertas y el segundo material plástico en forma de partículas se combinan sustancialmente sin calentamiento, de modo que el material plástico no se funde o sustancialmente no se funde en la etapa de método (i).

Es posible que el segundo material plástico (b) pueda fundirse antes de combinarse con la pluralidad de partículas recubiertas (a), aplicando calor al segundo material plástico (b) en una etapa de método anterior a la etapa de método (i). En ese caso, en la etapa (i), el segundo material plástico (b) se proporciona al método en forma de una masa fundida. Además, es posible que se pueda aplicar calor durante la etapa de método (i) para fundir el primer y/o segundo material plástico y/o para mantener el segundo material plástico (b) ya fundido en forma de una masa fundida. Proporcionar el segundo material plástico (b) a la etapa de método (i) en forma de una masa fundida puede ser ventajoso, por ejemplo, si se desea proporcionar el segundo material plástico (b) en una forma que no tenga un diámetro de partícula promedio D_{50} de menos de 1000 μm , por ejemplo, si el segundo material plástico (b) se proporciona al método en forma de microgránulos, lentejas, o cualquier otra forma con un diámetro promedio por pieza individual de más de 1000 μm , en particular, cualquier forma disponible en el mercado. El material plástico disponible en el mercado se puede proporcionar, por ejemplo, en forma de microgránulos, lentejas o similares, y molerse, particularmente molerse criogénicamente, a un diámetro de partícula promedio D_{50} de menos de 1000 μm , como se divulga en el presente documento, o se puede proporcionar un segundo material plástico (b) al método en forma de microgránulos, lentejas o similares, preferentemente sin molienda, o si se desea con molienda a un diámetro de partícula promedio de más de 1000 μm .

Si el segundo material plástico (b) se proporciona al método en forma de partículas, en particular, que tiene un diámetro de partícula promedio D_{50} de menos de 1000 μm , en particular menos de 800, 700, 600, 500, 400, 300, 200, 100 o 50 micrones, en particular en un intervalo como se divulga en el presente documento, el segundo material plástico particulado (b) se puede proporcionar en una etapa que incluye la alimentación forzada del material plástico particulado (b) al método, en particular, al equipo usado para llevar a cabo el método, en particular, al equipo para llevar a cabo la combinación en la etapa (i) del método, tal como una extrusora, una licuadora o cualquier aparato de mezcla conocido y que parezca adecuado para el experto en la materia. La alimentación forzada puede lograr una homogeneidad mejorada de la alimentación y puede ayudar a superar cualquier desventaja del proceso asociada con el material plástico que está en forma de partículas, tales como, por ejemplo, dificultad en la alimentación por gravedad o, por ejemplo, partículas de material plástico que se adhieren al equipo, por ejemplo, debido a la carga estática.

Es posible que el material plástico que comprende uno o más polímeros termoplásticos se proporcione en forma de una dispersión de polímero, emulsión de polímero y/o goma de polímero. Por ejemplo, en forma de un látex. Se pueden usar cualquier tipo de dispersión de polímero, emulsión de polímero y goma de polímero conocidas por el experto en la materia y que parecen adecuadas. Las posibles ventajas de esta forma para la provisión del material plástico son que las partículas más pequeñas del material plástico están disponibles con una menor entrada de energía, y podría mejorarse la cohesión de los componentes del cierre. También podría hacer posible el uso de polímeros más elásticos.

De acuerdo con un aspecto preferido, el material plástico es procesable termoplásticamente, como se divulga en el presente documento. El material plástico puede ser el primer y/o segundo material plástico, preferentemente primer y segundo material plástico.

- 5 De acuerdo con un aspecto particular de la presente invención, el material plástico comprende uno o más polímeros que son biodegradables de acuerdo con la norma estadounidense ASTM D6400. El material plástico puede ser el primer y/o segundo material plástico, preferentemente primer y segundo material plástico. El material plástico comprende preferentemente uno o más polímeros que son biodegradables de acuerdo con la norma europea DIN EN 13432 (también denominada en la bibliografía como EN 13432). Los requisitos de las normas ASTM D6400 y DIN EN 13432 son sustancialmente los mismos, de modo que un polímero que cumpla los requisitos de la norma ASTM D6400 también cumplirá los requisitos de la norma DIN EN 13432.

Se prefiere de acuerdo con la presente invención que al menos el 90% en peso, preferentemente al menos el 95 % en peso, en particular, el 100 % en peso de dicho material plástico sea biodegradable de acuerdo con la norma ASTM D6400. Si se usan microesferas expansibles como agente de expansión, puede haber un pequeño porcentaje de polímero no biodegradable en el material plástico, donde este pequeño porcentaje corresponde al porcentaje en peso de las microesferas expansibles en la composición o en el cierre, o el porcentaje en peso de las microesferas expansibles junto con cualquier polímero no biodegradable proporcionado con las microesferas, por ejemplo, un polímero portador en una mezcla madre que comprende las microesferas expansibles. Por tanto, por ejemplo, si el 3 % en peso de microesferas expansibles, o el 3 % en peso de una mezcla madre que comprende polímero portador no biodegradable y microesferas expansibles, están presentes en la composición, hasta e incluyendo el 97 % en peso del material plástico podría ser biodegradable.

De acuerdo con un aspecto particular de la presente invención, del 1 % en peso al 49 % en peso del cierre, basándose en el peso total del cierre, es biodegradable de acuerdo con la norma ASTM D6400. El porcentaje en peso del cierre que es biodegradable de acuerdo con la norma ASTM D6400 se determina principalmente por el porcentaje en peso de material plástico en el cierre, en particular, primer y/o segundo material plástico, preferentemente primer y segundo material plástico si están presentes uno o más segundos materiales plásticos, en particular, por el porcentaje en peso de material plástico que es biodegradable de acuerdo con la norma ASTM D6400. El porcentaje en peso del cierre que es biodegradable de acuerdo con la norma ASTM D6400 se determina en parte por la cantidad de corcho en el cierre, que debería ser del 51 % en peso o más, basándose en el peso del cierre. Si, por ejemplo, la composición y/o el cierre formado a partir de la composición obtenida en la etapa de método (i) comprenden el 51 % en peso de corcho y el 49 % en peso de material plástico biodegradable, que puede ser el primer y/o segundo material plástico, el 49 % en peso del cierre será biodegradable de acuerdo con la norma ASTM D6400. Si uno o más componentes no biodegradables (c), (d), (e) y/o (f) están comprendidos, la biodegradabilidad disminuirá en la cantidad de % en peso a la que están comprendidos.

El primer y/o segundo material plástico comprende preferentemente uno o más polímeros termoplásticos seleccionados del grupo que consiste en: polietilenos; polietilenos con catalizador de metaloceno; polibutanos; polibutilenos; poliuretanos termoplásticos; siliconas; resinas a base de vinilo; elastómeros termoplásticos; poliésteres; copolímeros etilénicos-acrílicos; copolímeros de etileno-acetato de vinilo; copolímeros de etileno-acrilato de metilo; poliolefinas termoplásticas; vulcanizados termoplásticos; poliolefinas flexibles; fluor elastómeros; fluoropolímeros; politetrafluoroetileno; copolímeros de etileno-acrilato de butilo; caucho de etileno-propileno; caucho de estireno butadieno; copolímeros en bloque de estireno butadieno; copolímeros de etileno-etilo-acrílico; ionómeros; polipropilenos; copolímeros de polipropileno y comonomeros etilénicamente insaturados copolimerizables con los mismos; copolímeros de olefina; copolímeros en bloque de olefina; copolímeros de olefina cíclica; copolímeros en bloque de estireno etileno butadieno estireno; copolímeros en bloque de estireno etileno butileno estireno; copolímeros en bloque de estireno etileno butileno; copolímeros en bloque de estireno butadieno estireno; copolímeros en bloque de estireno butadieno; copolímeros en bloque de estireno isopreno estireno; copolímeros en bloque de estireno isobutileno; copolímeros en bloque de estireno isopreno; copolímeros en bloque de estireno etileno propileno estireno; copolímeros en bloque de estireno etileno propileno; polivinilalcohol; polivinilbutiral; polihidroxialcanoatos; copolímeros de hidroxialcanoatos y monómeros de polímeros biodegradables; ácido poliláctico; copolímeros de ácido láctico y monómeros de polímeros biodegradables; copoliésteres alifáticos; policaprolactona; poliglicólido; poli(3-hidroxibutirato); poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato); poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato); poli(butilensuccinato); copoliésteres alifático-aromáticos, en particular, copoliésteres alifático-aromáticos que comprenden unidades derivadas de recursos renovables y/o unidades derivadas de recursos fósiles, en particular, uno o más copoliésteres alifático-aromáticos seleccionados de poli(butilensuccinato-co-adipato); poli(trimetilenteraftalato); poli(butilenadipato-co-tereftalato); poli(butilensuccinato-co-tereftalato); y poli(butilensebacato-co-tereftalato); polímeros derivados de ácido láctico, copolímeros de ácido láctico y monómeros de polímeros biodegradables, en particular seleccionados de ácido poliláctico; copolímeros de ácido láctico caprolactona ácido láctico; y copolímeros de ácido láctico óxido de etileno ácido láctico; polímeros formados a partir de unidades monoméricas seleccionadas de cloruro de vinilideno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo; copolímeros formados a partir de dos o más unidades monoméricas seleccionadas de cloruro de vinilideno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo; PEF, PTF, poliésteres de base biológica y combinaciones de dos o más de los mismos.

De acuerdo con un aspecto particular, el primer y/o segundo material plástico comprende uno o más polímeros

termoplásticos seleccionados del grupo que consiste en (co)poliésteres alifáticos, copolíesteres alifático-aromáticos, ácido poliláctico, EVA, polímeros olefinicos tales como polietileno de metaloceno y copolímeros en bloque estirénicos. Ejemplos de polímeros de copoliéster aromático-alifático preferidos son polibutilenadipato-co-tereftalato y polibutilenadipato-co-tereftalato. Estos polímeros termoplásticos biodegradables tienen propiedades de procesamiento, tales como MVR y MFI, similares a PE-LD, lo que significa que pueden procesarse de una manera similar a como se divulga en el presente documento.

El primer y/o segundo material plástico es preferentemente adecuado para contacto con alimentos y/o envasado de alimentos, más preferentemente cumple con la legislación y/o regulaciones nacionales y/o internacionales relevantes para el contacto con alimentos y/o el envasado de alimentos.

Los primer y segundo materiales plásticos pueden ser iguales o diferentes. Preferentemente, los primer y/o segundo materiales plásticos son idénticos, en particular, tienen la misma composición química.

De acuerdo con un aspecto preferido del método de la presente invención, dicho primer y/o segundo material plástico es material plástico no espumado y/o espumado. El material plástico espumado se forma preferentemente espumando el material plástico en forma fundida con un agente de expansión como se define en el presente documento, por ejemplo, calentando la composición formada en la etapa de método (i) que comprende uno o más agentes de expansión.

El segundo material plástico (b) en forma de partículas, puede proporcionarse a la etapa de método i en combinación con uno cualquiera o más de los componentes (c), (d), (e) y (f), en particular con al menos el componente (e), al menos uno o más pigmentos, opcionalmente también o como alternativa con el componente (c), uno o más agentes de expansión, en particular cuando se usan microesferas expansibles como agente de expansión, opcionalmente también o como alternativa con uno o más lubricantes (d), y opcionalmente también o como alternativa con el componente (f), uno o más aditivos y/o una o más cargas. Preferentemente, el segundo material plástico particulado (b) se proporciona a la etapa de método (i) al menos en combinación con uno o más pigmentos. El material plástico y el uno o más pigmentos, y/o uno cualquiera o más de los componentes (c), (d) y (f) se pueden combinar antes de la etapa de método (i), por ejemplo, mediante cualquier medio de mezcla de partículas conocido y que parezca adecuado para el experto en la materia. Es posible moler, por ejemplo, moler criogénicamente, el segundo material plástico junto con el uno o más pigmentos. Uno o más componente (c), (d), (e) y/o (f) pueden añadirse o combinarse en la etapa de método (i). También es concebible una adición o combinación en dos fases, por lo que uno o más de cada uno de los componentes (c), (d), (e) y (f) se añade o combina tanto antes de la etapa de método (i) como en la etapa de método (i), siempre que se mantengan las cantidades de porcentaje en peso total de acuerdo con la presente divulgación.

Si se proporciona un segundo material plástico (b) a la etapa de método (i) en forma de una masa fundida, la masa fundida puede comprender adicionalmente al menos uno de los componentes (c), (d), (e) y (f). Uno cualquiera o más de los componentes (c), (d), (e) y (f) pueden combinarse con el segundo material plástico (b) antes de la etapa de método (i), de modo que la combinación puede ser en cualquier forma conocida por el experto en la materia y que parezca adecuada. Los métodos preferidos de combinación son mezcla y mixtura, que pueden tener lugar con el segundo material plástico (b) en forma fundida o antes de fundir el segundo material plástico (b). De acuerdo con este aspecto del método, se prefiere que la combinación del segundo material plástico (b) con uno cualquiera o más de los componentes (c), (d), (e) y (f) tenga lugar en una extrusora antes, durante y/o después de una etapa de fusión del segundo material plástico (b).

De acuerdo con un aspecto preferido, el método de acuerdo con la invención puede comprender, antes de la etapa (i), una etapa de calentar el segundo material plástico (b), opcionalmente en combinación con uno cualquiera o más de los componentes (c), (d), (e) y (f), para formar una masa fundida de material plástico (b), en donde opcionalmente la masa fundida comprende uno o más de los componentes (c), (d), (e) y (f).

Si se proporciona un segundo material plástico (b) a la etapa de método (i) en forma de una masa fundida, la etapa (i) se puede, preferentemente se lleva a cabo a temperatura elevada de modo que al menos el material plástico (b) se mantenga en forma de una masa fundida. De acuerdo con este aspecto, se prefiere que el calentamiento en la etapa (ii) sea continuo con el calentamiento en la etapa (i). El calentamiento en cada una de las etapas puede ser a diferentes temperaturas, pero es preferentemente a aproximadamente la misma temperatura.

Si uno o más de los componentes (c), (d), (e) y (f) está o están presentes, y uno o más de los mismos se proporcionan o se proporcionan en la etapa de método (i) ya precombinados con el segundo material plástico (b) en forma de una masa fundida, opcionalmente al menos un componente seleccionado de los componentes (c), (d), (e) y (f), opcionalmente al menos dos componentes seleccionados de los componentes (c), (d), (e) y (f), opcionalmente tres componentes seleccionados de los componentes (c), (d), (e) y (f), opcionalmente cuatro componentes seleccionados de los componentes (c), (d), (e) y (f), o cualquier combinación de los mismos, pueden combinarse con el segundo material plástico (b) antes de la etapa de método (i), y antes de, durante o después de la etapa de calentamiento del segundo material plástico (b) para formar una masa fundida. Como alternativa, se pueden combinar uno cualquiera o más durante la etapa de método (i).

El primer y/o segundo material plástico puede ser un primer y/o segundo material plástico no espumado y/o espumado. Durante el método de la presente divulgación, dicho primer y/o segundo material plástico puede ser no espumado y/o espumado. El primer y/o segundo material plástico se espuma preferentemente durante el método divulgado en el presente documento por medio de uno o más agentes de expansión.

5 Los detalles con respecto a los agentes de expansión (c) son como se divulgan en el presente documento.

10 La composición en la etapa (i) comprende preferentemente suficiente agente de expansión para lograr una densidad deseada del primer y/o segundo material plástico. Preferentemente, la composición obtenida en la etapa (i) comprende del 0 al 10 % en peso, particularmente del 0,05 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 7 % en peso, preferentemente del 0,1 al 4 % en peso, particularmente del 0,5 al 4 % en peso, particularmente del 1 al 3 % en peso, particularmente del 2 al 2,5 % en peso de uno o más agentes de expansión, basándose en el peso de la composición. Cuando se proporciona un agente de expansión como parte de una mezcla madre o, por ejemplo, como una suspensión, la cantidad de agente de expansión significa la cantidad del componente activo presente en la cantidad de mezcla madre o suspensión añadida, y no el peso total de la mezcla madre o suspensión. El componente activo es el propio agente de expansión.

20 El agente de expansión (c) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en microesferas expansibles, agentes de expansión químicos, agentes de expansión físicos y combinaciones de dos o más de los mismos. Los agentes de expansión adecuados como se describen en el presente documento. Las microesferas expansibles se prefieren particularmente como agente de expansión, ya que mejoran la estabilización del material plástico espumado que comprende las partículas de corcho, lo que permite una homogeneidad mejorada de la dispersión de partículas de corcho en todo el material plástico, en particular a lo largo de todo el cierre. Las microesferas expansibles adecuadas son, por ejemplo, los disponibles en el mercado de AkzoNobel con el nombre Expancel®. El agente de expansión (c) puede añadirse a la composición en la etapa de método (i) en forma pura, o puede combinarse previamente con material plástico, en particular con uno o más materiales plásticos para formar una mezcla madre, o con cualquier otro polímero que parezca adecuado y sea conocido por el experto en la materia, y a continuación se añade a la composición en la etapa de método (i) en forma de una mezcla madre. Dicha mezcla madre puede tener una concentración relativamente alta de agente de expansión, por ejemplo, una mezcla madre de agente de expansión puede comprender más del 50 % en peso de agente de expansión, preferentemente más del 55 % en peso, particularmente más del 60 % en peso, opcionalmente el 65 % en peso o más, basándose en el peso total de la mezcla madre. Las mezclas madre preparadas previamente están disponibles en el mercado. Estas se pueden usar tal como se compraron, con la correspondiente concentración de agente de expansión, o se pueden combinar con polímero adicional, tal como uno o más polímeros divulgados en el presente documento como material plástico o con cualquier otro polímero que parezca adecuado y sea conocido por el experto en la materia. La combinación con uno o más polímeros adicionales se puede hacer si se desea una concentración diferente de agente de expansión, o, por ejemplo, si dicha combinación pudiera contribuir a otros parámetros de proceso, tales como la velocidad y/o el grado de espumado, la distribución del agente de expansión a través de la composición, la compatibilidad del agente de expansión con los componentes de la composición, en particular con el material plástico, la facilidad de dosificación. Estos parámetros de proceso también pueden tener un efecto sobre los parámetros del cierre, por ejemplo, sobre las propiedades mecánicas y de rendimiento del cierre. También están disponibles otras formas de agente de expansión, tales como suspensiones en un vehículo adecuado. Las suspensiones de microesferas expansibles están disponibles en el mercado, por ejemplo, bajo el nombre Expancel® de AkzoNobel. La concentración de microesferas expansibles en una suspensión puede estar en los mismos intervalos que los divulgados en el presente documento para una mezcla madre, o puede estar por debajo del 50 % en peso, basándose en el peso de la suspensión, por ejemplo, en el intervalo del 20 al 50 % en peso, o del 25 al 50 % en peso. El uso de una mezcla madre, suspensión o similares puede preferirse si se usan microesferas expansibles como agente de expansión. Si se usan microesferas expansibles como agente de expansión, se proporcionan preferentemente al método en forma no expandida. La expansión de la forma no expandida durante el método para dar la forma expandida de las microesferas puede denominarse en el presente documento espumado. Las microesferas expansibles no expandidas en forma seca están en forma de un polvo fino. El uso de una mezcla madre, una suspensión o similar puede contribuir a la facilidad de manipulación y/o dosificación y/o alimentación al método. Las microesferas ya expandidas se pueden usar en el método, pero entonces se denominarían aditivo o carga, en lugar de agente de expansión.

55 El cierre o precursor de cierre comprende preferentemente una pluralidad de celdas, en particular, dicho primer y/o segundo material plástico en el cierre o precursor de cierre comprende una pluralidad de celdas, en particular, dicho primer y/o segundo material plástico comprende una matriz polimérica que comprende una pluralidad de celdas.

60 La pluralidad de celdas es preferentemente una pluralidad de celdas sustancialmente cerradas, en particular, una pluralidad de celdas cerradas.

La pluralidad de celdas, en particular, la pluralidad de celdas comprendidas en el material plástico, preferentemente tiene un tamaño de celda promedio 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.

65 Al menos uno del tamaño y la distribución de la pluralidad de celdas en el cierre es preferentemente sustancialmente

uniforme a lo largo de al menos uno de la longitud y el diámetro del cierre, preferentemente en donde al menos uno del tamaño y la distribución de la pluralidad de celdas comprendidas en el material plástico es sustancialmente uniforme a lo largo de al menos uno de la longitud y el diámetro del cierre.

5 El cierre o el precursor de cierre tiene particularmente una densidad global en el intervalo de 100 kg/m³ a 500 kg/m³, en particular, una densidad global en el intervalo de 150 kg/m³ a 450 kg/m³, en particular, una densidad global en el intervalo de 200 kg/m³ a 400 kg/m³, en particular, una densidad global en el intervalo de 300 kg/m³ a 400 kg/m³, más particularmente una densidad global en el intervalo de 325 kg/m³ a 380 kg/m³.

10 La densidad global del cierre o del precursor de cierre incluye tanto la densidad de espuma del primer y/o segundo material plástico como la densidad de las celdas en las partículas de corcho. El primer y/o segundo material plástico en el cierre o precursor de cierre tiene preferentemente una densidad de espuma en el intervalo de 25 kg/m³ a 800 kg/m³. El primer y/o segundo material plástico en el cierre o precursor de cierre puede tener particularmente una densidad de espuma en el intervalo de 50 kg/m³ a

15 700 kg/m³, más particularmente en el intervalo de 100 kg/m³ a 600 kg/m³, más particularmente en el intervalo de 150 kg/m³ a 550 kg/m³, particularmente en el intervalo de 200 kg/m³ a 500 kg/m³, particularmente en el intervalo de 250 kg/m³ a 450 kg/m³, particularmente en el intervalo de 300 kg/m³ a 450 kg/m³, más particularmente en el intervalo de 300 kg/m³ a 400 kg/m³.

20 Los detalles con respecto a los lubricantes (d) son como se divulgan en el presente documento, por ejemplo, en relación con el cierre de la invención. En particular, los lubricantes (d) adecuados son los divulgados en el presente documento como auxiliares tecnológicos. Los lubricantes (d) son preferentemente adecuados para aplicaciones alimentarias tales como el contacto con alimentos y el envasado de alimentos. Los lubricantes preferidos (d) se seleccionan de ceras sintéticas y ceras naturales, en particular ceras de poliolefina, tales como ceras de polietileno y ceras de polipropileno y ceras de poliéster. Los lubricantes disponibles en el mercado ilustrativos son Licocene de Clariant, Naftolub® de Chemson, Luwax® de BASF, Ceralene® de Euroceras y Loxiol® de Emery Oleochemicals. El uso de un lubricante en el método de la presente divulgación contribuye a lograr una densidad global deseada del cierre, por ejemplo, lograr una densidad deseada del material plástico en el cierre, por ejemplo, reducir la densidad del material plástico en el cierre. La cantidad de lubricante (d) puede seleccionarse dentro del intervalo divulgado en el presente documento. Se puede lograr una densidad del cierre dentro del intervalo deseado como se divulga en el presente documento, mientras se evitan los posibles efectos adversos del alto contenido de lubricante, tales como una adhesión deteriorada entre las partículas de corcho y el material plástico. La adición de lubricante (d) a la composición puede ser a expensas del material plástico. Por consiguiente, si, por ejemplo, se incluye una cantidad en porcentaje en peso de lubricante (d) en la composición obtenida en la etapa de método (i), la cantidad de primer y/o segundo material plástico, en particular, la cantidad total del primer y segundo material plástico en la composición y/o en el cierre, puede disminuir sustancialmente en la misma cantidad de porcentaje en peso, basándose en el peso total de la composición.

40 Los pigmentos (e) adecuados son pigmentos convencionales como se divulga en el presente documento, que son preferentemente adecuados para aplicaciones alimentarias tales como el contacto con alimentos y el envasado de alimentos. Los pigmentos adecuados son cualquier pigmento o agente colorante conocido y que parezca adecuado para el experto en la materia.

45 Los detalles de los aditivos y cargas (e) son como se divulgan en el presente documento. Los aditivos y las cargas para usar en la presente divulgación son preferentemente adecuados para aplicaciones alimentarias tales como el contacto con alimentos y el envasado de alimentos. Además de las cargas divulgadas en el presente documento anteriormente, las cargas pueden incluir espuma preparada previamente, tal como partículas de plástico espumado, por ejemplo, microperlas expandidas, lo que puede contribuir a lograr una densidad del cierre deseada. Otras cargas adecuadas son, por ejemplo, cargas particuladas tales como cargas inorgánicas como los divulgados en el presente documento y conocidos por y que parecen adecuados para el experto en la materia, por ejemplo, en forma de partículas, fibras, virutas y similares, en particular en forma de partículas; cargas orgánicas en forma de partículas, fibras y similares, por ejemplo, a partir de fuentes naturales y/o renovables, tales como materiales vegetales, que pueden ser cualquier carga orgánica conocida y que parezca adecuada para el experto en la materia; así como, por ejemplo, microperlas y bolas de vidrio. También se pueden usar compatibilizadores como aditivos, por ejemplo, compatibilizadores para mejorar la interfaz o adhesión entre diferentes componentes, por ejemplo, entre partículas de corcho y material plástico.

60 Uno cualquiera o más de los componentes (c), (d), (e) y (f) pueden proporcionarse al método de la presente invención precombinados con uno o más materiales plásticos en forma de una mezcla madre. Esto puede ser adicional a la provisión del primer y/o segundo material plástico al método, de modo que la cantidad total de material plástico aumenta mediante el uso de dicha mezcla madre, o la mezcla madre o las mezclas madre respectivas de material plástico con diferentes componentes pueden formar sustancialmente la cantidad total de segundo material plástico (b) proporcionada al método.

65 Los componentes (a), (b) y (c) están comprendidos preferentemente en las siguientes cantidades en porcentaje en

peso, basándose en el peso total de la composición:

- (a) del 55 al 65 % en peso, de la pluralidad de partículas recubiertas (peso seco);
- (b) del 24,9 al 34,9 % en peso, en particular del 25 al 34 % en peso, en particular, del 27 al 34 % en peso del segundo material plástico;
- (c) del 0,1 al 4 % en peso, en particular, del 2 al 2,5 % en peso de un agente de expansión seleccionado de microesferas expansibles.

Los componentes (a), (b) y (c) pueden estar comprendidos en las siguientes cantidades en porcentaje en peso, basándose en el peso total de la composición:

- (a) del 65 al 85 % en peso, de la pluralidad de partículas recubiertas (peso seco);
- (b) del 14,9 al 29,9 % en peso del segundo material plástico;
- (c) del 0,1 al 4 % en peso, en particular, del 2 al 2,5 % en peso de un agente de expansión seleccionado de microesferas expansibles.

En realizaciones preferidas de la presente invención, el porcentaje total en peso de corcho en el cierre es de al menos el 51 % en peso basándose en el peso total del cierre.

La etapa de método iii. puede llevarse a cabo de cualquier manera conocida por el experto en la materia y que parezca adecuada, en particular, usando un equipo de extrusión conocido o un equipo de moldeo conocido. También se puede usar un equipo de extrusión o moldeo de múltiples tubos. Un ejemplo adicional de un posible tipo de método de formación es el denominado "Strangpressen". El uso de la composición de acuerdo con la invención significa que no es necesario modificar el equipo de extrusión o el equipo de moldeo, o cualquiera de sus superficies, ni modificar significativamente los parámetros del proceso o del equipo, por ejemplo, para proporcionar calentamiento adicional, para evitar fenómenos indeseables tales como la fractura de la masa fundida superficial o la rugosidad de la superficie. Esto es particularmente ventajoso en instalaciones de producción a gran escala, particularmente en un proceso de producción continuo, donde podría ser poco práctico, requerir mucho tiempo y costoso modificar significativamente los parámetros del equipo y/o del proceso al cambiar la producción de un tipo de cierre a un tipo diferente de cierre. Esto se aplica a todas las etapas de método, pero especialmente a la etapa de calentamiento ii. así como a la etapa de conformación iii.

Preferentemente, la presión en cualquiera de las etapas (i), (ii) y (iii) no supera los 30 bar, en particular, no supera los 15 bar o no supera los 10 bar o no supera los 8 bar, más particularmente no supera los 5 bar. En un aspecto preferido, la presión en cualquiera o todas las etapas i., ii. y iii. está en un intervalo de 2 bar a 8 bar, particularmente está en un intervalo de 2 bar a 5 bar, más particularmente está en un intervalo de 3 bar a 5 bar. Si se aplica un vacío parcial a cualquiera de las etapas de método i., ii. y iii., el vacío está normalmente en el intervalo del 70-95 %, en particular 75-90 %, más particularmente 77-82 %, donde 100 % representa la presión atmosférica. El vacío, si se aplica, se mantiene preferentemente en un intervalo que no provoque que la espuma o el agente de expansión se sobreexpandan, en particular, no hace que las celdas del material plástico espumado y/o las microesferas expansibles se sobreexpandan, lo que podría dar como resultado que las paredes de la celda se vuelvan demasiado delgadas y potencialmente se colapsen al retirar el vacío, o al comprimir un cierre, por ejemplo, durante el embotellado. Alguno o cualquiera de una presión demasiado alta y una presión demasiado baja o un vacío demasiado alto podría dar como resultado una pérdida de las propiedades mecánicas y de rendimiento del cierre, en particular, propiedades asociadas con la densidad del cierre y la estructura celular del cierre.

Si se forma una capa periférica en el método inventivo, los detalles con respecto a la composición de la capa periférica son los mismos que los detalles con respecto a materiales, compuestos, componentes y composiciones adecuados descritos en el presente documento con respecto a una capa periférica del cierre de la presente divulgación. Cualquier capa periférica, si está presente, se forma preferentemente por medio de coextrusión como se describe en el presente documento y es conocido por el experto en la materia, que se lleva a cabo preferentemente de manera sustancialmente simultánea con la etapa de método iii. De acuerdo con un aspecto adicional del método de acuerdo con la presente divulgación, una etapa de método para formar una capa periférica puede repetirse una o más veces para obtener una o más capas periféricas adicionales, de modo que la una o más capas periféricas adicionales se extruyen por separado en acoplamiento unido íntimo con la superficie exterior cilíndrica de la capa periférica anterior para formar una estructura cilíndrica alargada multicapa.

Después de la extrusión en la etapa de método iii., opcionalmente con coextrusión de una o más capas periféricas, el precursor de cierre, que tiene la forma de una longitud cilíndrica alargada continua de material plástico o una estructura alargada multicapa, puede enfriarse mediante métodos conocidos por el experto en la materia. Estos incluyen, por ejemplo, paso a través de un baño de enfriamiento, pulverización, soplado y similares.

Se prefiere que la distribución de la pluralidad de partículas recubiertas en el cierre o el precursor de cierre sea sustancialmente uniforme a lo largo de al menos uno de la longitud y el diámetro del cierre. Se prefiere particularmente que la distribución de la pluralidad de partículas de corcho que forman el núcleo de la pluralidad de partículas recubiertas, en el cierre o el precursor de cierre sea sustancialmente uniforme en al menos uno de la longitud y el

diámetro del cierre. Esto se puede lograr con los métodos, composiciones y cierres de la presente divulgación.

Se prefiere particularmente que la pluralidad de partículas recubiertas se distribuya homogéneamente por todo el cierre. Se prefiere además que la pluralidad de partículas de corcho que forman el núcleo de la pluralidad de partículas recubiertas, se distribuyan homogéneamente por todo el cierre. Si la pluralidad de partículas recubiertas y/o la pluralidad de partículas de corcho comprende partículas con dos o más diámetros de partícula promedio D_{50} diferentes, por ejemplo, partículas más grandes y partículas más pequeñas como se definen en el presente documento, cada tipo de partícula, por ejemplo, partículas más grandes y partículas más pequeñas, puede distribuirse respectivamente de manera homogénea por todo el cierre. Como alternativa, un tipo de partícula, por ejemplo, partículas más pequeñas, puede estar más concentrado en una porción de superficie del cierre o el precursor de cierre, y/o en una capa periférica, y otro tipo de partícula, por ejemplo, partículas más grandes, puede estar presente en una parte central, por ejemplo, un miembro central, del cierre o del precursor de cierre. Las partículas respectivas se distribuyen preferentemente de manera homogénea a lo largo de cualquier parte del cierre en el que estén presentes.

En un aspecto preferido de la presente invención, el cierre o el precursor de cierre no comprende un aglutinante; y/o el cierre no comprende un agente de reticulación; y/o el cierre no comprende un aglutinante y no comprende un agente de reticulación; y/o el material plástico, en particular, el primer y/o segundo material plástico, no se reticula por medio de un agente de reticulación. Estos se asocian normalmente con la falta de procesabilidad termoplástica.

Si bien tanto la extrusión como el moldeo son adecuados para formar el cierre o el precursor de cierre en la etapa de método (iii) y ambos forman parte de la presente divulgación, se prefiere la extrusión, y preferentemente el precursor de cierre en la etapa iii. se forma por medio de monoextrusión o coextrusión. La monoextrusión es particularmente adecuada para un cierre que comprende un miembro central y ninguna capa periférica. La coextrusión es particularmente adecuada para un cierre que comprende más de una capa, por ejemplo, un miembro central y una o más capas periféricas.

Si el precursor de cierre se forma en la etapa de método iii. por medio de extrusión, se corta en la etapa de método iv. a longitudes adecuadas para cierres. Si el precursor de cierre se forma en la etapa de método iii. por medio de moldeo, puede o no ser necesario llevar a cabo dicho corte en la etapa de método iv.

El precursor de cierre y/o el cierre pueden someterse además a uno o más tratamientos superficiales tales como lijado, achaflanado, blanqueo y/o recubrimiento. El cierre se lija o rectifica preferentemente en la etapa de método iv. En particular, la superficie periférica y, opcionalmente, también las superficies de extremo del cierre se alisan, por ejemplo, mediante lijado, esmerilado o pulido, preferentemente pulido, como se conoce para los cierres de corcho natural. El acabado opcional en la etapa de método iv., que se puede aplicar a las longitudes cortadas o a precursores de cierre moldeados, puede ser, por ejemplo, impresión, recubrimiento o post-tratamiento, cualquiera o todos o que pueden llevarse a cabo de cualquier manera conocida y que parezca adecuada para el experto en la materia. El post-tratamiento puede comprender, por ejemplo, tratamientos superficiales tales como tratamiento con plasma, tratamiento corona, o proporcionar un lubricante a la superficie del cierre. Si la superficie periférica más externa comprende partículas de corcho, puede ser deseable y/o posible usar marcado para impartir una imagen o escritura en la superficie periférica o en una o ambas superficies de terminación del cierre, por ejemplo, usando métodos de marcado conocidos para cierres de corcho natural. El achaflanado también se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante lijado. El blanqueo puede ser ventajoso para la apariencia del cierre, ya que puede impartir una apariencia más cercana a los cierres de corcho natural, por ejemplo, si el corcho se ha decolorado en cualquier fase del proceso de producción. El blanqueo es un tratamiento superficial y se lleva a cabo preferentemente después de la rectificación. Ejemplos de agentes blanqueadores son peróxido de hidrógeno y amoníaco y, en particular, una mezcla de los mismos. Puede ser deseable inactivar el agente blanqueador, por ejemplo, usando una mezcla de ácidos ascórbico y cítrico. El agente o agentes blanqueadores y el agente o agentes de extinción preferentemente no dejan ningún residuo, olor o sabor del cierre o del precursor del cierre, en particular, no dejan residuos, olor o sabor lo que sería incompatible con el uso del cierre en aplicaciones de alimentos o bebidas. El recubrimiento es preferentemente como se describe en el presente documento, por ejemplo, usando una emulsión de copolímero de acrilato de vinilo tal como Hydrotopcork, de Mikroquímica.

El cierre acabado tiene preferentemente una rugosidad superficial R_a medida por perfilometría de contacto en el intervalo de 5 μm a 18 μm , particularmente en el intervalo de 6 μm a 18 μm , particularmente de 7 μm a 17 μm , particularmente en el intervalo de 8 μm a 17 μm , particularmente en el intervalo de 9 μm a 16 μm , particularmente en el intervalo de 10 μm a 16 μm , particularmente en el intervalo de 10 μm a 15 μm . Una rugosidad superficial en este intervalo se puede lograr más fácilmente si se usan partículas de corcho con tamaños de partícula D_{50} más pequeños como se define en el presente documento, al menos en una porción de superficie del cierre. Sin embargo, la rugosidad superficial también se ve afectada por la rectificación, el blanqueo y el recubrimiento, de modo que el blanqueo puede aumentar la rugosidad superficial y la rectificación y el recubrimiento pueden disminuir la rugosidad superficial. Una rugosidad superficial en este intervalo permite una impresión eficiente y podría proporcionar un mejor contacto con la superficie del recipiente, en particular en comparación, por ejemplo, con un cierre de aglomerado, lo que potencialmente ayuda a impedir o reducir la fuga o entrada de líquido y/o gases tales como aire. La rugosidad superficial R_a es la media aritmética de los valores medidos absolutos, por ejemplo, el promedio de tres, cinco, seis o diez valores.

Todos los detalles divulgados en el presente documento para los cierres de acuerdo con la presente divulgación también son relevantes para las composiciones, métodos y usos de acuerdo con la presente divulgación y, por lo tanto, también forman parte de la divulgación de las composiciones, métodos y usos divulgados en el presente documento, y *viceversa*. En particular, todos los detalles divulgados en el presente documento para los métodos de la presente divulgación también forman parte de la divulgación de los cierres, composiciones y usos divulgados en el presente documento, y *viceversa*.

La presente divulgación también se refiere a una composición para usar en la fabricación de un cierre para un recipiente de retención de producto, que comprende como componentes:

- (a) del 51 al 80 % en peso (peso seco) o del 51 al 85 % en peso (peso seco) de una pluralidad de partículas recubiertas, comprendiendo dichas partículas recubiertas (1) un núcleo que comprende material de corcho y (2) al menos una cubierta exterior que comprende un primer material plástico, comprendiendo dicho primer material plástico uno o más polímeros termoplásticos;
- (b) del 12 al 49 % en peso de un segundo material plástico que comprende uno o más polímeros termoplásticos;
- (c) del 0 al 10 % en peso de uno o más agentes de expansión;
- (g) opcionalmente, del 0 al 15 % en peso de uno o más lubricantes;
- (h) opcionalmente, del 0 al 2 % en peso de uno o más pigmentos; y
- (i) opcionalmente, del 0 al 10 % en peso de uno o más aditivos y/o cargas.

La presente divulgación también se refiere a una composición para usar en la fabricación de un cierre para un recipiente de retención de producto, que comprende como componentes:

- (a) del 52 al 100 % en peso (peso seco) de una pluralidad de partículas recubiertas, comprendiendo dichas partículas recubiertas (1) un núcleo que comprende material de corcho y (2) al menos una cubierta exterior que comprende un primer material plástico, comprendiendo dicho primer material plástico uno o más polímeros termoplásticos;
- (b) del 0 al 48 % en peso de un segundo material plástico que comprende uno o más polímeros termoplásticos;
- (c) del 0 al 10 % en peso de uno o más agentes de expansión;
- (d) opcionalmente, del 0 al 15 % en peso de uno o más lubricantes;
- (e) opcionalmente, del 0 al 2 % en peso de uno o más pigmentos; y
- (f) opcionalmente, del 0 al 10 % en peso de uno o más aditivos y/o cargas

Los detalles de las composiciones, tales como, por ejemplo, cantidades preferidas e intervalos de cantidades, y todos los detalles con respecto a los componentes (a), (b), (c), (d), (e) y (f) son como se divulgan en el presente documento para la presente divulgación, en particular para los cierres y métodos de la presente divulgación.

La presente divulgación también se refiere a un cierre que se puede obtener a partir de una composición divulgada en el presente documento, y a un cierre que se puede obtener de acuerdo con un método como se describe en el presente documento, que tiene las características de cualquier cierre como se define en el presente documento. Estos cierres también son cierres de acuerdo con la invención.

La presente divulgación también se refiere a un uso de un cierre de acuerdo con la presente invención para sellar cerrado un recipiente

En una realización preferida del cierre y del uso, dicho cierre tiene una tasa de entrada de oxígeno medida de acuerdo con la norma ASTM F1307 de menos de aproximadamente 5 mg, en particular menos de aproximadamente 3 mg, en particular menos de aproximadamente 1 mg de oxígeno por recipiente en los primeros 100 días después de cerrar el recipiente. En una realización preferida adicional del cierre y del uso, la tasa de entrada de oxígeno se selecciona del grupo que consiste en menos de aproximadamente 0,8 mg de oxígeno, 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 recipiente en los primeros 100 días después de cerrar el recipiente. Preferentemente, el cierre de la presente divulgación, tiene una tasa de transferencia de oxígeno medida de acuerdo con la norma ASTM F1307 en oxígeno al 100 % de menos de 0,05 cc/día, preferentemente en el intervalo de 0,002 cc/día a 0,02 cc/día.

La presente divulgación también se refiere a un sistema de cierre que comprende un recipiente de retención de producto y un cierre de acuerdo con la presente invención.

De acuerdo con la presente invención, se puede realizar un cierre que es capaz de proporcionar al menos una, particularmente más de una, particularmente casi todas o incluso todas las necesidades impuestas por la industria vitivinícola, así como cualquier otra industria de cierre/envasado de botellas. Como resultado, se puede lograr un cierre de botella que se puede emplear para sellar y cerrar completamente una botella deseada para almacenar de forma segura el producto retenido en su interior, opcionalmente con las marcas y/o signos deseados impresos en el mismo. La divulgación en el presente documento con respecto a los cierres de la presente divulgación también se aplica a los

cierres preparados mediante los métodos divulgados en el presente documento. La divulgación en el presente documento con respecto a los cierres preparados mediante los métodos divulgados en el presente documento también se aplica a los cierres de la presente divulgación.

5 Breve descripción de los dibujos

Para una comprensión más completa de la naturaleza y los objetos de la presente invención descrita en el presente documento, se debe hacer referencia a la siguiente descripción detallada tomada en relación con los dibujos adjuntos, en los que:

La **FIGURA 1** es una vista en perspectiva de un cierre de acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, que comprende una capa periférica;

La **FIGURA 2** es un alzado lateral en sección transversal de un cierre de acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, que comprende una capa periférica;

La **FIGURA 3** es una vista en perspectiva de un cierre de acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, que no comprende una capa periférica;

Descripción detallada

Haciendo referencia a las FIGURAS, junto con la siguiente divulgación detallada, el método de construcción y producción para los cierres de la presente divulgación se puede entender mejor. En estas figuras, así como en la divulgación detallada en el presente documento, el cierre de la presente divulgación, se representa y analiza como un cierre de botella para productos vitivinícolas. Sin embargo, como se detalla en el presente documento, la presente divulgación es aplicable como un cierre para usar en el sellado y la retención de cualquier producto deseado en cualquier sistema de cierre deseado. Sin embargo, debido a las estrictas y difíciles exigencias impuestas a los cierres para productos vitivinícolas, la divulgación detallada en el presente documento se centra en la aplicabilidad de los cierres de botella de la presente divulgación como un cierre para botellas de vino. Sin embargo, debe entenderse que esta descripción detallada se proporciona meramente con fines ilustrativos y no pretende limitar la presente divulgación a esta aplicación y realización particulares.

En las FIGURAS 1 y 2, la construcción ilustrativa de un cierre 20 se representa comprendiendo una forma generalmente cilíndrica formada por el miembro central 22 y la capa periférica 24 que rodea periféricamente y está íntimamente unida al miembro central 22. En este aspecto, el miembro central 22 comprende una superficie de forma sustancialmente cilíndrica 26, que termina con superficies de extremo sustancialmente planas 27 y 28. Siempre que sea aplicable, la siguiente descripción detallada de un cierre que tiene una estructura en capas, es decir, un miembro central y una capa periférica, también se aplicará a los cierres sin una capa periférica y también a los cierres multicapa que tienen más de una capa periférica.

En un aspecto ilustrativo, la capa periférica 24 está íntimamente unida directamente al miembro central 22, rodeando periféricamente y envolviendo la superficie 26 del miembro central 22. La capa periférica 24 incorpora la superficie expuesta 29, que comprende una forma sustancialmente cilíndrica y forma la superficie exterior del cierre de botella 20, junto con las superficies 27 y 28 de los extremos de terminación sustancialmente planos.

Para ayudar a asegurar la entrada del cierre de botella 20 en la boca de la botella en el que se inserta el cierre 20, el borde de terminación 31 puede estar biselado o achaflanado. De manera similar, el borde de terminación 32 puede comprender un bisel o chaflán similar. Aunque se puede emplear cualquier configuración de bisel o achaflanada deseada, tal como un radio, curva o superficie plana, se ha descubierto que simplemente cortando los extremos 31 y 32 con un ángulo de aproximadamente 45° o aproximadamente 60° se proporciona el área de diámetro reducido deseada para lograr el efecto deseado. El ángulo de chaflán y la longitud de chaflán, es decir, la longitud de la superficie achaflanada medida entre la superficie 26, o la superficie 29 si está comprendida una capa periférica, están a modo de ejemplo dentro de los intervalos descritos en el presente documento para cierres de vino tranquilo o cierres de champán.

Al incorporar extremos achaflanados o biselados 31 y 32 un cierre de botella 20, se logra el autocentrado automático. Como resultado, cuando el cierre de botella 20 se comprime y expulsa desde las mordazas de compresión hacia la botella abierta para formar el cierre de la misma, el cierre de botella 20 es guiado automáticamente hacia la abertura de botella, incluso si las mordazas de sujeción están ligeramente desalineadas con la boca de la botella. Al emplear esta configuración, se evitan dificultades no deseadas al insertar el cierre de botella 20 en cualquier botella deseada. Sin embargo, en aplicaciones que emplean técnicas de inserción de tapón alternativas, puede que no sea necesario achaflanar los extremos 31 y 32. Además, para facilitar la inserción del cierre en el cuello de la botella, la superficie exterior puede recubrirse total o parcialmente con lubricantes adecuados, por ejemplo, con siliconas. El recubrimiento con un lubricante puede llevarse a cabo mediante una variedad de técnicas conocidas en la técnica, incluyendo el recubrimiento por volteo y/o extrusión. Para cierres para champán o vino espumoso, si se usa un lubricante de silicona, se prefiere una silicona reticulable ya que la silicona puede actuar como un agente antiespumante.

Para producir los atributos adecuados para su uso en la industria del vino, el miembro central 22 se forma a partir de

material plástico de espuma como se describe en el presente documento usando un proceso de extrusión continua o un proceso de moldeo. Se prefieren los procesos de extrusión.

En la FIGURA 3, se representa la construcción ilustrativa de un cierre 20 que comprende una forma generalmente cilíndrica formada por el miembro central 22. En el aspecto ilustrativo, el miembro central 22 comprende una superficie de forma sustancialmente cilíndrica 26, que termina con superficies de extremo sustancialmente planas 27 y 28. En la figura 3, el cierre 20 se muestra sin una capa periférica. Aunque el cierre 20 se representa en la figura 3 con un extremo achaflanado, el cierre 20 también se puede formar sin achaflanar.

Aunque las figuras muestran cierres cilíndricos, los cierres para botellas de vino espumoso también están abarcados por la invención.

Cualquier realización o aspecto descrito o definido en el presente documento, ya sea que defina un cierre, una composición, o un método, puede combinarse con cualquier otro aspecto o realización, o cualquier característica de los mismos, ya sea que defina un cierre, una composición, o un método, incluso cuando dicha combinación no se establece explícitamente. Todas las combinaciones de realizaciones, aspectos y características están dentro del alcance de la presente invención. En particular, cualquier aspecto de cualquier reivindicación puede combinarse con cualquier aspecto de una cualquiera de más reivindicaciones. Cuando se definen intervalos numéricos, cualquier límite numérico de cualquier intervalo puede combinarse con cualquier otro límite numérico del mismo intervalo. Por ejemplo, un límite superior de un intervalo puede combinarse con un límite superior de un intervalo, o un límite inferior de un intervalo puede combinarse con un límite inferior de un intervalo, o un límite superior de un intervalo puede combinarse con un límite inferior de un intervalo, mientras permanecen dentro del alcance de la presente invención.

Métodos de prueba:

La prueba de Mocon para OTR/tasa de entrada de oxígeno se llevó a cabo usando oxígeno al 100 % de acuerdo con la norma ASTM F-1307.

Fuerza de extracción:

La prueba de fuerza de extracción se llevó a cabo con una selección de muestras aleatoria de acuerdo con los métodos descritos en el documento WO 03/018304 A1 (prueba de extracción, p. 48, 1. 13 - p. 49, 1. 10), que se incorpora en el presente documento y forma parte de la presente divulgación. Se taparon tres botellas de vino limpias y vacías de estilo "Burdeos" usando una máquina taponadora semiautomática (Modelo 4040 de GAI S.p.A., Italia). Las botellas se almacenaron durante una hora. A continuación, los cierres se extrajeron a temperatura ambiente usando un dinamómetro Dillon AFG-1000N (de Dillon/Quality Plus, Inc., EE.UU.) para medir la fuerza requerida para la extracción.

Dureza superficial:

La dureza superficial se pone a prueba a temperatura ambiente (25 °C) usando un soporte operativo automático Shore 902 de Instron de acuerdo con la norma ASTM D2240-10.

Coeficiente de fricción:

El coeficiente dinámico de fricción se midió de acuerdo con la norma ASTM D1894-14 a temperatura ambiente (25 °C) usando un accesorio de prueba de coeficiente de fricción modelo 2810 de Instron. Para la medición del coeficiente de fricción dinámico, un cierre se partió por la mitad a lo largo de su eje largo y se montó en una placa de acero con el lado plano del interior del cierre. Esta probeta se cargó a continuación con un peso de 200 gramos y se tiró de ella a través de una superficie de acero inoxidable a 15,2 cm/min.

Haloanisol liberable

La cantidad de haloanisol liberado desde un corcho al vino se puede medir como el denominado "haloanisol liberable" sumergiendo un corcho o una muestra de corchos en un vino durante 24 horas para un corcho sin tratar o 48 horas para un corcho tratado, y midiendo la cantidad de cada compuesto de haloanisol en el vino mediante cromatografía de gases. En general, se considera que un nivel aceptable es uno que da como resultado una cantidad del respectivo cloroanisol o cloroanisoles en el vino que está por debajo del umbral sensorial promedio de aproximadamente 6 ng/l para TCA o TBA, preferentemente menos de aproximadamente 2 ng/l.

Rugosidad superficial:

La rugosidad superficial R. se determinó usando un perfilómetro de contacto (Fabricante: Time Group Inc., Modelo: probador de rugosidad superficial TR100).

Humedad del corcho

La cantidad de humedad en las partículas de corcho se midió como la pérdida de peso después de 10 minutos de calentamiento a 110 °C. Método de acuerdo con las normas ISO 9727-3 e ISO15512:2016.

Ejemplos

5

Ejemplo 1 - preparación de partículas de corcho recubiertas

Preparación de 1 kg de material: 540 g de partículas de corcho A y 130 g de partículas de corcho B, donde tamaño de partícula de corcho A > tamaño de partícula de corcho B, se vierten en un mezclador de alta velocidad. Las partículas de corcho se mezclan hasta que el mezclador de alta velocidad alcanza una temperatura de 65 °C (debido a la fricción + una camisa de calentamiento). A continuación, se vierten 290 g de polvo de EVA y 40 g de una cera sintética sobre las partículas de corcho mientras se mezclan. La mezcla se vierte en un mezclador frío y se mezcla mientras se enfría.

10

Ejemplo 2 - formación de un cierre por moldeo usando las partículas de corcho recubiertas

15

9 g de las partículas recubiertas obtenidas en el ejemplo 1 se vierten en un molde cilíndrico (diámetro 26 mm aproximadamente), el molde se cierra con una prensa hasta que el cilindro alcanza aproximadamente 45 mm de longitud. El molde se coloca en un horno a 120 °C durante 25 minutos. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se abre el molde. El cilindro obtenido (precursor de cierre) se rectifica para obtener un cierre con las dimensiones deseadas.

20

Ejemplo 2 - formación de un cierre por extrusión usando una mezcla de partículas de corcho recubiertas y no recubiertas

La composición de mezcla de la siguiente tabla se vertió en una extrusora.

25

Partículas de corcho A recubiertas con EVA (70:30)	25 %
Partículas de corcho B	35 %
Material plástico	29 %
Lubricante (d)	6 %
Mezcla madre de agente de expansión (65 % en peso)	3,8 %
Mezcla madre de color (2 % en peso)	1,2 %

Las partículas de corcho A se recubrieron como en el ejemplo 1. Como lubricante (d) se usó una cera adecuada para aplicaciones alimentarias. Como pigmento (e) se usó una mezcla madre de pigmento-material plástico que comprende el 2 % en peso de un pigmento apto para alimentos.

30

La extrusora está equipada con un sistema de vacío y múltiples zonas de temperatura. Las zonas de temperatura se establecen entre 155 °C y 220 °C. La varilla extruida se enfría, se corta y se rectifica para obtener un cierre con las dimensiones deseadas. El cierre obtenido tiene una OTR medida de acuerdo con el método de prueba divulgado en el presente documento dentro del intervalo divulgado en el presente documento.

35

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un cierre para un recipiente de retención de producto construido para insertarse y retenerse de manera segura en un cuello formador de boca de dicho recipiente de retención de producto, comprendiendo dicho método al menos las siguientes etapas de método:
- i. combinar íntimamente los siguientes componentes, para formar una composición:
 - (a) del 51 al 80 % en peso (peso seco) o del 51 al 85 % en peso (peso seco) de una pluralidad de partículas recubiertas, comprendiendo cada una de dichas partículas recubiertas (1) un núcleo que comprende material de corcho y (2) al menos una cubierta exterior que comprende un primer material plástico, comprendiendo dicho primer material plástico uno o más polímeros termoplásticos;
 - (b) del 12 al 49 % en peso de un segundo material plástico que comprende uno o más polímeros termoplásticos;
 - (c) opcionalmente del 0 al 10 % en peso de uno o más agentes de expansión;
 - (d) opcionalmente, del 0 al 15 % en peso de uno o más lubricantes;
 - (e) opcionalmente, del 0 al 2 % en peso de uno o más pigmentos; y
 - (f) opcionalmente, del 0 al 10 % en peso de uno o más aditivos y/o cargas;
 - ii. calentar la composición obtenida en la etapa i. para formar una masa fundida;
 - iii. formar, por medio de extrusión o moldeo, un precursor de cierre a partir de la masa fundida obtenida en la etapa ii; y
 - iv. opcionalmente, cortar y/o terminar el precursor de cierre para formar el cierre;
- comprendiendo dicho método al menos las siguientes etapas de método:
- i. combinar íntimamente los siguientes componentes, para formar una composición:
 - (a) del 52 al 100 % en peso (peso seco) de una pluralidad de partículas recubiertas, comprendiendo cada una de dichas partículas recubiertas (1) un núcleo que comprende material de corcho y (2) al menos una cubierta exterior que comprende un primer material plástico, comprendiendo dicho primer material plástico uno o más polímeros termoplásticos;
 - (b) del 0 al 48 % en peso de un segundo material plástico que comprende uno o más polímeros termoplásticos;
 - (c) opcionalmente del 0 al 10 % en peso de uno o más agentes de expansión;
 - (d) opcionalmente, del 0 al 15 % en peso de uno o más lubricantes;
 - (e) opcionalmente, del 0 al 2 % en peso de uno o más pigmentos; y
 - (f) opcionalmente, del 0 al 10 % en peso de uno o más aditivos y/o cargas;
 - ii. calentar la composición obtenida en la etapa i. para formar una masa fundida;
 - iii. formar, por medio de extrusión o moldeo, un precursor de cierre a partir de la masa fundida obtenida en la etapa ii; y,
 - iv. opcionalmente, cortar y/o terminar el precursor de cierre para formar el cierre.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el cierre o precursor de cierre está sustancialmente libre de polímeros termoendurecibles (incluyendo poliuretano) y/o sustancialmente libre de adhesivos (incluyendo adhesivos reactivos y no reactivos); y/o en donde el cierre o precursor de cierre tiene un contenido de tricloroaniso liberable medido de acuerdo con el método de prueba definido en el presente documento de menos de 2 ng/l, preferentemente menos de 1 ng/l, preferentemente menos de 0,5 ng/l, preferentemente menos de 0,3 ng/l.
3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las etapas i., ii. y iii. se llevan a cabo secuencial o simultáneamente y/o en donde al menos una de las etapas i., ii. y iii. se lleva a cabo en una extrusora; y/o en donde cada una de las etapas i., ii. y iii. se lleva a cabo en una extrusora; y/o en donde la temperatura en cualquiera de las etapas i., ii. y iii. no supera los 200 °C, en particular 170 °C, más particularmente no supera los 165 °C; y/o en donde la presión en cualquiera de las etapas i., ii. y iii. no supera los 3 MPa (30 bar), en particular 1,5 MPa (15 bar) o 1 MPa (10 bar) o 0,8 MPa (8 bar), más particularmente no supera los 0,5 MPa (5 bar), particularmente está en un intervalo de 0,2 MPa a 0,8 MPa (2 bar a 8 bar), más particularmente está en un intervalo de 0,3 MPa a 0,5 MPa (3 bar a 5 bar); y/o en donde durante la etapa de calentamiento ii. al menos uno del primer material plástico o el segundo material

plástico se espuma, preferentemente en donde durante la etapa de calentamiento ii. al menos uno del primer material plástico o el segundo material plástico se espuma a una densidad de espuma en el intervalo de 25 kg/m³ a 800 kg/m³;

y/o

5 en donde los componentes (a), (b) y (c) están presentes en las siguientes cantidades en porcentaje en peso, basándose en el peso total de la composición:

(a) del 55 al 65 % en peso de la pluralidad de partículas recubiertas (peso seco);

(b) del 24,9 al 34,9 % en peso del segundo material plástico; y

10 (c) del 0,1 al 4 % en peso, en particular, del 2 al 2,5 % en peso de un agente de expansión seleccionado de microesferas expansibles;

y/o

15 en donde los componentes (a), (b) y (c) están presentes en las siguientes cantidades en porcentaje en peso, basándose en el peso total de la composición:

(a) del 65 al 85 % en peso de la pluralidad de partículas recubiertas (peso seco);

(b) del 14,9 al 29,9 % en peso del segundo material plástico; y

20 (c) del 0,1 al 4 % en peso, en particular, del 2 al 2,5 % en peso de un agente de expansión seleccionado de microesferas expansibles.

4. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde partículas recubiertas de dicha pluralidad de partículas recubiertas tienen una forma sustancialmente isotrópica, en particular, una forma sustancialmente esférica;

y/o

25 en donde, para cada partícula recubierta, el núcleo es una partícula de corcho que tiene una distribución de tamaño de partícula D₅₀ medida por medio de tamizado mecánico de acuerdo con la norma ISO ICS 19.120 y, en particular, la norma ISO 2591-1:1988, en el intervalo de 0,25 milímetros a 5 milímetros, en particular, de 0,5 milímetros a 2 milímetros;

y/o

30 en donde, para cada partícula recubierta, el núcleo es una partícula de corcho, y las partículas de corcho comprenden una mezcla de al menos:

- del 5 % en peso al 100 % en peso, basándose en el peso total de las partículas de corcho, de partículas de corcho más pequeñas que tienen una distribución de tamaño de partícula D₅₀ medida por medio de tamizado mecánico de acuerdo con la norma ISO ICS 19.120 y, en particular, la norma ISO 2591-1:1988, en el intervalo de 0,1 milímetro a menos de 1,0 milímetro; y

- del 0 % en peso al 95 % en peso, basándose en el peso total de las partículas de corcho, de partículas de corcho más grandes que tienen una distribución de tamaño de partícula D₅₀ medida por medio de tamizado mecánico de acuerdo con la norma ISO ICS 19.120 y, en particular, la norma ISO 2591-1:1988, en el intervalo de 1,0 milímetro a 3,0 milímetros; o

en donde las partículas que comprenden corcho comprenden una mezcla de al menos:

- del 5 % en peso al 100 % en peso, basándose en el peso total de las partículas de corcho, de partículas de corcho más grandes que tienen una distribución de tamaño de partícula D₅₀ medida por medio de tamizado mecánico de acuerdo con la norma ISO ICS 19.120 y, en particular, la norma ISO 2591-1:1988, en el intervalo de 1,0 milímetro a 3,0 milímetros; y

- del 0 % en peso al 95 % en peso, basándose en el peso total de las partículas de corcho, de partículas de corcho más pequeñas que tienen una distribución de tamaño de partícula D₅₀ medida por medio de tamizado mecánico de acuerdo con la norma ISO ICS 19.120 y, en particular, la norma ISO 2591-1:1988, en el intervalo de 0,1 milímetro a menos de 1,0 milímetro;

y/o

55 en donde, para cada partícula recubierta, el núcleo es una partícula de corcho que tiene un contenido de agua de menos del 3 % en peso, en particular menos del 2 % en peso, menos del 1,5 % en peso o menos del 1 % en peso;

y/o

60 en donde, para cada partícula recubierta, el núcleo es una partícula de corcho, y en donde dichas partículas de corcho tienen un contenido de tricloroanisol liberable medido de acuerdo con el método de prueba definido en el presente documento de menos de 6 ng/l, preferentemente menos de 5 ng/l, preferentemente menos de 4 ng/l, preferentemente menos de 3 ng/l, preferentemente menos de 2 ng/l, preferentemente menos de 1 ng/l; y/o

en donde el núcleo de dichas partículas recubiertas es una partícula de corcho y en donde la densidad de dichas partículas de corcho en el precursor de cierre o en el cierre está en el intervalo de 50 a 100 g/l;

y/o

65 en donde, para cada partícula recubierta, el núcleo está sustancialmente encapsulado por dicha al menos una cubierta exterior que comprende dicho primer material plástico;

y/o

en donde, para cada partícula recubierta, la cubierta exterior tiene un espesor de 5 a 100 micrones, en particular de 10 a 50 micrones.

- 5 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho segundo material plástico que comprende uno o más polímeros termoplásticos tiene una distribución de tamaño de partícula promedio D50 medida por medio de tamizado mecánico de acuerdo con la norma ISO ICS 19.120 y, en particular, la norma ISO 2591-1:1988, de menos de 1000 micrones, en particular menos de 800, 600, 500, 400, 300, 200 o 50 micrones, en particular en un intervalo de 50 micrones a 1000 micrones, particularmente en un intervalo de 100 micrones a 800 micrones, más particularmente en un intervalo de 200 micrones a 600 micrones, particularmente en un intervalo de 300 micrones a 500 micrones;

y/o

- 15 en donde dicho segundo material plástico que comprende uno o más polímeros termoplásticos se muele, preferentemente se muele criogénicamente;

y/o

en donde dicho segundo material plástico que comprende uno o más polímeros termoplásticos se proporciona en forma de una dispersión de polímero, una emulsión de polímero y/o goma de polímero.

- 20 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicho segundo material plástico se proporciona en forma de una masa fundida.

7. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos uno de dicho primer material plástico o dicho segundo material plástico es procesable termoplásticamente;

25 y/o

en donde al menos uno de dicho primer material plástico y/o dicho segundo material plástico comprende uno o más polímeros que son biodegradables de acuerdo con la norma ASTM D6400;

y/o

- 30 en donde al menos el 90 % en peso, preferentemente al menos el 95 % en peso, en particular, el 100 % en peso de dicho primer material plástico y/o dicho segundo material plástico es biodegradable de acuerdo con la norma ASTM D6400;

y/o

- 35 en donde del 1 % en peso al 49 % en peso del cierre, basándose en el peso total del cierre, es biodegradable de acuerdo con la norma ASTM D6400;

y/o

- 40 en donde dicho primer y/o segundo material plástico comprende uno o más polímeros termoplásticos seleccionados independientemente del grupo que consiste en: polietilenos; polietilenos con catalizador de metaloceno; polibutanos; polibutilenos; poliuretanos termoplásticos; siliconas; resinas a base de vinilo; elastómeros termoplásticos; poliésteres; copolímeros etilénicos-acrílicos; copolímeros de etileno-acetato de vinilo; copolímeros de etileno-acrilato de metilo; poliolefinas termoplásticas; vulcanizados termoplásticos; poliolefinas flexibles; fluoroelastómeros; fluoropolímeros; politetrafluoroetileno; copolímeros de etileno-acrilato de butilo; caucho de etileno-propileno; caucho de estireno butadieno; copolímeros en bloque de estireno butadieno; copolímeros de etileno-etilo-acrílico; ionómeros; polipropilenos; copolímeros de polipropileno y comonomeros etilénicamente insaturados copolimerizables con los mismos; copolímeros de olefina; copolímeros en bloque de olefina; copolímeros de olefina cíclica; copolímeros en bloque de estireno etileno butadieno estireno; copolímeros en bloque de estireno etileno butileno estireno; copolímeros en bloque de estireno etileno butileno; copolímeros en bloque de estireno butadieno estireno; copolímeros en bloque de estireno butadieno; copolímeros en bloque de estireno isopreno estireno; copolímeros en bloque de estireno isobutileno; copolímeros en bloque de estireno isopreno propileno; copolímeros en bloque de estireno etileno propileno estireno; copolímeros en bloque de estireno etileno propileno; polivinilalcohol; polivinilbutiral; polihidroxialcanoatos; copolímeros de hidroxialcanoatos y monómeros de polímeros biodegradables; ácido poliláctico; copolímeros de ácido láctico y monómeros de polímeros biodegradables; copoliésteres alifáticos; policaprolactona; poliglicólido; poli(3-hidroxi-butilato); poli(3-hidroxi-butilato-co-3-hidroxi-valerato); poli(3-hidroxi-butilato-co-3-hidroxi-hexanoato); poli(butilensuccinato); copoliésteres alifático-aromáticos, en particular, copoliésteres alifático-aromáticos que comprenden unidades derivadas de recursos renovables y/o unidades derivadas de recursos fósiles, en particular, uno o más copoliésteres alifático-aromáticos seleccionados de poli(butilensuccinato-co-adipato); poli(trimetilentereftalato); poli(butilenadipato-co-tereftalato); poli(butilensuccinato-co-tereftalato); poli(butilensebacato-co-tereftalato); polímeros derivados de ácido láctico, copolímeros de ácido láctico y monómeros de polímeros biodegradables, en particular seleccionados de ácido poliláctico, copolímeros de ácido láctico caprolactona ácido láctico; copolímeros de ácido láctico óxido de etileno ácido láctico; polímeros formados a partir de unidades monoméricas seleccionadas de cloruro de vinilideno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo; copolímeros formados a partir de dos o más unidades monoméricas seleccionadas de cloruro de vinilideno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo; PEF, PTF, poliésteres de base biológica y combinaciones de dos o más de los mismos;

65 y/o

en donde dicho primer y/o segundo material plástico comprende uno o más polímeros termoplásticos

seleccionados independientemente del grupo que consiste en (co)poliésteres alifáticos, copolíesteres alifático aromáticos, ácido poliláctico, EVA, polímeros olefínicos tales como polietileno de metaloceno y copolímeros en bloque estirénicos;

y/o

5 en donde dicho primer material plástico y/o dicho segundo material plástico comprende uno o más polímeros termoplásticos que tienen un índice de fluidez (MFI) según lo determinado por la norma ISO 1133-1 mayor de 5, en particular mayor de 10 o mayor de 12;

y/o

en donde dichos primer y segundo materiales plásticos son idénticos;

10 y/o

en donde dicho primer y/o segundo material plástico es material plástico no espumado y/o espumado.

8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición en la etapa i. comprende del 0,05 al 10 % en peso de uno o más agentes de expansión;

15 y/o

en donde el uno o más agentes de expansión se seleccionan del grupo que consiste en microesferas expansibles, agentes de expansión químicos, agentes de expansión físicos y combinaciones de dos o más de los mismos;

y/o

20 en donde dicho cierre o precursor de cierre comprende una pluralidad de celdas, en particular en donde dicho material plástico en el cierre o precursor de cierre comprende una pluralidad de celdas, en particular en donde dicho material plástico comprende una matriz polimérica que comprende una pluralidad de celdas;

y/o

25 en donde la pluralidad de celdas es una pluralidad de celdas sustancialmente cerradas, en particular, una pluralidad de celdas cerradas;

y/o

en donde la pluralidad de celdas, en particular, la pluralidad de celdas comprendidas en el material plástico, tiene un tamaño de celda promedio 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;

30 y/o

en donde al menos uno de un tamaño o una distribución de celdas de la pluralidad de celdas en el cierre es sustancialmente uniforme a lo largo de al menos uno de una longitud o un diámetro del cierre, preferentemente en donde al menos uno del tamaño y la distribución de las celdas de la pluralidad de celdas comprendidas en el material plástico es sustancialmente uniforme a lo largo de al menos uno de la longitud o el diámetro del cierre;

35 y/o

en donde el cierre o el precursor de cierre tiene una densidad global en el intervalo de 100 kg/m³ a 500 kg/m³;

y/o

en donde el primer material plástico y/o el segundo plástico en el cierre o precursor de cierre tienen una densidad de espuma en el intervalo de 25 kg/m³ a 800 kg/m³.

40

9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde una distribución de la pluralidad de partículas recubiertas en el cierre o el precursor de cierre es sustancialmente uniforme a lo largo de al menos uno de una longitud o un diámetro del cierre;

y/o

45

en donde las partículas recubiertas de la pluralidad de partículas recubiertas se distribuyen homogéneamente por todo el cierre;

y/o

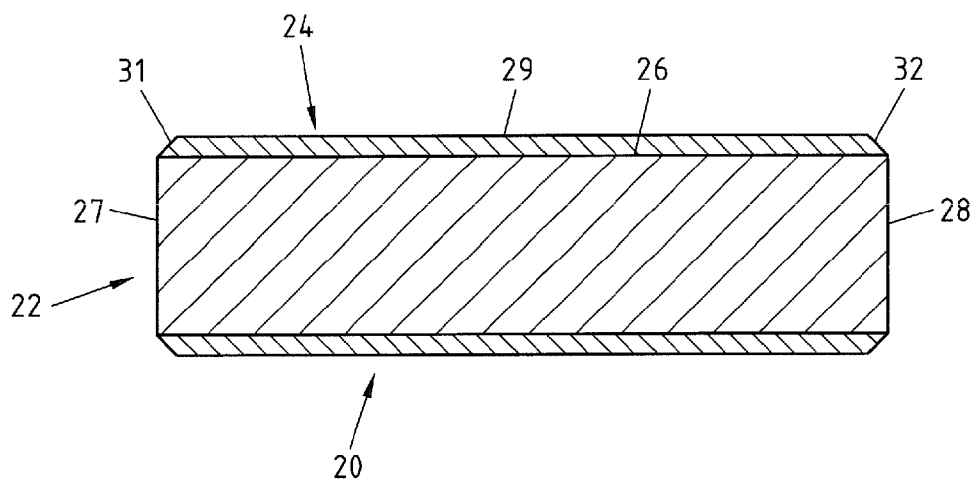
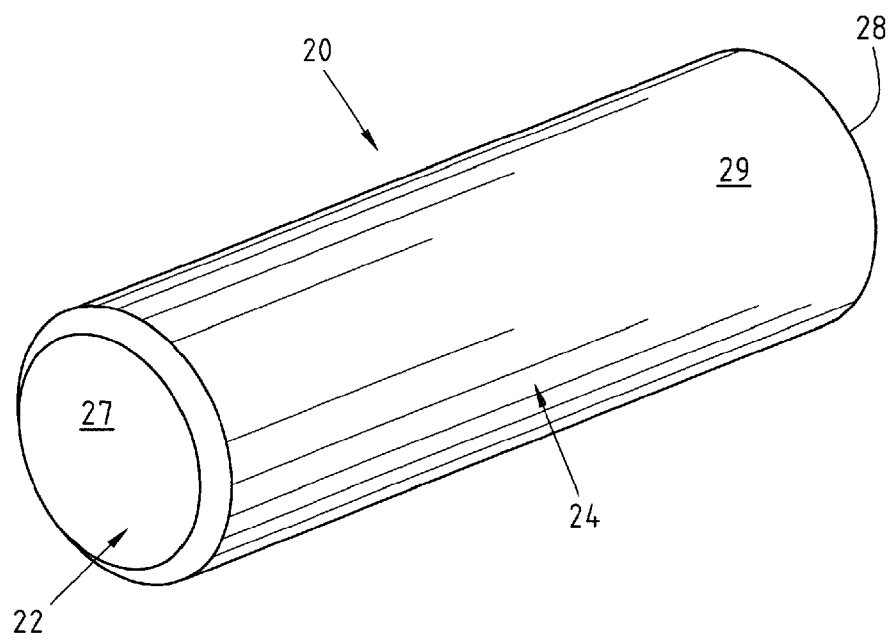
50 en donde el cierre o el precursor de cierre no comprende un aglutinante; y/o en donde el cierre no comprende un agente de reticulación; y/o en donde el cierre no comprende un aglutinante y no comprende un agente de reticulación; y/o en donde el primer material plástico y/o el segundo material plástico no están reticulados por medio de un agente de reticulación;

y/o

en donde el precursor de cierre en la etapa iii. se forma por medio de monoextrusión o coextrusión;

55 y/o

en donde el precursor de cierre y/o el cierre se someten además a uno o más tratamientos superficiales tales como lijado, achaflanado, blanqueo y/o recubrimiento.



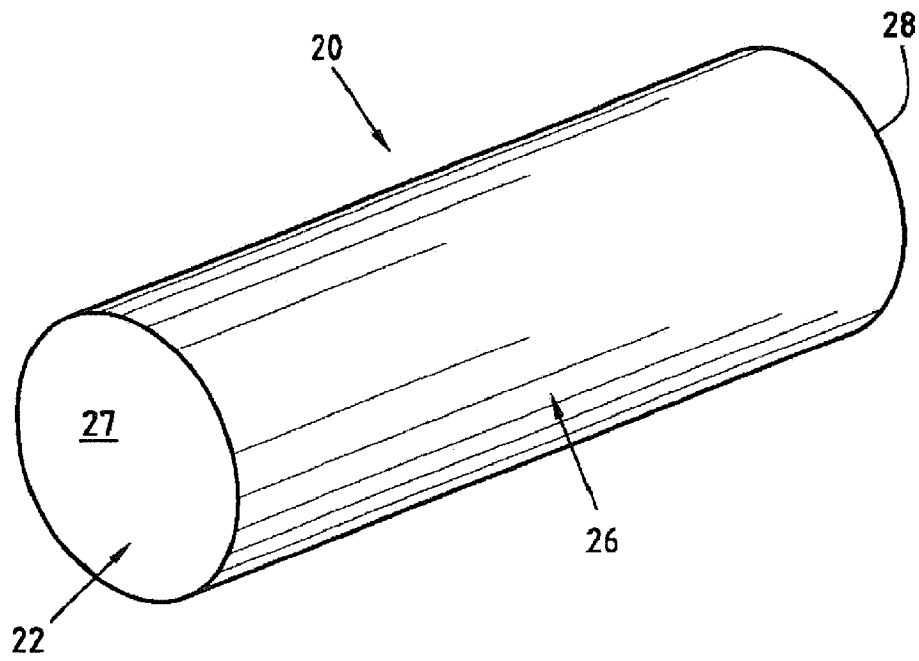


Fig. 3