

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 554**

51 Int. Cl.:

C09J 163/00 (2006.01)

B27N 1/02 (2006.01)

B65D 39/00 (2006.01)

C08L 97/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2015 PCT/EP2015/050684**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2015 WO15107114**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2015 E 15700674 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 3094699**

54 Título: **Combinación de corcho/aglutinante a base de poli(epóxido) y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

15.01.2014 FR 1450319

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.07.2019

73 Titular/es:

DIAM BOUCHAGE (25.0%)
Espace Tech Ulrich
66400 Ceret, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (25.0%);
ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE
MONTPELLIER (25.0%) y
UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER (25.0%)

72 Inventor/es:

DARROMAN, EMILIE;
BALBUSQUIER, CLOTHILDE;
CAILLOL, SYLVAIN;
BOUDEVIN, BERNARD;
AUVERGNE, RÉMI;
LOISEL, CHRISTOPHE y
TOURNEIX, DOMINIQUE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 719 554 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

Combinación de corcho/aglutinante a base de poli(epóxido) y procedimiento para su preparación

5 La presente invención se refiere a una composición que comprende corcho o un material a base de corcho y un aglutinante que comprende al menos un poli(epóxido), su procedimiento de preparación, un procedimiento de fabricación de un tapón y la utilización de polímeros sintetizados por apertura de funciones epóxido como adhesivos para el corcho o material a base de corcho.

El corcho es un material natural, impermeable y ligero, que proviene de la corteza de algunas especies de robles, tales como los alcornoques, que se encuentran típicamente en los países del contorno mediterráneo, en Europa y en África del Norte.

10 El corcho se utiliza particularmente en la fabricación de tapones, que sirven para tapar recipientes tales como botellas que contienen líquidos destinados a la alimentación, en particular vino.

El corcho es un material elástico, resiliente, compresible e impermeable a los líquidos, que tiene al mismo tiempo una permeabilidad a los gases suficiente para permitir un intercambio necesario para la maduración del producto embotellado, y que tiene un alto coeficiente de rozamiento.

15 Se han realizado numerosas investigaciones para tratar de poner a punto composiciones cuyas propiedades sean similares a las del corcho natural y que puedan reemplazarlo en particular para la fabricación de tapones, por ejemplo tapones para cerrar botellas de vino. La patente US8283394 se refiere a un procedimiento para la fabricación de un artículo moldeado, que puede ser un tapón, a partir de una composición de corcho que comprende un aglutinante a base de polímero termoplástico.

20 En efecto, la recolección de corcho se limita a algunas regiones del mundo en las que el cultivo de alcornoques es rentable, y la producción de corcho natural apenas equilibra las necesidades. Estas investigaciones han conducido a fabricar tapones de corcho aglomerado constituido por partículas de corcho y un aglutinante o adhesivo que garantiza la cohesión del tapón.

25 También se ha intentado fabricar tapones totalmente sintéticos, en particular a base de poli(etileno) o de otros materiales plásticos.

Sin embargo, todos los tapones, sus conocidos procedimientos de fabricación y su composición tienen inconvenientes y no utilizan más que materias primas naturales.

30 Por tanto existe una necesidad de producir una composición obtenida a partir de materias primas naturales no altamente tóxicas, que presenten a la vez buenas propiedades mecánicas y organolépticas. Por "materias primas no altamente tóxicas" se entiende, en el sentido de la presente invención, materias primas que no son moléculas clasificadas como cancerígenas-mutágenas-reprotóxicas (o CMR), clases 1A, 1B y 2.

La invención pretende satisfacer esta necesidad proponiendo una nueva composición que comprende corcho o un material a base de corcho, y un aglutinante que comprende uno o varios poliepóxidos tales como los definidos más adelante, siendo este aglutinante preferiblemente de origen biológico parcial o totalmente.

35 Por la expresión "de origen biológico" se entiende en el sentido de la presente invención un compuesto derivado de biomasa, que ha recibido o no un tratamiento químico, y que no está clasificado como CMR, clases 1A, 1B y 2. Como ejemplos de biomasa se pueden citar en particular extractos de plantas, árboles, vides, frutas, verduras o algas.

40 La composición según la invención está destinada en particular a la fabricación de tapones, particularmente para botellas de vinos tranquilos (no espumosos), efervescentes o espirituosos, o disoluciones acuosas como zumos de frutas, o aceites. Los tapones así producidos y que contienen al menos una parte de corcho aglomerado a base de un aglutinante, conservan las ventajas del corcho natural, con características físicas similares o incluso superiores y con un aspecto exterior similar al del corcho natural.

45 Además, los tapones no presentan los inconvenientes de los tapones sintéticos conocidos, en particular por su falta de elasticidad, su baja estanqueidad a los gases con el tiempo y su aspecto diferente del corcho natural.

Por tanto, la composición se puede aplicar a todos los tapones con al menos una parte aglomerada, como es el caso de los tapones de champán o vinos efervescentes, los tapones con uno o varios discos en uno o ambos extremos (1+1, 2+2, 0+2 o cualquier otra combinación posible).

50 La composición se puede obtener mediante un procedimiento de moldeo o mediante extrusión o mediante cualquier procedimiento térmico que permite hacer reaccionar los ingredientes de la composición en las condiciones de temperatura y tiempo adecuados a la invención.

Esta composición según la invención permite obtener un tapón que tiene a la vez buenas propiedades mecánicas,

organolépticas y de hidrofobicidad.

Un primer objetivo de la presente invención es, por tanto, una composición que comprende corcho o un material a base de corcho y un aglutinante que comprende uno o varios poliepóxidos resultantes de la mezcla de uno o varios compuestos (A), que contienen dos o más de dos grupos epóxido, con uno o varios compuestos (B) que comprenden dos o más de dos grupos amino y como se definen más adelante.

Otro objetivo se refiere a una composición que comprende corcho o un material a base de corcho, uno o varios compuestos (A) que comprenden dos o más de dos grupos epóxido y uno o varios compuestos (B) que comprenden dos o más de dos grupos amino como se definen más adelante.

En la invención, los compuestos (A) y (B) no son altamente tóxicos, y preferiblemente son de origen biológico.

La invención tiene además por objetivo un procedimiento para la preparación de dicha composición.

Otro objetivo más es un procedimiento para la fabricación de tapones utilizando tal composición.

La invención tiene además por objetivo un tapón susceptible de obtenerse por el procedimiento de fabricación.

Otras características y ventajas de la invención surgirán más claramente con la lectura de la descripción y de los ejemplos que siguen.

En lo que sigue, y a menos que haya otra indicación, los límites de un intervalo de valores están comprendidos en este intervalo, en particular en las expresiones "comprendido entre" y "que varía de... a...".

Por otra parte, la expresión "al menos uno" utilizada en la presente descripción es equivalente a la expresión "uno o varios".

Según la invención, la composición comprende corcho o un material a base de corcho y un aglutinante que comprende uno o varios poliepóxidos resultantes de la mezcla de uno o de varios compuestos (A), que comprenden dos o más de dos grupos epóxido, con uno o varios compuestos (B) que comprenden dos o más de dos grupos amino, y como se definen más adelante, no siendo los compuestos (A) y (B) altamente tóxicos, es decir, no siendo los compuestos (A) y (B) moléculas clasificadas como cancerígenas-mutágenas-reprotóxicas (o CMR), clases 1A, 1B y 2.

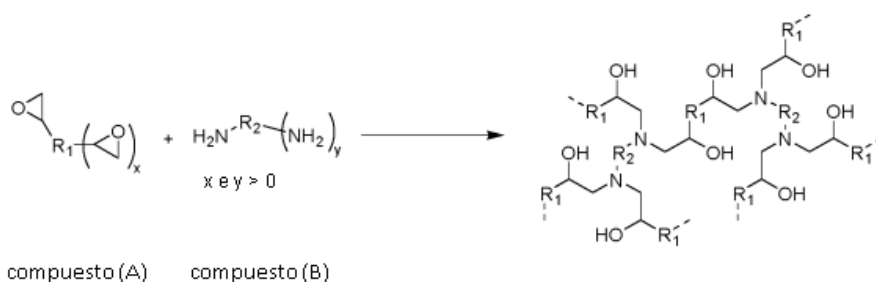
El corcho o el material a base de corcho que se puede utilizar en la invención se encuentra en particular en forma de harina, de gránulos que presentan preferiblemente una granulometría de 0,01 mm hasta 8 mm, de placas, de discos de corcho provenientes de la entubación de placas de corcho, preferiblemente en forma de harina.

La granulometría se puede medir, por ejemplo, mediante el método de los tamices, a temperatura ambiente (20-25°C).

El corcho o material a base de corcho está presente preferiblemente en una cantidad que varía de 1 a 95% en peso, preferiblemente de 10 a 90% en peso, y aún más preferiblemente de 50 a 85% en peso con respecto al peso total de la composición.

Los poliepóxidos utilizados en la composición según la invención son preferiblemente de origen biológico parcial o totalmente. Se preparan a partir de materias primas, a saber, los compuestos (A) y (B), no altamente tóxicos, y preferiblemente de origen biológico como se ha especificado anteriormente, es decir, materias primas provenientes de la biomasa y que no están clasificadas como CMR, clases 1A, 1B y 2.

La reacción entre al menos un compuesto (A), que comprende al menos dos grupos epóxido, y al menos un compuesto (B) que comprende al menos dos grupos amino se puede representar, por ejemplo, mediante el siguiente esquema, en el caso en que (B) comprende dos grupos amino primarios:



en el que x varía de 1 a 4 e y varía de 1 a 9, y

R₁ y R₂ indican, independientemente uno de otro, una cadena hidrocarbonada divalente, alifática saturada o insaturada, lineal o ramificada, o cicloalifática o aromática, que puede comprender al menos un heteroátomo tal como O, N y S, y que puede estar sustituida.

- 5 Los compuestos (A), que comprenden dos o más de dos grupos epóxido, y los compuestos (B), que comprenden dos o más de dos grupos amino, que se pueden utilizar, se describirán con más detalle más adelante.

Esta reacción se puede realizar a una temperatura de -20 a 250°C, preferiblemente de 50 a 150°C, a presión atmosférica.

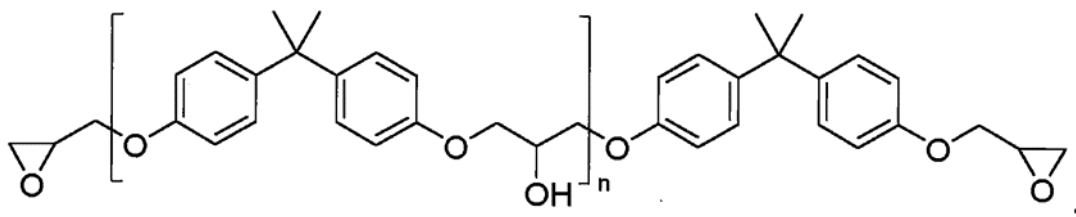
- 10 Esta reacción se puede realizar en presencia de un catalizador, como una amina terciaria tal como trietilamina, o un aminofenol, o un catalizador bien conocido en la técnica.

El aglutinante que comprende uno o varios poliepóxidos resultantes de la mezcla de uno o de varios compuestos (A), que comprenden dos o más de dos grupos epóxido, con uno o varios compuestos (B) que comprenden dos o más de dos grupos amino, está presente preferiblemente en una cantidad que varía de 5 a 99% en peso, preferiblemente de 10 a 90% en peso, y aún más preferiblemente de 15 a 50% en peso con respecto al peso total de la composición.

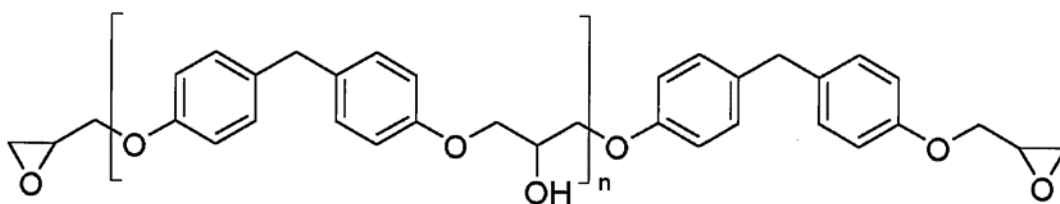
- 15 El corcho o material a base de corcho y el aglutinante epoxídico están preferiblemente presentes en la composición según la invención en una relación ponderal de corcho, o material a base de corcho, a aglutinante epoxídico que varía de 0,01 a 20, preferiblemente de 0,1 a 10.

En particular, la composición está libre de bisfenol A y de sus derivados, es decir, que comprende 0% en peso de bisfenol A y/o de sus derivados con respecto al peso total de la composición.

- 20 Por "derivados de bisfenol A" se entiende, por ejemplo, diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) y diglicidiléter de bisfenol F (DGEBF) de fórmulas:



y



- 25 con n que varía de 0 a 1000.

La composición según la invención puede comprender además uno o varios aditivos, preferiblemente no altamente tóxicos, de origen biológico o no, preferiblemente de origen biológico.

Este aditivo o estos aditivos pueden contribuir en particular a la homogeneidad de la estructura. También pueden presentar propiedades hidrófobas.

- 30 Preferiblemente, el (o los) aditivo(s) se elige(n) entre homopolímeros o copolímeros de los que al menos uno de los monómeros se selecciona de cloruro o fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilo, metacrilonitrilo, acrilonitrilo, metacrilato de alquilo (C₁-C₅) tal como metacrilato de metilo, estireno y etileno; polímeros de celulosa; látexes (emulsión de partículas de polímeros) tales como, por ejemplo, los látexes de poli(isopreno), de etileno/acetato de vinilo, de estireno/ácido acrílico, o de estireno/butadieno; aceites de silicona; parafinas; ceras naturales; agentes porógenos; bolas de vidrio tales como las vendidas por la sociedad Poraver o las vendidas por la sociedad 3M bajo la referencia "bubble glass" ("vidrio aburbujado"); y sus mezclas.
- 35

Como ejemplos de homopolímeros o copolímeros que tienen al menos un monómero particular, se pueden mencionar en particular el homopolímero de cloruro de vinilideno, copolímeros de cloruro o fluoruro de vinilideno/cloruro de vinilo/acrilonitrilo, copolímeros de acrilonitrilo/metacrilato de metilo, copolímeros de

acrilonitrilo/metacrilato de metilo/metacrilonitrilo, copolímeros de estireno/acrilonitrilo, copolímeros de estireno/etileno-butileno/estireno (o SEBS) y homopolímeros o copolímeros de etileno.

En un modo de realización preferido, los aditivos pueden estar en forma de estructuras alveolares, y más particularmente en forma de partículas que tienen un tamaño medio inferior a 500 μm .

- 5 Cuando uno o más aditivos está (o están) presente(s), su cantidad puede variar de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

La invención se refiere también a la composición que comprende:

- corcho o un material a base de corcho,
- al menos un compuesto (A) que comprende dos o más de dos grupos epóxido, no altamente tóxico, y
- 10 - al menos un compuesto (B) que comprende dos o más de dos grupos amino, no altamente tóxico, y
- eventualmente, al menos un aditivo como se ha descrito anteriormente, preferiblemente de origen biológico.

- 15 Preferiblemente, el compuesto (A) que comprende al menos dos grupos epóxido se puede preparar a partir de un poliol que comprende dos o más de dos grupos hidroxilo, preferiblemente 2 a 5 grupos hidroxilo, y de epiclorhidrina, de epibromhidrina o de glicidol, o también por el método de alilación y de oxidación, no siendo altamente tóxicas estas materias primas.

La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de la composición según la invención. Comprende las etapas siguientes:

- 20 (i) mezcla del corcho o del material a base de corcho con al menos un compuesto (A) que comprende dos o más de dos grupos epóxido y al menos un compuesto (B) que comprende dos o más de dos grupos amino, no siendo altamente tóxicos los compuestos (A) y (B), a una temperatura que varía de 0 a 150°C, preferiblemente de 10 a 50°C, a presión atmosférica, durante un periodo que varía de 5 a 120 minutos, preferiblemente de 10 a 60 minutos; y
- (ii) calentamiento a una temperatura que varía de -20 a 200°C, preferiblemente de 50 a 150°C, a presión atmosférica, durante un periodo que varía de 15 a 150 minutos, preferiblemente de 30 a 120 minutos.

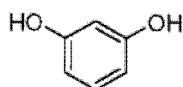
- 25 El procedimiento según la invención puede comprender una etapa previa adicional (i_0) que consiste en preparar el compuesto (A), que comprende al menos dos grupos epóxido, a partir de un poliol que comprende dos o más de dos grupos hidroxilo, preferiblemente 2 a 5 grupos hidroxilo, y de epiclorhidrina, de epibromhidrina o de glicidol, o también por el método de alilación y de oxidación.

- 30 La reacción a partir de un alcohol y de epiclorhidrina, de epibromhidrina o de glicidol se puede realizar a una temperatura que varía de -20 a 150°C, preferiblemente de 0 a 120°C.

Esta etapa (i_0) se puede realizar justo antes de la etapa (i).

Los ejemplos de polioles que comprenden dos o más de dos grupos hidroxilo, que se pueden utilizar en la invención, se seleccionan particularmente de:

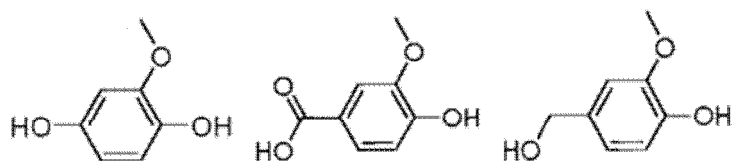
- alcoholes aromáticos mononucleares como
- 35 - resorcinol



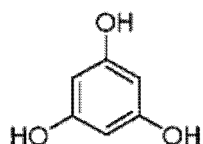
- hidroquinona



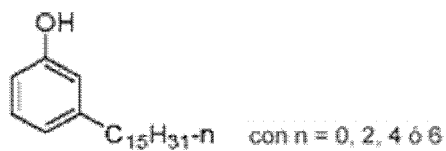
- vainillina y sus derivados



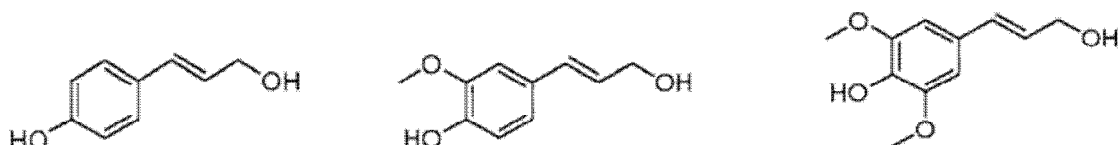
- floroglucinol



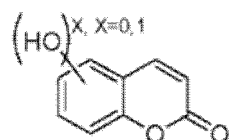
5 - cardanol



- derivados de la lignina seleccionados de alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico

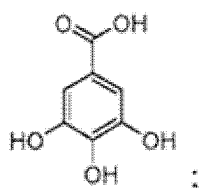


- derivados de la cumarina



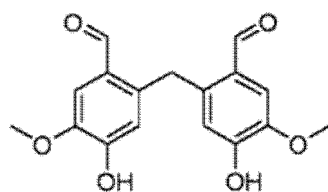
10

- ácido gálico



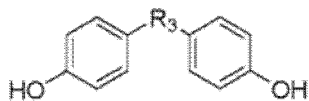
- alcoholes aromáticos dinucleares como

- dímeros de la vainillina



15

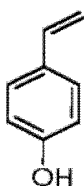
- α - ω difenoles



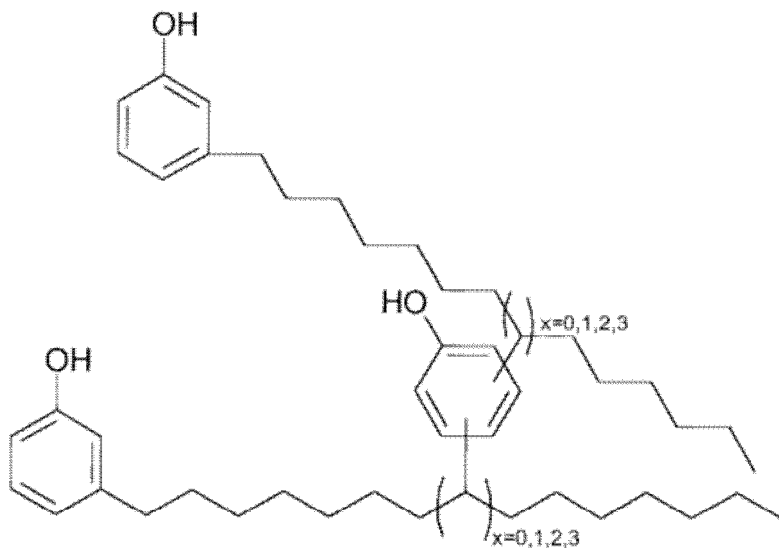
5 sustituida, y preferiblemente representa un grupo alquileo preferiblemente de C₁-C₂₀, cicloalquileo preferiblemente de C₃-C₁₅, aromático preferiblemente de C₆-C₁₈, que puede tener sustituyentes tales como alquilo, preferiblemente de C₁-C₅, que comprende eventualmente uno o varios heteroátomos como O, N y/o S;

- alcoholes aromáticos polinucleares como:

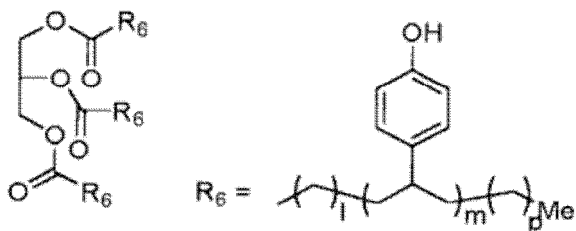
- oligoestirolo cuyo monómero responde a la fórmula:



- cardanol fenolado



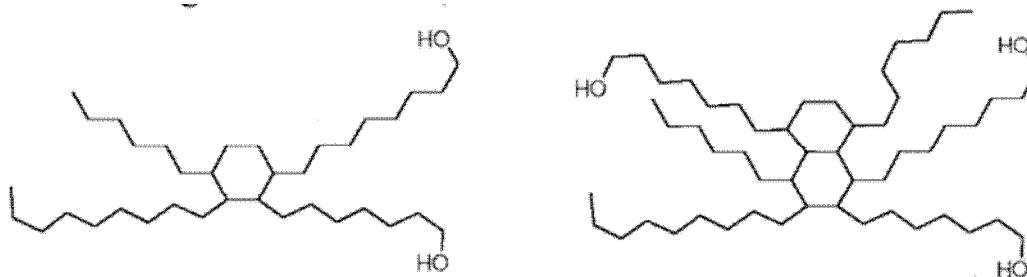
- productos de fenolación de aceites y otros polienos tales como polibutadienos (PB), poliisoprenos (PI), y farneseno, tales como los de fórmula:



en la que Me indica el grupo metilo, l es un número entero de 1 a 10, m es un número entero que varía de 1 a 3, y p es un número entero que varía de 1 a 10, siempre que $l+3m+p=17$;

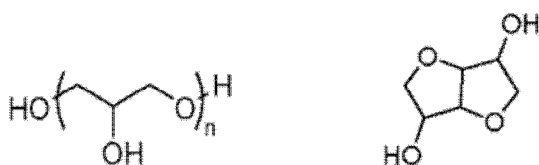
- alcoholes alifáticos como:

- los productos obtenidos por oxidación de los dímeros y trímeros de ácidos grasos de C₃₆-C₅₄, como:

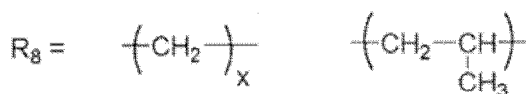
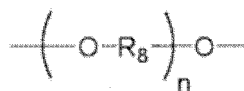


tales como los vendidos por Croda,

- azúcares, (oligo)glicerol e isosorbidas de fórmulas:



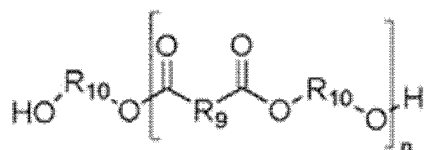
- dioles, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles y oligobutadienos hidroxi-telequéricos, tales como los de fórmulas:



x = 2, 3, 4

con n que varía de 1 a 1000,

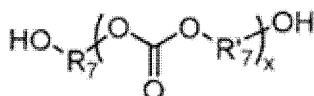
- poliésteres-dioles de fórmula



en la que R₉ representa un grupo alquileo preferiblemente de C₁-C₂₀, cicloalquileo preferiblemente de C₃-C₁₅, aromático preferiblemente de C₆-C₁₈, que puede llevar sustituyentes tales como alquilo preferiblemente de C₁-C₅, que comprende eventualmente uno o varios heteroátomos como O, N y/o S, y

R₁₀ es un diol, poli(etilenglicol), poli(propilenglicol), poli(butilenglicol) u oligobutadieno hidroxi-telequérico tales como los definidos anteriormente,

- policarbonatos-dioles de fórmula:

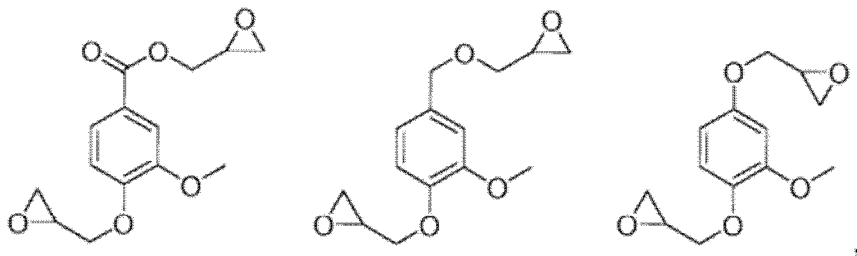


en la que x varía de 1 a 1000,

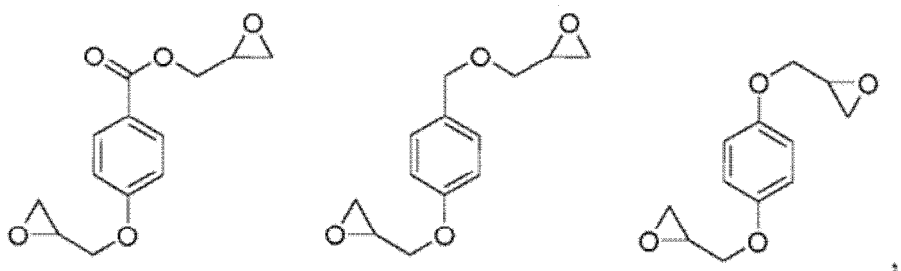
R₇ y R'₇ representan cada uno, independientemente uno del otro, un grupo alquileo preferiblemente de C₁-C₂₀, cicloalquileo preferiblemente de C₃-C₁₅, aromático preferiblemente de C₆-C₁₈, que puede llevar sustituyentes tales como alquilo preferiblemente de C₁-C₅, que comprende eventualmente uno o varios heteroátomos como O, N y/o S.

Como ejemplos de compuestos (A) que contienen dos o más de dos grupos epóxido, preferidos, que pueden ser comerciales, se pueden mencionar en particular:

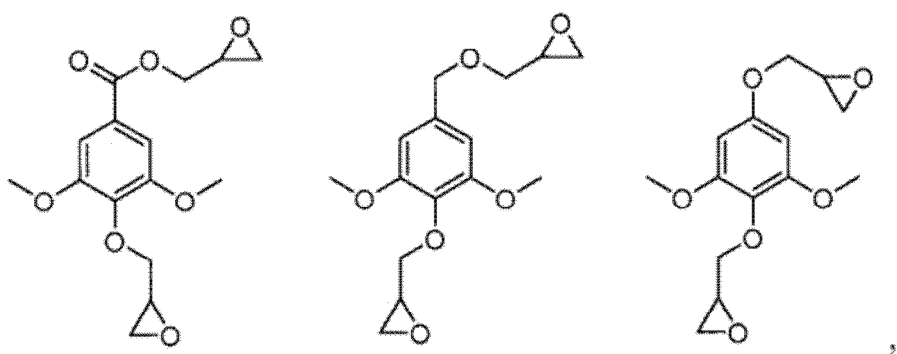
- derivados de vainillina (o de alcohol coniferílico) de fórmulas:



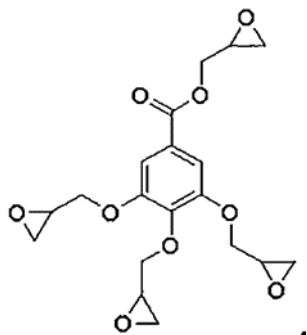
5 - derivados de alcohol para-cumarílico de fórmulas:



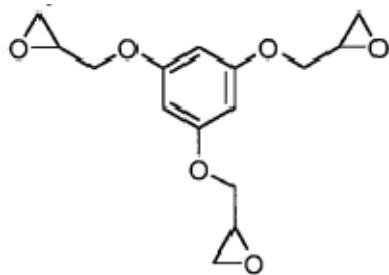
- derivados de alcohol sinapílico de fórmulas:



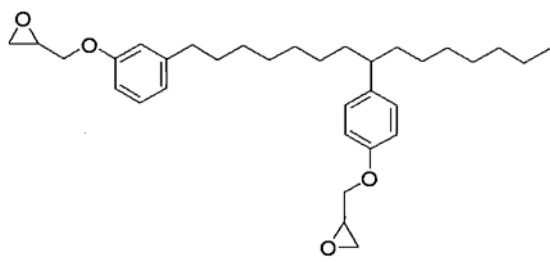
- derivado del ácido gálico de fórmula:



- floroglucinol epoxidado

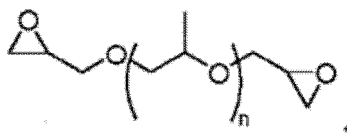


- cardanol poliepoxidado de fórmula:



5 tal como el vendido con la denominación comercial NC-514 por la sociedad Cardolite,

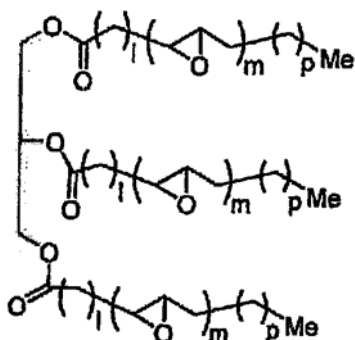
- diglicidiléter de poli(propilenglicol)



con n entre 1 y 1000,

tal como el vendido con la referencia DER® 732P por la sociedad DOW,

10 - aceites epoxidados y sus derivados ácidos o ésteres grasos epoxidados tales como los aceites de soja epoxidados, más particularmente los de fórmula:



15 en la que Me indica el grupo metilo, l es un número entero que varía de 1 a 10, m es un número entero que varía de 1 a 3, y p es un número entero que varía de 1 a 10, siempre que $l+3m+p=17$. A modo de ejemplo de tales aceites, se puede mencionar en particular el vendido bajo la marca "Vikoflex" por la sociedad Arkema; y

- taninos de té epoxidados y catequina epoxidada.

Los compuestos (B) utilizados en la invención comprenden dos o más de dos grupos amino, preferiblemente de dos a diez, más preferiblemente de 2 a 5. Pueden ser aromáticos o alifáticos.

20 Los compuestos (B) que comprenden dos o más de dos grupos amino se pueden obtener por una primera alilación de alcoholes alifáticos o aromáticos tales como los descritos anteriormente, o crotonización o metalilación, seguida por una reacción de tleno en dobles enlaces con un tiol aminado, por ejemplo cisteamina clorhidratada, en

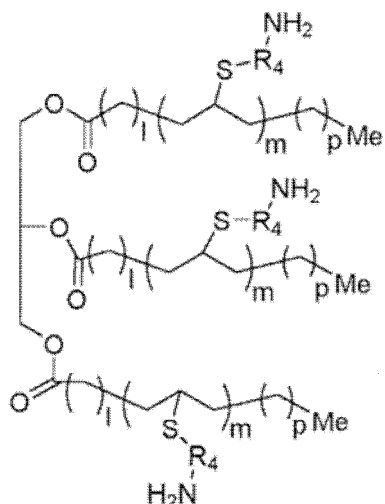
presencia de un iniciador térmico o fotoquímico.

El iniciador térmico puede ser de tipo azoico, tal como azobisisobutironitrilo (AIBN).

Como ejemplo de iniciador fotoquímico, se puede mencionar 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona tal como la que se vende con el nombre comercial Darocur 1173, o el óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina como el que se vende bajo el nombre comercial Irgacure 819.

Los compuestos (B) que comprenden dos o más de dos grupos amino utilizados en la invención se seleccionan de:

- derivados de aceites de fórmula:



en la que R_4 indica un grupo alquileo de C_1 - C_5 , lineal o ramificado, tal como metileno y etileno, Me indica el grupo metilo, l es un número entero que varía de 1 a 10, m es un número entero que varía de 1 a 3, y p es un número entero que varía de 1 a 10, siempre que $l+3m+p=17$;

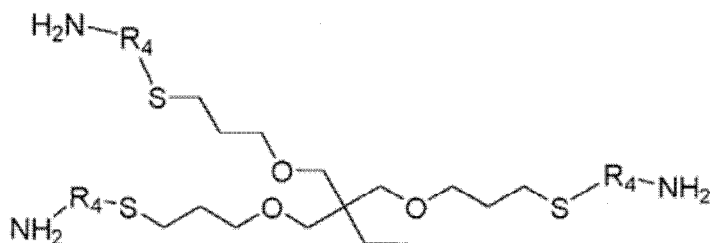
- derivados de poli(butadieno) que llevan grupos-S- R_4 - NH_2 , indicando R_4 un grupo alquileo de C_1 - C_5 , lineal o ramificado, tal como metileno y etileno;

- derivados de alilamina de fórmula:



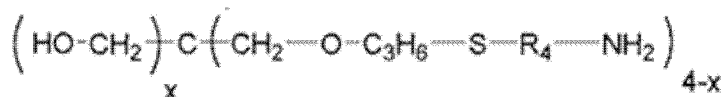
indicando R_4 un grupo alquileo de C_1 - C_5 , lineal o ramificado, tal como metileno y etileno;

- derivados de trimetilolpropano de fórmula:



indicando R_4 un grupo alquileo de C_1 - C_5 , lineal o ramificado, tal como metileno y etileno;

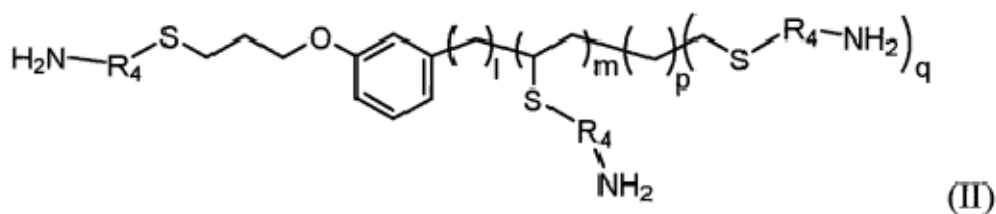
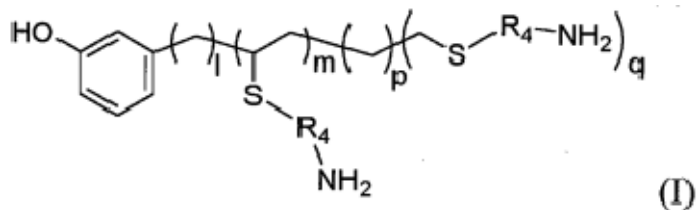
- derivados de pentaeritritol de fórmula:



con $0 \leq x \leq 2$, y

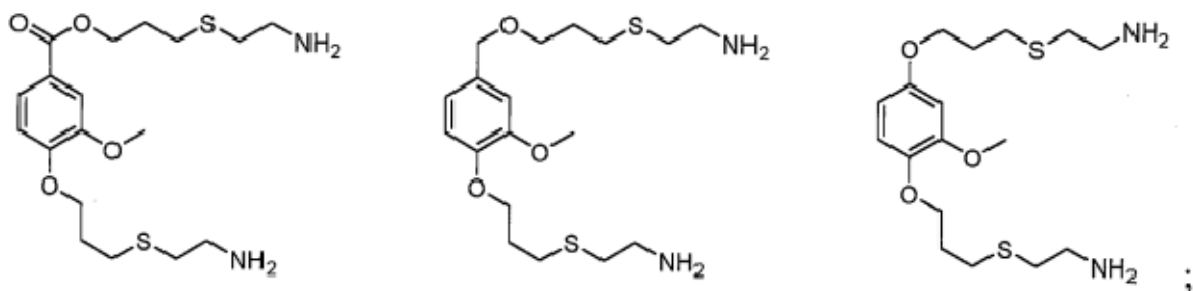
R₄ indica un grupo alquileo de C₁-C₅, lineal o ramificado, tal como metileno y etileno;

- derivados de cardanol de fórmulas (I) y (II):

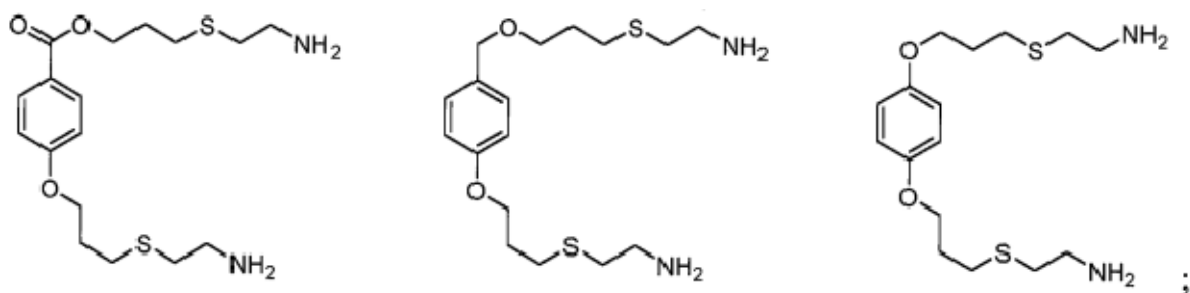


5 en las que R₄ indica un grupo alquileo de C₁-C₅, lineal o ramificado, tal como metileno y etileno, l es un número entero que varía de 1 a 10, m es un número entero que varía de 1 a 3, p es un número entero que varía de 0 a 10, y q varía de 0 a 1;

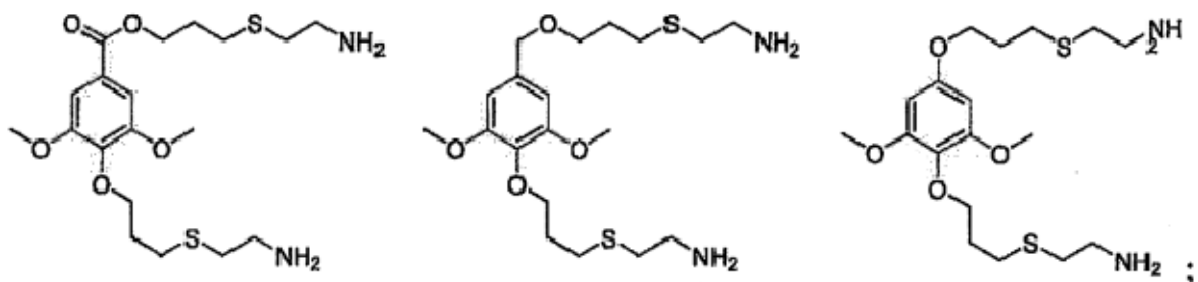
- derivados de vainillina (o de alcohol coniferílico) de fórmulas:



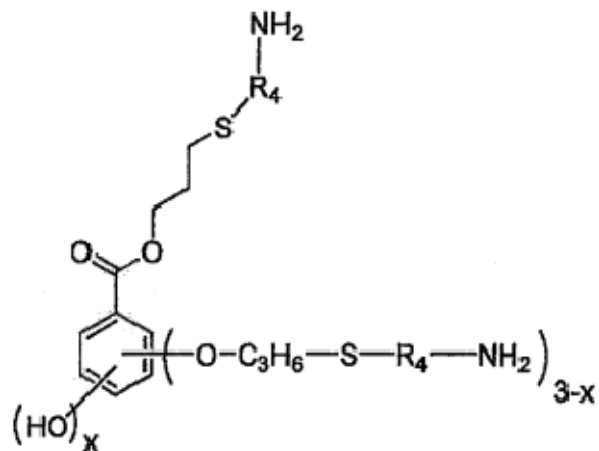
- derivados de alcohol paracumarílico de fórmulas:



- derivados de alcohol sinapílico de fórmulas:



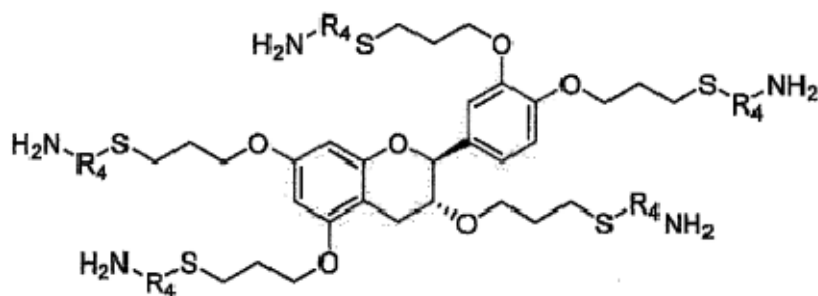
- derivado del ácido gálico de fórmula:



con $0 \leq x \leq 2$, y

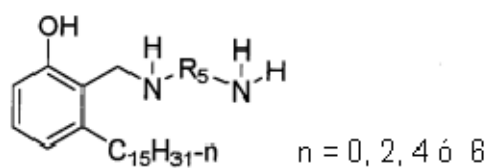
R_4 indica un grupo alquileo de C_1 - C_5 , lineal o ramificado, tal como metileno y etileno;

5 - derivados de taninos, tales como la catequiza de fórmula:

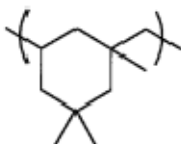
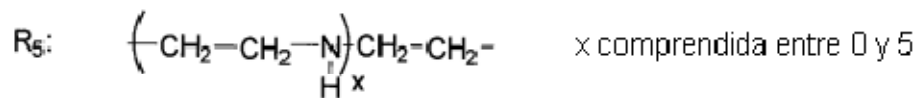


indicando R_4 un grupo alquileo de C_1 - C_5 , lineal o ramificado, tal como metileno y etileno;

- una fenalcamina de fórmula:

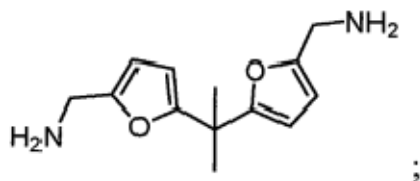


$n = 0, 2, 4 \text{ ó } 6$



tal como, por ejemplo, la venta con la denominación comercial NX-5454 por la sociedad Cardolite;

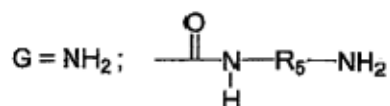
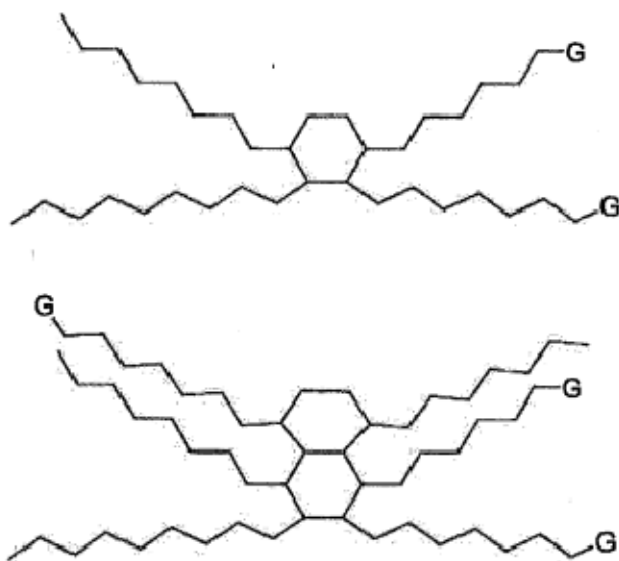
- derivado del furano de fórmula:



- poli(lisina);

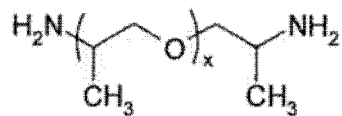
5 - quitosano y sus oligómeros derivados;

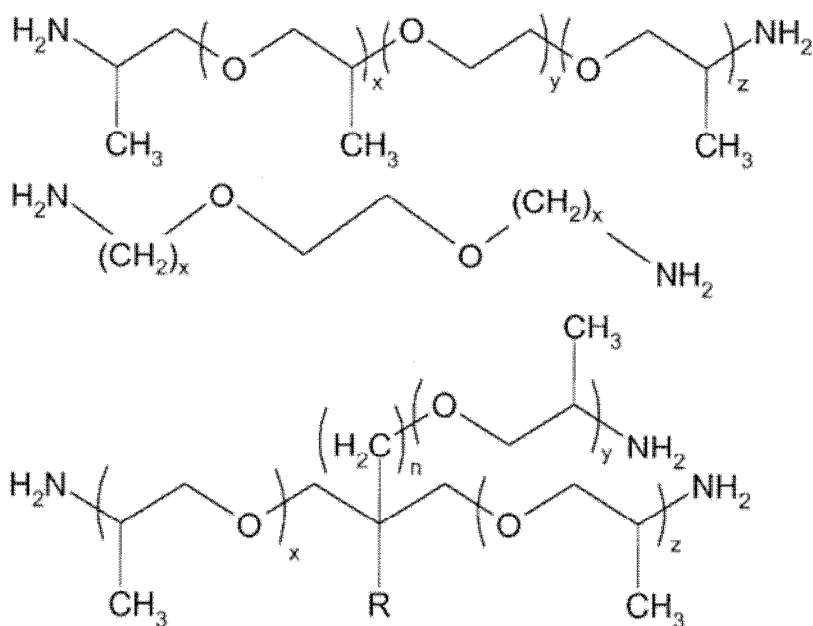
- dímeros y trímeros de ácido graso modificados en aminas y amidoaminas como los vendidos por la sociedad Croda, de fórmulas:



estando R_5 definido como anteriormente;

10 - poliéter-aminas tales como la venta con la denominación comercial Jeffamine por la sociedad Huntsman





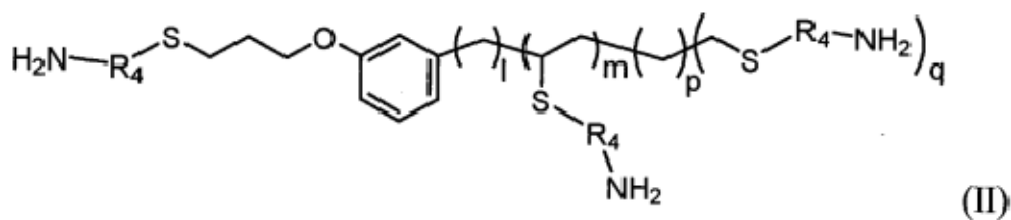
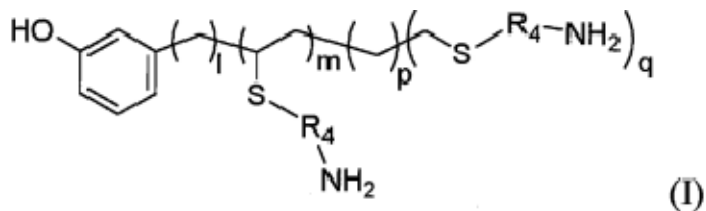
con x, y, z y n que varían de 1 a 1000; y

- diaminas de fórmula:



5 Los compuestos (B), que comprenden dos o más de dos grupos amino, preferidos se seleccionan en particular de:

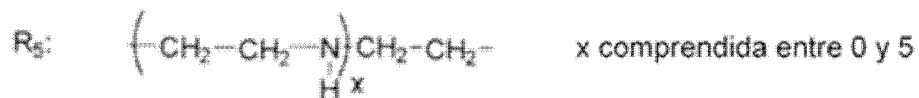
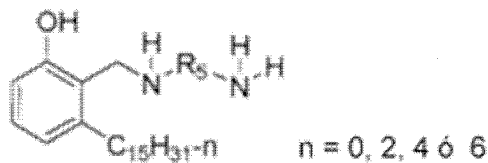
- derivados de cardanol de fórmulas (I) y (II):



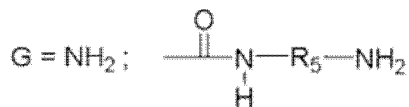
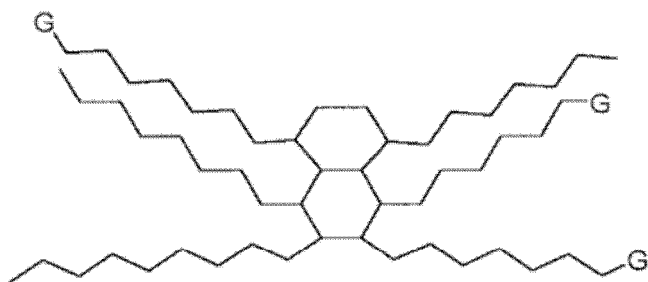
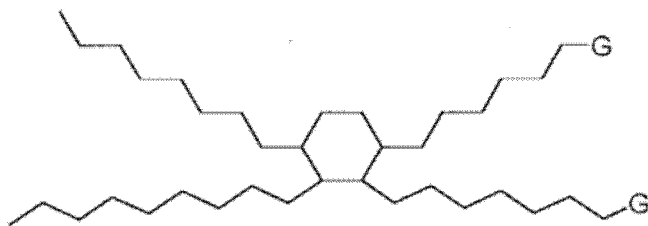
en las que R₄ indica un grupo alquileo de C₁-C₅, lineal o ramificado, tal como metileno y etileno, l es un número entero que varía de 1 a 10, m es un número entero que varía de 1 a 3, p es un número entero que varía de 0 a 10, y q varía de 0 a 1;

10

- fenalcaminas vendidas por la sociedad Cardolite, de fórmula:



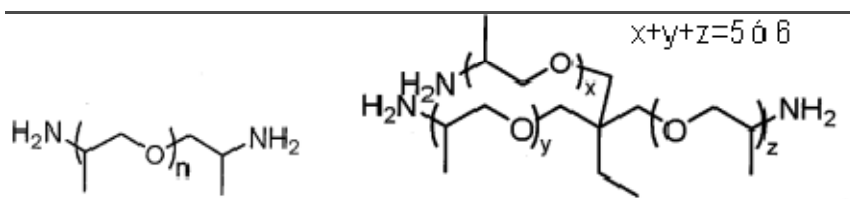
- dímeros y trímeros de ácido graso modificados en aminas y amidoaminas como los vendidos por la sociedad Croda, de fórmulas:



5

R_5 definido como anteriormente; y

- poli(propilenglicol)-diamina o-triamina, tal como la vendida con la denominación comercial Jeffamine como Jeffamine D400 o Jeffamine T403 por la sociedad Huntsman, representada por las fórmulas:



Un objetivo de la invención se refiere a la composición susceptible de obtenerse mediante el procedimiento tal como el descrito anteriormente.

5 La invención tiene también por objetivo un procedimiento para la fabricación de tapones utilizando una composición según la invención.

Por ejemplo, la composición según la invención se puede utilizar en la fabricación de un tapón técnico tal como el "1+1", el "2+2", el "0+2" y el "0+1", o tapones aglomerados o microaglomerados.

10 Por "1+1" se entiende un tapón cuyo cuerpo está constituido por gránulos de corcho aglomerado con un adhesivo que será, en el marco de la invención, al menos un poli(epóxido) descrito anteriormente, mientras que los dos extremos están compuestos cada uno por un disco de corcho natural, siendo obtenidos dichos discos mediante entubación de un trozo de corcho cuyo espesor corresponde al de los discos. La entubación consiste en extraer un trozo de corcho por medio de un sacabocados.

15 El tapón "2+2" está constituido por una parte aglomerada y con 2 discos en los extremos, mientras que los tapones "0+2" para el champán o los tapones "0+1" para los efervescentes no comprenden disco en un extremo y 2 ó 1 disco(s) en el otro extremo, respectivamente.

La composición según la invención puede, por ejemplo, utilizarse en el procedimiento para la fabricación de los tapones como se describe en la solicitud FR 2 672 002.

Otro objetivo más es un tapón susceptible de obtenerse por el procedimiento de fabricación.

20 El tapón obtenido a partir de una composición según la invención presenta propiedades físicas al menos equivalentes, o incluso superiores a las de un tapón de corcho natural y a las de los tapones que contienen al menos una parte de corcho aglomerado a base de aglutinante. Las propiedades de dicho tapón se caracterizan por la ausencia de absorción de agua caracterizada por la medida de la imbibición así como las propiedades mecánicas del tapón.

25 La medida de la imbibición se realiza sumergiendo corchos en agua hirviendo durante 15 min. La medida de la imbibición debe ser inferior a 20%, preferiblemente inferior a 18% y más preferiblemente inferior a 15%.

Las propiedades mecánicas se caracterizan por la fuerza de compresión para comprimirlo o por la fuerza que el tapón reenvía al cuello de la botella comúnmente llamada recuperación elástica.

30 A título indicativo, los tapones de diámetro comprendido entre 26 y 31 mm se caracterizan por la medida de la presión de compresión. Esta medida se hace comprimiendo un tapón, mediante un pistón que se desplaza a la velocidad de 10 mm/min, a un diámetro comprendido entre 15 y 16 mm. El valor de compresión se lleva a la superficie cilíndrica del tapón. Este debe estar comprendido entre 15 y 60 N/cm² y preferiblemente entre 25 y 60 N/cm² según los diámetros de los tapones.

35 A título indicativo, los tapones de diámetro comprendido entre 20 y 25 mm se caracterizan por la medida de la fuerza de retorno ejercida por el tapón después de que el tapón se haya comprimido a un diámetro de 15 a 16 mm, y después haya regresado a un diámetro de 18 a 21 mm y mantenido durante 3 minutos. La fuerza obtenida se lleva a la superficie cilíndrica del tapón para obtener la recuperación elástica. Esta debe estar comprendida para los tapones de vino tranquilo (diámetro del orden de 24 mm) entre 0,8 y 5 N/cm², variando preferiblemente de 1,5 a 4,5 N y preferiblemente 2 a 4 N.

40 La invención tiene también por objetivo la utilización de un poli(epóxido) obtenido a partir de al menos un compuesto (A) que comprende al menos dos grupos epóxido y de al menos un compuesto (B) que comprende al menos dos grupos amino tales como los descritos anteriormente, como aglutinante del corcho o de un material a base de corcho.

Los ejemplos siguientes se proporcionan exclusivamente a modo de ilustración de la presente invención.

Ejemplos

45 Ejemplo 1: preparación de aglutinantes poliepoxídicos.

Se han preparado aglutinantes poliepoxídicos a partir de los ingredientes siguientes indicados en la tabla 1 a

continuación:

Tabla 1

Aglutinante	Compuesto (A)	Compuesto (B)	Agente reticulante
I	Cardanol poliepoxidado	Fenalcamina	triglicidiléter de trimetilolpropano
II	Cardanol poliepoxidado	Poli(propilenglicol)-diamina	triglicidiléter de trimetilolpropano

- 5 Se han utilizado mezclas de un compuesto (A), que comprende al menos dos grupos epóxido, y de un compuesto (B) que comprende al menos dos grupos amino, como se indica en la tabla 1, con 0, 10, 20 ó 30% en peso de agente reticulante con respecto al peso del compuesto (A).

Las proporciones son variables según los compuestos utilizados y satisfacen la fórmula siguiente:

$$\text{peso(amino)} = \text{AHEW/EEW} \times \text{peso(epóxido)}$$

en la que:

- 10 AHEW es el peso equivalente de hidrógeno aminado (amine hydrogen equivalent weight) y

EEW es el peso equivalente de epóxido (epoxy equivalent weight).

Se han caracterizado después los aglutinantes sin harina de corcho utilizando los métodos indicados a continuación.

- 15 Se han realizado análisis térmico y mecánico de los aglutinantes poliepoxídicos obtenidos. Para el análisis termogravimétrico, se han probado dinámicamente diez miligramos de aglutinante bajo nitrógeno a 10°C/min. Para la medida de transición vítrea, se ha realizado un análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) con un programa dinámico a 20°C/min bajo flujo de nitrógeno. Para los análisis mecánicos, se ha aplicado una deformación en la muestra a 3°C/min a 1 Hz. Los resultados son los siguientes:

- una temperatura de pérdida de masa de 5% entre 240°C y 300°C;
- una temperatura de transición vítrea comprendida entre -40°C y 40°C;
- 20 - una temperatura de transición mecánica comprendida también entre -40°C y 40°C;
- un módulo elástico comprendido entre 1 y 4 MPa;
- un módulo vítreo comprendido entre 1500 MPa y 2500 MPa; y
- una densidad de reticulación comprendida entre 200 y 500 moles/m³.

Ejemplo 2

- 25 Se ha fabricado un tapón según un procedimiento de moldeo a partir de harina de corcho y de aglutinante epoxídico.

Se ha compactado una mezcla de 70% en peso, con respecto al peso de la mezcla, de harina de corcho que presenta una granulometría que varía de 0,25 a 1,5 mm, y de 30% en peso, con respecto al peso de la mezcla, de un aglutinante epoxídico preparado en el ejemplo 1, en un tubo que se ha cerrado y puesto en un horno a una temperatura de 120°C.

- 30 El tiempo de moldeo se adapta según la reactividad del aglutinante epoxídico y puede variar de 30 minutos a 2 horas.

En particular, el tiempo de moldeo es de 1,5 horas en estos ejemplos.

Se han obtenido tapones compactos y que no se desmoronan en el desmoldeo.

- 35 Los tapones obtenidos con los diferentes aglutinantes se han caracterizado después con los métodos descritos anteriormente.

Los resultados se agrupan en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Aglutinante	Cantidad de agente reticulante (% en peso)	Densidad del tapón (g/dm ³)	% de imbibición	Presión de compresión (N/cm ²)
I	10%	330	11%	54
I	20%	330	12%	53
I	30%	330	11%	56
II	0%	325	11%	43

Ejemplo 3

5 Se han fabricado tapones de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto que se ha utilizado el 50% en peso de la mezcla, de aglutinante poliepoxídico preparado en el ejemplo 1.

Las condiciones de moldeo son las mismas.

Se han obtenido tapones compactos y que no se desmoronan en el desmoldeo.

Se han caracterizado después los materiales compuestos obtenidos con los diferentes aglutinantes.

10 Se ha medido la densidad de cada tapón, la proporción de imbibición, la fuerza de compresión según los protocolos mencionados en el ejemplo 2.

Los resultados se agrupan en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Aglutinante	Cantidad de agente reticulante (% en peso)	Densidad del tapón (g/dm ³)	% de imbibición	Presión de compresión (N/cm ²)
I	0%	330	13%	32
I	30%	330	12%	49
II	0%	330	11%	40

Ejemplo 4

15 En este ejemplo se ha utilizado un aglutinante III preparado a partir de diglicidiléter de poli(propilenglicol) y de una fenalcamina, con 30% en peso de triglicidiléter de trimetilolpropano como agente reticulante, con respecto al peso del diglicidiléter de poli(propilenglicol), y un aditivo alveolar de origen sintético.

20 Se ha mezclado 64% en peso, con respecto al peso de la mezcla, de harina de corcho que presenta una granulometría que varía de 0,5 a 3 mm, 30% en peso, con respecto al peso de la mezcla, del aglutinante III preparado en el ejemplo 1 y 6% del aditivo.

Se han fabricado tapones de la misma manera que en el ejemplo 2, con excepción de los tubos en los que se ha colocado la mezcla. Se ha utilizado una máquina que tiene moldes que contienen varios tubos. Estos se han llenado con la mezcla y después se han cerrado tras la compresión y el molde se ha colocado en un primer horno a 200°C durante 30 minutos y después a 80°C durante 20 minutos.

25 Se han obtenido tapones compactos y que no se desmoronan en el desmoldeo.

Se han caracterizado después los materiales compuestos obtenidos con el aglutinante.

Los resultados se agrupan en la tabla 4 a continuación

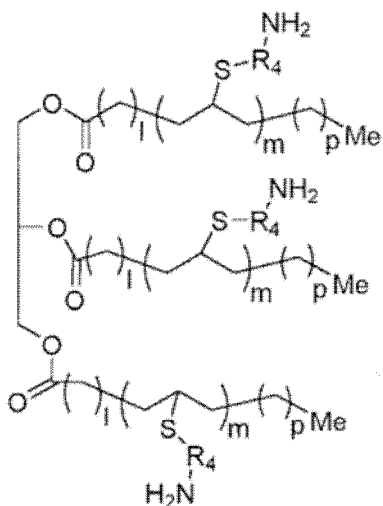
Tabla 4

Densidad del tapón (g/dm ³)	% de imbibición	Presión de compresión (N/cm ²)
252	9,18%	36

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende corcho o un material a base de corcho y un aglutinante que comprende uno o varios poliepóxidos resultantes de la mezcla de uno o de varios compuestos (A), que comprenden dos o más de dos grupos epóxido, con uno o varios compuestos (B) que comprenden dos o más de dos grupos amino, no siendo los compuestos (A) y (B) moléculas clasificadas como cancerígenas-mutágenas-reprotóxicas (o CMR), clases 1A, 1B y 2, en la que los compuestos (B) que comprenden dos o más de dos grupos amino se seleccionan de:

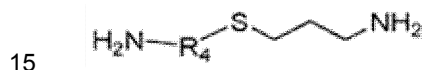
- derivados de aceites de fórmula:



- 10 en la que R_4 indica un grupo alquileo de C_1-C_5 , lineal o ramificado, tal como metileno y etileno, Me indica el grupo metilo, l es un número entero que varía de 1 a 10, m es un número entero que varía de 1 a 3, y p es un número entero que varía de 1 a 10, siempre que $l+3m+p=17$;

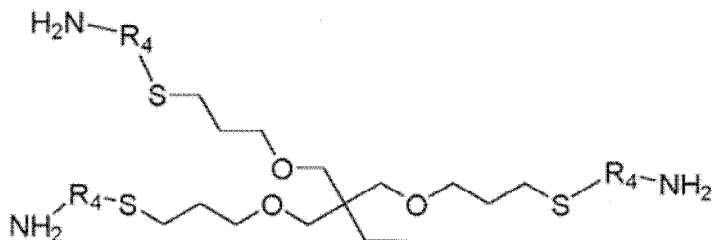
- derivados de poli(butadieno) que llevan grupos-S- R_4 - NH_2 , indicando R_4 un grupo alquileo de C_1-C_5 , lineal o ramificado, tal como metileno y etileno;

- derivados de alilamina de fórmula:



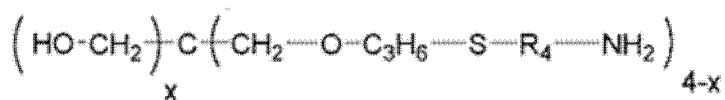
indicando R_4 un grupo alquileo de C_1-C_5 , lineal o ramificado, tal como metileno y etileno;

- derivados de trimetilolpropano de fórmula:



indicando R_4 un grupo alquileo de C_1-C_5 , lineal o ramificado, tal como metileno y etileno;

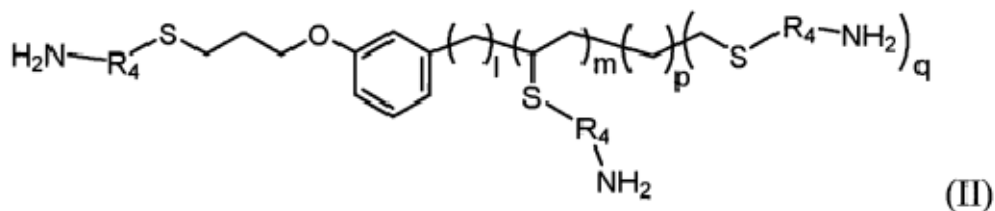
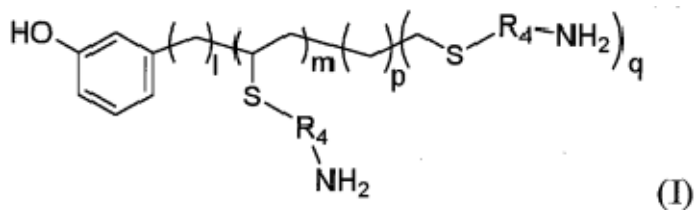
- 20 - derivados de pentaeritritol de fórmula:



con $0 \leq x \leq 2$, y

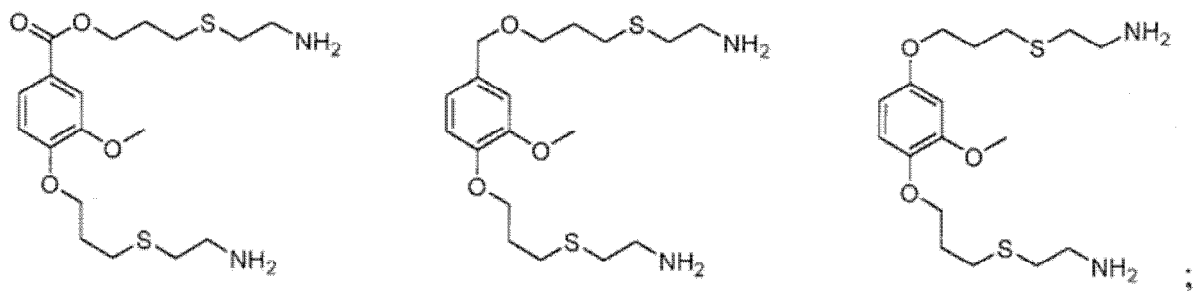
R_4 indica un grupo alquileo de C_1-C_5 , lineal o ramificado, tal como metileno y etileno;

- derivados de cardanol de fórmulas (I) y (II):

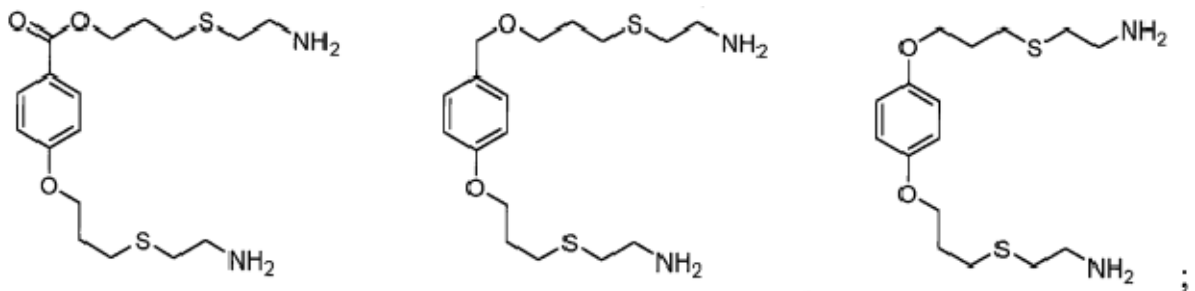


en las que R_4 indica un grupo alquileo de C_1 - C_5 , lineal o ramificado, tal como metileno y etileno, l es un número entero que varía de 1 a 10, m es un número entero que varía de 1 a 3, p es un número entero que varía de 0 a 10, y q varía de 0 a 1;

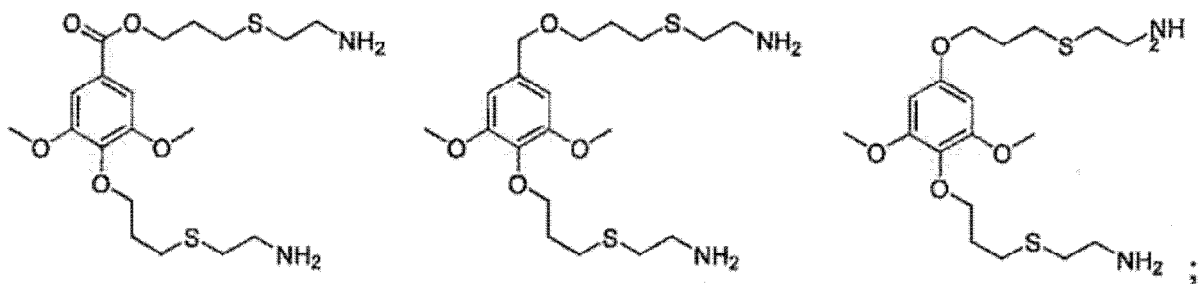
- derivados de vainillina (o de alcohol coniferílico) de fórmulas:



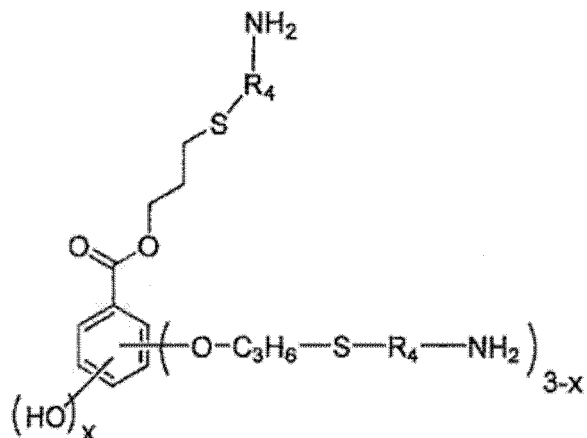
- derivados de alcohol paracumarílico de fórmulas:



- derivados de alcohol sinapílico de fórmulas:



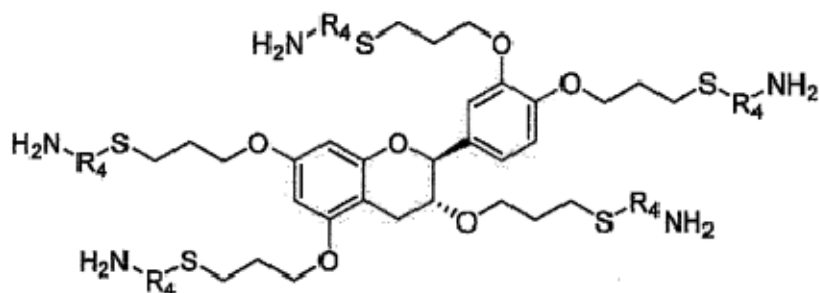
- derivado de ácido gálico de fórmula:



con $0 \leq x \leq 2$, y

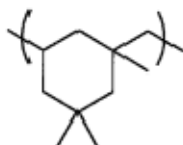
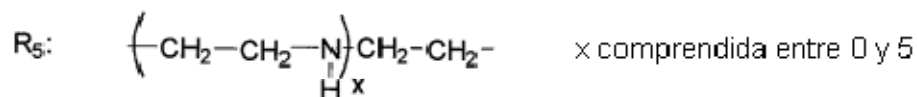
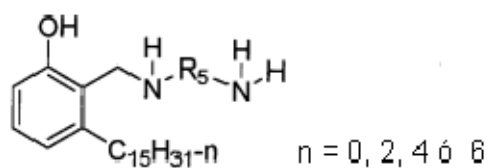
R_4 indica un grupo alquileo de C_1 - C_5 , lineal o ramificado, tal como metileno y etileno;

5 - derivados de taninos, tales como la catequina de fórmula:

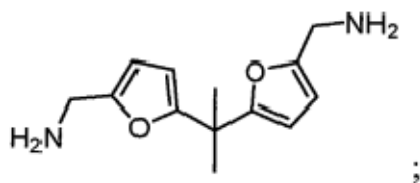


indicando R_4 un grupo alquileo de C_1 - C_5 , lineal o ramificado, tal como metileno y etileno;

- una fenalcamina de fórmula:



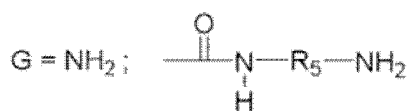
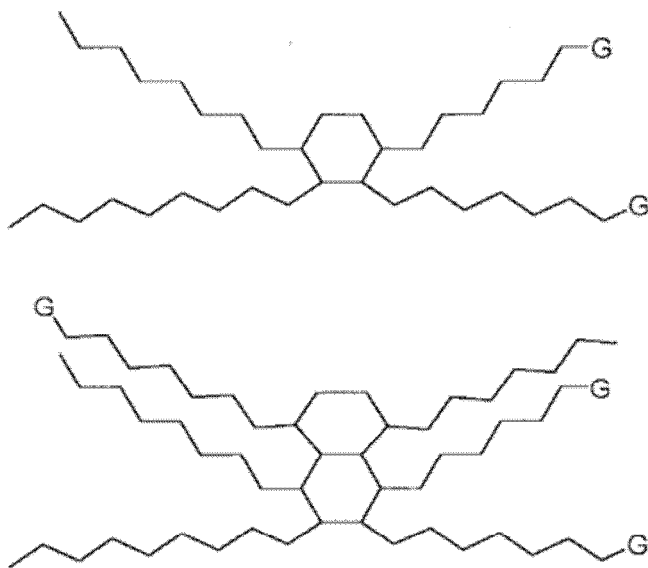
- derivado del furano de fórmula:



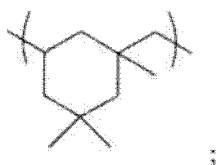
- poli(lisina);

- derivados de quitosano y sus oligómeros;

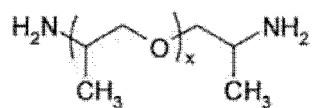
5 - dímeros y trímeros de ácido graso modificados en aminas y amidoaminas de fórmulas:

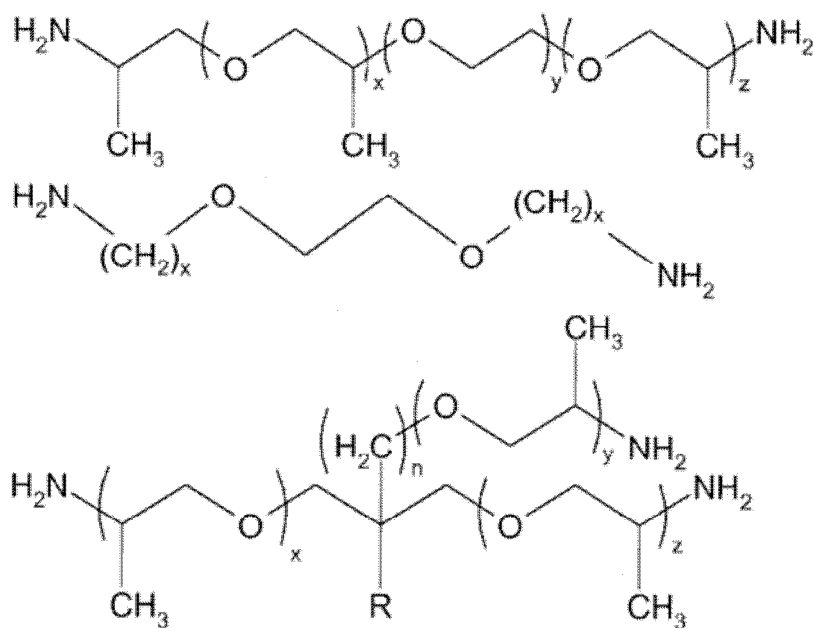


y R_5 indica $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH})_x\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ con x comprendida entre 0 y 5, $-(\text{CH}_2)_y\text{-}$ con y comprendida entre 2 y 12, o



- poliéter-aminas





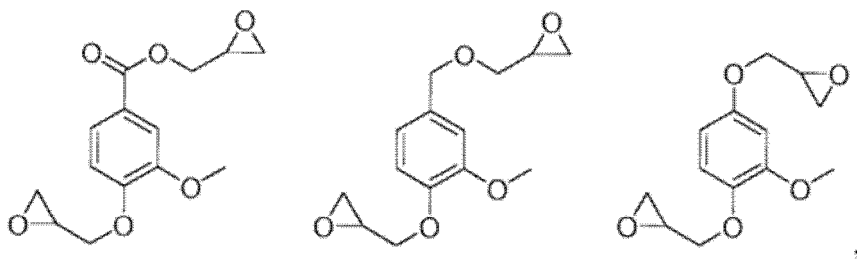
con x, y, z y n que varían de 1 a 1000; y

- diaminas de fórmula:

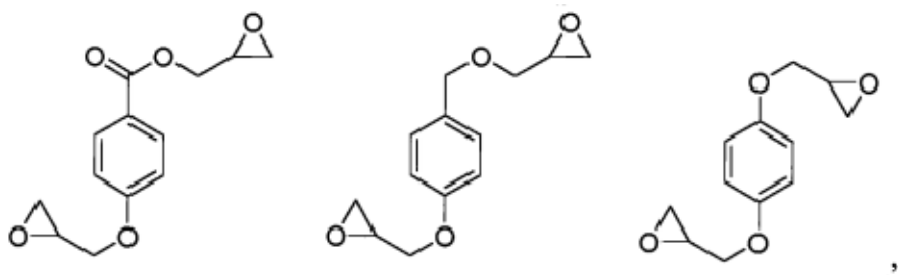


- 5 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que contiene 1 a 95% en peso, preferiblemente 10 a 90% en peso, de corcho o un material a base de corcho, con respecto al peso total de la composición.
3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene 5 a 99% en peso, preferiblemente 10 a 90% en peso, de aglutinante que comprende uno o varios poliepóxidos, con respecto al peso total de la composición.
- 10 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la relación ponderal de corcho, o material a base de corcho, a aglutinante que comprende uno o varios poliepóxidos varía de 0,01 a 20, preferiblemente de 0,1 a 10.
5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que es ejemplo de bisfenol A y de sus derivados.
- 15 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el compuesto (A) que comprende al menos dos grupos epóxido se prepara a partir de un poliol que comprende dos o más de dos grupos hidroxilo, y de epiclorhidrina, de epibromhidrina o de glicidol, o por el método de alilación y de oxidación.
7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que comprende uno o varios aditivos, preferiblemente de origen biológico.
- 20 8. Composición según la reivindicación 7, caracterizada por que el (o los) aditivo(s) se selecciona(n) de homopolímeros o copolímeros de los que al menos uno de los monómeros se selecciona de cloruro o fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilo, metacrilonitrilo, acrilonitrilo, metacrilato de alquilo (C₁-C₅), estireno y etileno; polímeros de celulosa; látexes; aceites de siliconas; parafinas; ceras naturales; agentes porógenos; bolas de vidrio y sus mezclas.
9. Composición según la reivindicación 7 u 8, caracterizada por que el (o los) aditivo(s) está(n) presente(s) en una cantidad que varía de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 25 10. Composición según la reivindicación 6, caracterizada por que los polioles se seleccionan de alcoholes aromáticos mononucleares, alcoholes aromáticos dinucleares, alcoholes aromáticos polinucleares y alcoholes alifáticos.
- 30 11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y 7 a 9, caracterizada por que los compuestos (A) que contienen dos o más de dos grupos epóxido se seleccionan de:

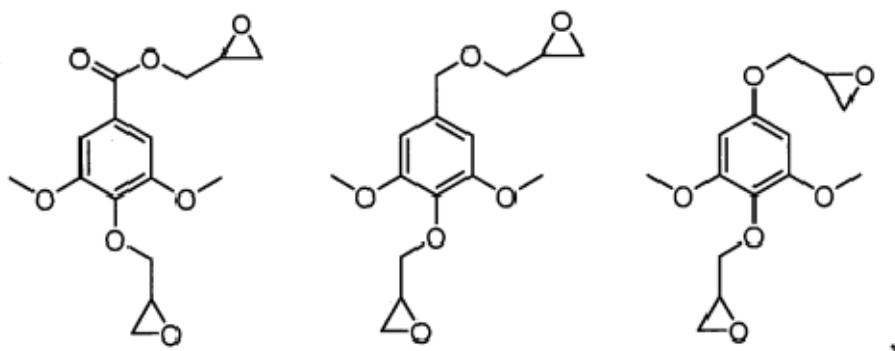
- derivados de vainillina (o de alcohol coniferílico) de fórmulas:



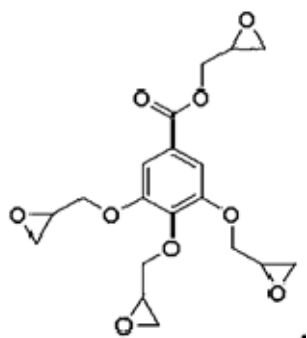
- derivados de alcohol paracumarílico de fórmulas:



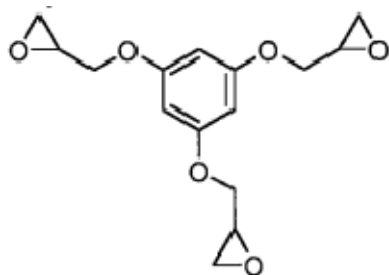
5 - derivados de alcohol sinapílico de fórmulas:



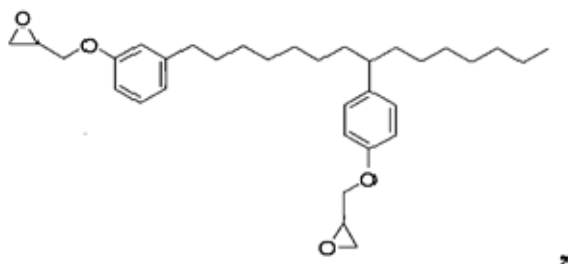
- derivado del ácido gálico de fórmula:



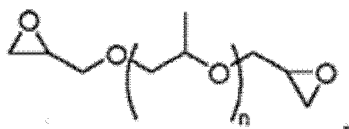
- floroglucinol epoxidado



- cardanol poliepoxiado de fórmula:



5 - diglicidiléter de poli(propilenglicol)



con n entre 1 y 1000,

- aceites epoxidados y sus derivados ácidos o ésteres grasos epoxidados y

- taninos de té epoxidados y catequina epoxidada.

10 12. Procedimiento de preparación de la composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

15 (i) mezcla del corcho o del material a base de corcho con al menos un compuesto (A) que comprende dos o más de dos grupos epóxido y al menos un compuesto (B) que comprende dos o más de dos grupos amino como se define en la reivindicación 1, no siendo los compuestos (A) y (B) moléculas clasificadas como cancerígenas-mutágenas-reprotóxicas (o CMR), clases 1A, 1B y 2, a una temperatura que varía de 0 a 150°C, preferiblemente de 10 a 50°C, a presión atmosférica, durante un periodo que varía de 5 a 120 minutos, y

(ii) calentamiento a una temperatura que varía de -20 a 200°C, preferiblemente de 50 a 150°C, a presión atmosférica, durante un periodo que varía de 15 a 150 minutos.

20 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que comprende una etapa previa adicional (i₀) que consiste en preparar el compuesto (A), que comprende al menos dos grupos epóxido, a partir de un poliol que comprende dos o más de dos grupos hidroxilo, y de epiclorhidrina, de epibromhidrina o de glicidol, o por el método de alilación y de oxidación.

14. Composición caracterizada por que es susceptible de obtenerse por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13.

25 15. Procedimiento para la fabricación de un tapón que comprende el procedimiento para la preparación de la composición, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13.

30 16. Utilización de los poliepóxidos resultantes de la mezcla de uno o de varios compuestos (A), que comprenden dos o más de dos grupos epóxido, con uno o varios compuestos (B) que comprenden dos o más de dos grupos amino, tales como los definidos en la reivindicación 1, como aglutinante del corcho o de un material a base de corcho, no siendo los compuestos (A) y (B) moléculas clasificadas como cancerígenas-mutágenas-reprotóxicas (o CMR), clases 1A, 1B y 2.