

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 502**

51 Int. Cl.:

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 33/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2014** **E 14164743 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016** **EP 2792700**

54 Título: **Polímeros hidrófobos**

30 Prioridad:

15.04.2013 NL 2010639

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

28.06.2017

73 Titular/es:

NUTRIPOL CAPITAL S.A.R.L. (100.0%)
1, Rue de Potager
2347 Luxembourg, LU

72 Inventor/es:

KAYA, MUSTAFA

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 620 502 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

Polímeros hidrófobos

Descripción detallada de la invención

- La presente invención se refiere a polímeros hidrófobos, o resistentes al agua o repelentes al agua, y especialmente a polímeros biodegradables hidrófobos, o resistentes al agua o repelentes al agua. Los polímeros preferidos de acuerdo con la presente invención son los polímeros a base de ácido poliláctico, polivinilo, almidón, ácido poliacrílico, poliéster, y los polímeros a base de combinaciones de los mismos. Además, la presente invención se refiere a aditivos y técnicas novedosos para proporcionar polímeros, y especialmente polímeros biodegradables, con mejoradas propiedades hidrófobas, repelentes al agua o resistentes al agua.
- Los polímeros compostables, tales como los biopolímeros y los polímeros biodegradables, tienen una tendencia intrínseca a hincharse o a absorber, en algunos casos, cantidades significativas de agua. Sin embargo, la absorción de agua es una característica no deseable para muchas aplicaciones y, por consiguiente, la absorción de agua limita el número de aplicaciones para las que los polímeros biodegradables se pueden utilizar adecuadamente.
- Por ejemplo, debido al carácter hidrófilo intrínseco de los polímeros biodegradables, a saber, la absorción de agua es un importante factor determinante de la biodegradabilidad, estos polímeros tienen tendencia a migrar hacia el interior de los alimentos o hacia el interior de las superficies cuando entran en contacto con el agua o la humedad. Además, las características de absorción de agua pueden influir negativamente en la durabilidad, o la vida útil, de los productos fabricados a partir de los polímeros biodegradables.
- Aunque se conocen varios aditivos que disminuyen la absorción de agua, bien el valor añadido de estos aditivos es limitado o bien estos aditivos tienen una contribución negativa en la biodegradabilidad global del polímero resultante.
- Por consiguiente, existe una necesidad general en la técnica de los polímeros de proporcionar aditivos adicionales capaces de disminuir la absorción de agua de los polímeros. Formulando diferentemente, existe una necesidad general en la técnica de los polímeros de aumentar la hidrofobicidad, o las características repelentes al agua, de los polímeros, y especialmente de los polímeros biodegradables.
- La patente WO 2011/098122 describe unos polímeros biodegradables a base de polímeros de ácido poliacrílico y/o poliaspártico reticulados con oligosacáridos a un pH<5.
- Considerando lo anterior, es un objeto de la presente invención, entre otros objetos, proporcionar medios para aumentar la hidrofobicidad de los polímeros, y especialmente de los polímeros biodegradables.
- Es un objeto adicional de la presente invención, entre otros objetos, proporcionar polímeros, y especialmente polímeros biodegradables, con una hidrofobicidad aumentada que permita utilizar los presentes polímeros para un amplio intervalo de aplicaciones.
- Con la presente invención se cumple al menos parte de los objetos anteriores, si no todos, proporcionando un polímero hidrófobo como se define en las reivindicaciones adjuntas.
- Específicamente, mediante la presente invención se cumple al menos parte de los objetos anteriores, si no todos, proporcionando un polímero hidrófobo que se puede obtener mediante un método que comprende:
- preparar una mezcla de monómeros y/o polímeros, formando de este modo una mezcla polímera; y
 - reticular dicha mezcla polímera en presencia de uno o más oligosacáridos inferiores, preferiblemente di o trisacáridos, a un pH entre 1,5 y 6 y una temperatura de 60°C a 160°C, proporcionando de este modo una mezcla polímera reticulada;
- en donde:
- en la etapa (a) se añade a la mezcla polímera un compuesto seleccionado del grupo que consiste en poliisobutileno (PIB), hidroximetilfural (HMF) y 2,5-dimetilfurano (DMF); o
 - después de la etapa (b) se pone en contacto con la mezcla polímera reticulada un compuesto seleccionado del grupo que consiste en poliisobutileno (PIB), hidroximetilfural (HMF) y 2,5-dimetilfurano (DMF).
- En la presente invención se ha encontrado sorprendentemente que incorporar en los polímeros, como aditivos, poliisobutileno con la fórmula $(C_4H_8)_n$ y/o HMF (hidroximetilfural con la fórmula $C_6H_6O_3$) y/o DMF (2,5-dimetilfurano con la fórmula $(CH_3)_2C_4H_2O$), por ejemplo mediante adición o revestimiento, aumenta significativamente la hidrofobicidad, o disminuye la hidrofiliidad, de estos polímeros.
- Los presentes aditivos, por ejemplo, se pueden añadir o revestir disueltos en un solvente apropiado, se pueden añadir o mezclar directamente con los compuestos polímeros, se pueden añadir como alimentación secundaria en,

por ejemplo, una extrusora o se pueden revestir (por pulverización) sobre el polímero.

Los solventes apropiados para los presentes aditivos incluyen aceites, tales como el aceite de colza, aceite de oliva, aceite de alcaravea, aceite de soja, aceite de nuez, aceite de avellana, aceite de cacahuete o mantequilla de cacahuete, mantequilla de coco, aceite de limón, grasa de oveja, grasa de vaca y aceite de pescado, y solventes hidrocarbonados, tales como la mezcla de solventes hidrocarbonados vendida bajo la marca comercial shellsol D100®, naftenos, parafina, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados e hidrocarburos alifáticos, aromáticos o cíclicos. Los solventes preferidos son los hidrocarburos saturados de C₅-C₁₀ debido a que disuelven fácilmente el poliisobutileno (PIB) a temperaturas entre 80 y 160°C.

De acuerdo con la presente invención, el poliisobutileno (PIB) preferiblemente tiene un peso molecular entre 50.000 y 100.000 o mayor. El poliisobutileno (PIB) de acuerdo con la presente invención se puede hidrogenar para mejorar la solubilidad del mismo.

La hidrogenación se puede proporcionar, por ejemplo, mediante primeramente oxidar el poliisobutileno (PIB) utilizando, por ejemplo, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno u otro agente oxidante, y posteriormente hidrogenar el poliisobutileno (PIB) utilizando un dador de enlaces de hidrógeno, tal como el ácido sulfónico, ácido carboxílico, alcohol, ácido fosforoso, ésteres del ácido fosfórico, ácidos sulfúricos o fenoles.

De acuerdo con la presente invención, el pH de la reacción de reticulación está en el intervalo de 1,5 a 6. Este intervalo de pH se puede proporcionar adecuadamente añadiendo a la mezcla polímera un ácido, tal como el ácido sulfúrico.

Dentro del contexto de la presente invención se contempla la adición de otros aditivos que mejoran la hidrofobicidad de la composición polímera, tal como la adición de ácido gálico, galato de metilo, fluoropolímeros, estearato de aluminio y/o estearato de calcio.

En la presente invención también se encontró sorprendentemente que los presentes aditivos, es decir el poliisobutileno (PIB), el hidroximetilfural (HMF) y el 2,5-dimetilfurano (DMF), además de mejorar la hidrofobicidad, también contribuyen en las características de retardo al fuego de la mezcla polímera reticulada resultante.

De acuerdo con una realización preferida de este primer aspecto de la presente invención, los presentes polímeros hidrófobos se pueden obtener mediante un método en donde:

- 1) en la etapa (a) se añade adicionalmente a la mezcla polímera un solvente hidrocarbonado o un aceite vegetal o mineral; o
- 2) después de la etapa (b) dicho compuesto seleccionado del grupo que consiste en poliisobutileno (PIB), hidroximetilfural (HMF) y 2,5-dimetilfurano (DMF) se disuelve adicionalmente en un solvente hidrocarbonado o un aceite vegetal o mineral.

De acuerdo con otra realización preferida de este primer aspecto de la presente invención, los presentes polímeros hidrófobos se pueden obtener mediante un método en donde en la etapa (a) se añade a la mezcla polímera uno o más dadores de oxígeno, dichos dadores de oxígeno se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, ozono y óxido nítrico.

De acuerdo con todavía otra realización preferida de este primer aspecto de la presente invención, los presentes polímeros hidrófobos se pueden obtener mediante un método en donde en la etapa (a) se añade a la mezcla polímera uno o más dadores de enlaces de hidrógeno, dichos dadores de enlaces de hidrógeno se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en ácido sulfónico, ácido carboxílico, alcohol, ácido fosforoso, éster de ácido fosfórico, ácido sulfúrico y fenol.

De acuerdo con todavía otra realización preferida de este primer aspecto de la presente invención, los presentes polímeros hidrófobos se pueden obtener mediante un método en donde en la etapa (a) se añade adicionalmente a la mezcla polímera iones de sodio, preferiblemente silicato de sodio y/u óxido de sodio.

De acuerdo con una realización especialmente preferida de la presente invención, la presente mezcla polímera comprende unos polímeros seleccionados del grupo que consiste en ácido poliacrílico (PAA), ácido poliláctico (PLA), polímeros a base de polivinilo, alcohol polivinílico (PVOH) y almidón, preferiblemente una mezcla polímera que comprende ácido poliacrílico (PAA) y alcohol polivinílico (PVOH).

De acuerdo con otra realización especialmente preferida de la presente invención, los presentes polímeros hidrófobos se pueden obtener mediante un método en donde la etapa (a) comprende:

- a1) preparar una mezcla ácida de ácido poliacrílico y/o poliaspártico, iones de sodio, uno o más oligosacáridos y agua, en donde la mezcla resultante tiene un pH igual o inferior a 5;
- a2) mantener la temperatura de dicha mezcla ácida en el intervalo de 80°C a 130°C, hasta que se obtiene una suspensión homogénea; y

a3) añadir a la mezcla de la etapa (b) alcohol polivinílico (PVOH) y uno o más ácidos policarboxílicos, mientras que se mantiene la temperatura en el intervalo de 80°C a 130°C, formando de este modo una mezcla polímera reticulada.

5 En la presente mezcla polímera, las cantidades de poliisobutileno (PIB), hidroximetilfural (HMF) o 2,5-dimetilfurano (DMF) están preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 60 por ciento en peso, en comparación con el peso de la mezcla polímera

De acuerdo con la presente invención, el pH de la mezcla polímera de la etapa (a) está preferiblemente en el intervalo de 1 a 4,5, más preferiblemente 3,5 a 4.

10 De acuerdo con la presente invención, los presentes oligosacáridos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en sacarosa, maltosa, lactosa, nigerotriosa, maltotriosa, melecitosa, alcoholes azúcares, manitol, sorbitol, xilitol, maltitol y lactitol, preferiblemente sacarosa.

15 De acuerdo con la presente invención, los presentes polímeros hidrófobos se pueden obtener preferiblemente utilizando un ácido di o tricarboxílico escogido del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido aconítico, ácido tricarbálico, ácido succínico, ácido maleico, citrofol a1 y citrofol b1, preferiblemente ácido cítrico y/o citrofol b1.

De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención se refiere al uso de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en poliisobutileno (PIB), hidroximetilfural (HMF) y 2,5-dimetilfurano (DMF), para aumentar la hidrofobicidad de un polímero.

20 De acuerdo con un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso de los presentes polímeros hidrófobos para superficies de revestimiento, como capa protectora, para aislamiento térmico, para aislamiento antioxidante, para la fabricación de materiales de envasado, la fabricación de recipientes de alimentos, la fabricación de películas protectoras de alimentos, o para revestir suelos o paredes.

La presente invención se ilustrará y detallará adicionalmente utilizando ejemplos de las realizaciones preferidas. En los ejemplos se hace referencia a las figuras, en donde:

25 Figura 1: muestra una representación gráfica de la característica de absorción de agua de los presentes polímeros (LT4 a LT20), en comparación con unos polímeros sin los presentes aditivos (LT1 a LT3), después de 24 horas;

30 Figura 2: muestra una representación gráfica de la característica de absorción de agua de los presentes polímeros (LT4 a LT16), en comparación con unos polímeros sin los presentes aditivos (LT1 a LT3), después de 48 horas.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación general de las muestras.

Se preparó una premezcla A de:

- Shellsol D100 o un aceite;
- 35 - Ácido nítrico o ácido sulfúrico;
- Peróxido de hidrógeno; y
- Poliisobutileno sin estabilizar.

La anterior premezcla A se mezcló a una temperatura entre 60 y 160°C, hasta que se disolvió el poliisobutileno.

Se preparó una premezcla B de:

- 40 - Ácido poliacrílico;
- Agua desmineralizada;
- PVOH;
- Sacarosa;
- NaOH;
- 45 - H₂SO₄ (opcional); y

- Silicato de sodio (opcional)

El pH de la anterior premezcla B se ajustó a un pH inferior a 5 o menos.

- 5 Posteriormente, la premezcla A y la premezcla B se combinaron a una temperatura entre 80 y 160°C y se mezclaron a la velocidad máxima con un agitador IKA Eurostar, power control-visc P1, hasta que se obtuvo una mezcla polímera reticulada.

Cuando se utiliza un poliisobutileno hidrogenado en lugar de un poliisobutileno sin estabilizar, se puede omitir el ácido nítrico y el peróxido de hidrógeno en la premezcla A.

La mezcla polímera reticulada se puede moldear, extruir o pulverizar. El secado de la mezcla polímera reticulada se puede realizar por infrarrojos o por temperatura.

- 10 Ejemplos 2 a 11:

Los ejemplos comparativos LT1 a LT3 y los ejemplos LT4 a LT20 se prepararon de la manera siguiente utilizando el protocolo del ejemplo 1:

Tabla 1: Composiciones polímeras.

	LT1	LT2	LT3	LT4	LT9	LT11	LT13	LT15	LT16	LT18	LT20
Ácido poliacrílico	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Agua	100	300	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Sacarosa	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Alcohol polivinílico	25	45	30	30	30	30	30	30	30	30	30
H ₂ SO ₄		5	6	7			7	7		10	10
Silicato de sodio			0,95	1	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5		
Poliisobutileno				3	1	3	15	15	20	3*	3
Solvente				3	30	15	20	20	20		
Aceite										3	6

* Solvente hidrocarbonado (shellsol D100)

- 15 Posteriormente se determinaron las características de absorción de agua de las mezclas polímeras reticuladas resultantes, después de 24 horas y 48 horas. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2 y la Figura 1 (24 horas) y la Tabla 2 y la Figura 2 (48 horas).

Tabla 2: Hidrofobicidad expresada en porcentaje de absorción de agua.

	LT1	LT2	LT3	LT4	LT9	LT11	LT13	LT15	LT16	LT18	LT20
Masa (g)	1,44	0,68	1,62	0,8	1,22	1,25	2,2	1,52	0,98	1,04	2,03
Masa (g) 24 horas	3,11	2,07	4,46	1,19	2,24	1,98	3,94	2,73	1,74	1,57	3,56
Absorción de agua (%)	116	204	175	49	84	58	79	80	78	51	75
Masa (g) 48 horas	2,88	2,09	4,44	1,19	2,27	1,77	3,89	2,73	1,76		

- 20 Como se muestra en la Tabla 2 y las Figuras 1 y 2, la adición de los presentes aditivos aumentó la hidrofobicidad de la mezcla polímera reticulada, en comparación con los ejemplos comparativos.

REIVINDICACIONES

1.- Polímero hidrófobo que se puede obtener mediante un método que comprende:

- a) preparar una mezcla de monómeros y/o polímeros, formando de este modo una mezcla polímera; y
- b) reticular dicha mezcla polímera en presencia de uno o más oligosacáridos inferiores, preferiblemente di o trisacáridos, a un pH entre 1,5 y 6 y una temperatura de 60°C a 160°C, proporcionando de este modo una mezcla polímera reticulada;

en donde:

- 1) en la etapa (a) se añade a la mezcla polímera un compuesto seleccionado del grupo que consiste en poliisobutileno (PIB), hidroximetilfural (HMF) y 2,5-dimetilfurano (DMF); o
- 2) después de la etapa (b) se pone en contacto con la mezcla polímera reticulada un compuesto seleccionado del grupo que consiste en poliisobutileno (PIB), hidroximetilfural (HMF) y 2,5-dimetilfurano (DMF).

2.- Polímero hidrófobo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde:

- 1) en la etapa (a) se añade adicionalmente a la mezcla polímera un solvente hidrocarbonado o un aceite vegetal o mineral; o
- 2) después de la etapa (b) dicho compuesto seleccionado del grupo que consiste en poliisobutileno (PIB), hidroximetilfural (HMF) y 2,5-dimetilfurano (DMF) se disuelve adicionalmente en un solvente hidrocarbonado o un aceite vegetal o mineral.

3.- Polímero hidrófobo de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde en la etapa (a) se añade a la mezcla polímera uno o más dadores de oxígeno, dichos dadores de oxígeno se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, ozono y óxido nítrico.

4.- Polímero hidrófobo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en la etapa (a) se añade a la mezcla polímera uno o más dadores de enlaces de hidrógeno, dichos dadores de enlaces de hidrógeno se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en ácido sulfónico, ácido carboxílico, alcohol, ácido fosforoso, éster de ácido fosfórico, ácido sulfúrico y fenol.

5.- Polímero hidrófobo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde en la etapa (a) se añade adicionalmente a la mezcla polímera iones de sodio, preferiblemente silicato de sodio y/u óxido de sodio.

6.- Polímero hidrófobo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicho polímero se selecciona del grupo que consiste en ácido poliacrílico (PAA), ácido poliláctico (PLA), polímeros a base de polivinilo, alcohol polivinílico (PVOH) y almidón.

7.- Polímero hidrófobo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicha mezcla polímera comprende ácido poliacrílico (PAA) y alcohol polivinílico (PVOH).

8.- Polímero hidrófobo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la etapa (a) comprende:

- a1) preparar una mezcla ácida de ácido poliacrílico y/o poliaspártico, iones de sodio, uno o más oligosacáridos y agua, en donde la mezcla resultante tiene un pH igual o inferior a 5;
- a2) mantener la temperatura de dicha mezcla ácida en el intervalo de 80°C a 130°C, hasta que se obtiene una suspensión homogénea; y
- a3) añadir a la mezcla de la etapa (b) alcohol polivinílico (PVOH) y uno o más ácidos policarboxílicos, mientras que se mantiene la temperatura en el intervalo de 80°C a 130°C, formando de este modo una mezcla polímera reticulada.

9.- Polímero hidrófobo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde dicho compuesto seleccionado del grupo que consiste en poliisobutileno (PIB), hidroximetilfural (HMF) y 2,5-dimetilfurano (DMF) se añade en una cantidad de 0,5 a 60 por ciento en peso (% en peso) de la mezcla polímera.

10.- Polímero hidrófobo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el pH de la mezcla polímera de la etapa (a) está en el intervalo de 1 a 4,5, más preferiblemente 3,5 a 4.

11.- Polímero hidrófobo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde dicho uno o más oligosacáridos se seleccionan del grupo que consiste en sacarosa, maltosa, lactosa, nigerotriosa, maltotriosa, melecitosa, alcoholes azúcares, manitol, sorbitol, xilitol, maltitol y lactitol, preferiblemente sacarosa.

- 12.- Polímero hidrófobo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el ácido policarboxílico es un ácido di o tricarboxílico escogido del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido aconítico, ácido tricarbalílico, ácido succínico, ácido maleico, citrofol a1 y citrofol b1, preferiblemente ácido cítrico y/o citrofol b1.
- 5 13.- Polímero hidrófobo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la mezcla polímera de la etapa (a) comprende además uno o más aceites y/o grasas vegetales y/o animales seleccionados del grupo que consiste en aceite de colza, aceite de oliva, aceite de alcaravea, aceite de soja, aceite de nuez, aceite de avellana, aceite de cacahuete o mantequilla de cacahuete, mantequilla de coco, aceite de limón, grasa de oveja, grasa de vaca y aceite de pescado.
- 10 14.- Uso de un polímero hidrófobo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para superficies de revestimiento, como capa protectora, para aislamiento térmico, para aislamiento antioxidante, para la fabricación de materiales de envasado, la fabricación de recipientes de alimentos, la fabricación de películas protectoras de alimentos, o para revestir suelos o paredes.

FIGURA 1

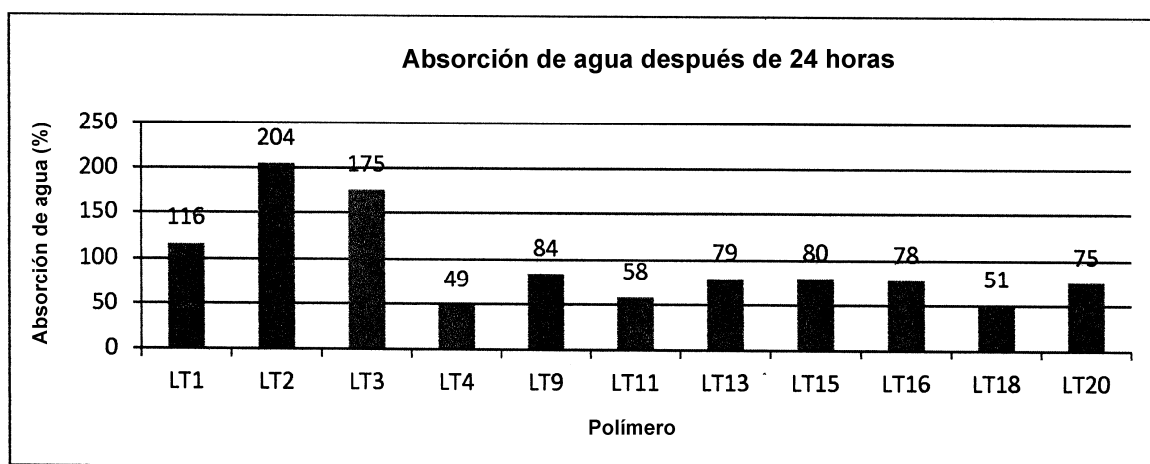


FIGURA 2

