

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 745**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 75/06 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.03.2009 PCT/EP2009/052686**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2009 WO09112438**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2009 E 09720387 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2252656**

54 Título: **Compuesto elastomérico biodegradable**

30 Prioridad:

11.03.2008 IT PD20080079

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.12.2017

73 Titular/es:

**A.P.I. APPLICAZIONI PLASTICHE INDUSTRIALI
S.P.A. (100.0%)
Via Dante Alighieri 27
36065 Mussolente VI, IT**

72 Inventor/es:

BRUNETTI, SERGIO

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 645 745 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

Compuesto elastomérico biodegradable.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición polimérica elastomérica y biodegradable que se utiliza en el sector de la producción de zapatos, artículos deportivos y artículos técnicos que están moldeados, sobremoldeados o extrudidos.

10

Técnica anterior

En años recientes, los materiales plásticos han adquirido progresivamente importancia en el mercado global y actualmente son una parte fundamental del día a día, de forma que actualmente es posible hablar con propiedad de la "edad de los plásticos".

15

No obstante, aunque por una parte los plásticos han permitido lograr ventajas enormes, por otra parte el abuso de este material ha ocasionado una degradación medioambiental cuyos efectos tienen repercusiones en todo el mundo. A partir de este abuso y de sus consecuencias, la industria del plástico trabaja activamente en la búsqueda de soluciones alternativas a la eliminación de los productos plásticos existentes, pero también en el desarrollo de nuevos materiales cuyas características mecánicas sean similares a las de materiales conocidos y que presenten una mayor sencillez en lo que respecta a su eliminación.

20

En particular, el estudio de materiales biodegradables constituye un campo de búsqueda particularmente activo e interesante. La biodegradación es un fenómeno de degradación provocado por la actividad biológica, en particular por la actividad enzimática, que conduce a cambios significativos en la estructura química del material. En el caso de los plásticos, la biodegradabilidad debe ser tal que permita una degradación completa del material proporcionando moléculas más sencillas en un periodo de tiempo específico. En particular, es interesante que los plásticos biodegradables puedan someterse eficazmente al procedimiento de compostaje, es decir, la conversión de material orgánico mediante descomposición aeróbica.

25

30

Los plásticos biodegradables se clasifican en tres grandes categorías: plásticos biodegradables basados en poliésteres alifáticos, plásticos biodegradables basados en polímeros de origen natural y mezclas de estos plásticos. Los plásticos basados en poliésteres alifáticos se derivan sustancialmente de la petroquímica, pero también de fuentes renovables tales como el procesamiento agrícola y la síntesis microbiana. Los plásticos basados en polímeros naturales son sustancialmente productos de acumulación que pueden extraerse de diversos organismos e incluyen, por ejemplo, almidón y sus derivados, celulosa y ésteres de celulosa, proteínas, polisacáridos y poliaminoácidos.

35

No obstante, estos materiales plásticos, en contraste con su biodegradabilidad, no siempre presentan las excelentes propiedades mecánicas de los plásticos sintéticos y, por lo tanto, son menos versátiles o más difíciles de procesar.

40

Existe, por lo tanto, la necesidad de desarrollar nuevas composiciones poliméricas que ofrezcan características de tipo mecánico que sean similares a las de materiales sintéticos y que simultáneamente tengan el mismo nivel de biodegradabilidad que los poliésteres alifáticos o que los polímeros de origen natural.

45

Descripción de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición polimérica biodegradable que esté caracterizada por propiedades mecánicas que sean adecuadas para su utilización en el sector de los zapatos, los artículos deportivos y los artículos técnicos que están moldeados, sobremoldeados o extrudidos.

50

Dentro de este objetivo, un objetivo de la invención es proporcionar una composición polimérica que cumpla las normas UNI con respecto a biodegradabilidad y compostaje (UNI EN 13432, UNI EN 14045, UNI EN 14046).

55

Otro objetivo de la invención es proporcionar un material polimérico biodegradable nuevo para la preparación de calzado deportivo y, en particular, de suelas moldeadas.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de preparación de una composición polimérica biodegradable que pueda utilizar tecnologías preexistentes de producción de materiales compuestos.

60

Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de un material polimérico biodegradable que sea muy fiable, relativamente sencillo de proporcionar y a costes competitivos.

65

Este objetivo y estos y otros objetivos, que serán más evidentes a continuación en la presente memoria, se

logran por medio de una composición polimérica elastomérica biodegradable que tiene una dureza de 50 en la escala Shore A a 65 en la escala Shore D y está caracterizada por que comprende:

5 (a) del 15% al 50% en peso de un poliesteruretano termoplástico que presenta una dureza de 50 a 90 en la escala Shore A y está constituido por un poliéster, un isocianato y un alargador de cadena, en el que la relación entre la cantidad de poliéster y alargador de cadena y la cantidad de isocianato es inferior al 8:2, el poliéster es un copolímero de un diol seleccionado de entre el grupo constituido por butanodiol, propanodiol, etilenglicol y mezclas de los mismos y de un ácido orgánico alifático seleccionado de entre el grupo constituido por ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico y mezclas de los mismos, y el alargador de
10 cadena está seleccionado de entre el grupo constituido por butanodiol, propanodiol, etilenglicol y mezclas de los mismos;

15 (b) del 35% al 75% en peso de un copoliéster que presenta una dureza de 32 a 70 en la escala Shore D, siendo el copoliéster un copolímero de un diol que está seleccionado de entre el grupo constituido por butanodiol, propanodiol, etilenglicol y mezclas de los mismos, de un ácido orgánico alifático seleccionado de entre el grupo constituido por ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico y mezclas de los mismos, y de ácido tereftálico;

20 (c) del 5% al 40% en peso de un plastificante no ftálico;

en la que la dureza en la escala Shore A y la dureza en la escala Shore D se miden según el procedimiento ASTM D2240.

25 El objetivo anterior y los objetivos de la presente invención se logran también mediante un procedimiento de preparación de la composición polimérica que se describe en la presente memoria, que comprende las etapas de:

30 (a) mezclar en estado líquido el poliesteruretano, el copoliéster y el plastificante en una extrusora, a fin de obtener la composición polimérica;

(b) extrudir la composición polimérica; y

(c) enfriar la composición polimérica extrudida.

35 Además, el objetivo y los objetivos de la invención se logran también mediante la utilización de la composición polimérica descrita en la presente memoria para la producción de calzado deportivo, botas de esquí y suelas moldeadas, para sobremoldear sobre partes rígidas y para la producción de artículos moldeados por inyección y perfiles obtenidos por extrusión.

40 **Modos de poner en práctica la invención**

En la continuación de la descripción detallada siguiente se describirán otras características y ventajas de la invención.

45 En un aspecto, la presente invención se refiere a una composición polimérica elastomérica biodegradable que presenta una dureza baja medida según las escalas Shore A y Shore D. En particular, la dureza está comprendida entre 50 en la escala Shore A y 65 en la escala Shore D. La composición puede presentar una dureza de 50 a 98 en la escala Shore A en sus formas más blandas y más flexibles y una dureza de 32 a 65 en la escala Shore D en sus formas más duras y más rígidas.

50 La composición polimérica descrita en la presente memoria puede caracterizarse por un valor de dureza Shore A o Shore D comprendido en los intervalos indicados previamente utilizando en su preparación materiales de cuyas características químicas y físicas se derivan las propiedades finales deseadas.

55 En particular, es conocido que la dureza de un material polimérico correlaciona con la estructura química de dicho material. De hecho, estructuras rígidas tales como enlaces dobles o triples entre átomos de carbono, anillos cíclicos, pero sobre todo anillos aromáticos, tienden a aumentar la dureza del material polimérico que las contiene. En consecuencia, el aumento en estructuras aromáticas en un polímero afecta a su dureza significativamente. Además, la presencia de estructuras aromáticas también afecta a la biodegradabilidad del material y se ha observado que el aumento en el contenido de dichas estructuras en un material se corresponde
60 con una reducción en la biodegradabilidad.

65 La composición polimérica según la invención cumple tanto la necesidad de tener a disposición un material biodegradable como la necesidad de poseer unas características mecánicas (por ejemplo, dureza y elasticidad) que son adecuadas para su utilización en el sector del calzado. Esto es posible gracias a la combinación, en la composición polimérica descrita en la presente memoria, de tres componentes diferentes, un poliesteruretano

termoplástico, un copoliéster y un plastificante.

5 El primer componente es un poliesteruretano termoplástico (TPU), que está presente en una cantidad del 15% al 50% en peso de la composición, preferentemente del 20% al 30%, con una dureza de 50 a 90 en la escala Shore A y que está constituido por un poliéster, un isocianato y un alargador de cadena, siendo la relación entre la suma de la cantidad de poliéster y la cantidad de alargador de cadena con respecto a la cantidad de isocianato inferior a 8:2. La contribución en términos de rigidez del material puede atribuirse, de hecho, al componente isocianato del TPU y, por lo tanto, el TPU de la presente composición polimérica debe presentar un contenido de componente isocianato que sea inferior al de la suma de poliéster y alargador de cadena.

10 El poliéster que constituye parte del TPU es un copolímero de un diol seleccionado de entre el grupo constituido por butanodiol, propanodiol, etilenglicol y mezclas de los mismos, y de un ácido orgánico alifático seleccionado de entre el grupo constituido por ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico y mezclas de los mismos. La estructura alifática de este copolímero y la presencia de grupos éster en el mismo proporciona al TPU que lo contiene una flexibilidad elevada y, por lo tanto, una dureza reducida y una alta biodegradabilidad.

15 A su vez, el isocianato puede seleccionarse de entre los compuestos que contienen grupos isocianato que se utilizan normalmente en el sector de la producción de poliuretanos. A título de ejemplo no limitativo, el isocianato puede ser un isocianato alifático, tal como hexametildiisocianato (HDI) o isoforondiisocianato (IPDI) o un isocianato aromático tal como metilendifenildiisocianato (MDI).

20 El alargador de cadena utilizado en la preparación del poliesteruretano se selecciona del grupo constituido por butanodiol, propanodiol, etilenglicol y mezclas de los mismos.

25 Por lo tanto, sobre la base de la elección de isocianatos, poliésteres y alargadores de cadena, el TPU resultante puede ser alifático, aromático o parcialmente aromático y parcialmente alifático.

30 Por ejemplo, el poliesteruretano termoplástico puede estar constituido por un copolímero poliéster de butanodiol y ácido adípico en una cantidad igual al 72% en peso del poliesteruretano, butanodiol en una cantidad igual al 5% en peso del poliesteruretano como alargador de cadena y metilendifenildiisocianato (MDI) en una cantidad igual al 23% en peso del poliesteruretano como isocianato. Un ejemplo de poliesteruretano termoplástico con estas características es Apilon 52 B20 producido por Api S.p.A.

35 El segundo componente de la composición polimérica es un copoliéster que está presente en la composición polimérica en una cantidad del 35% al 75% en peso de la composición, preferentemente del 40% al 50%. El copoliéster está caracterizado por una dureza de 32 a 70 en la escala Shore D y es un copolímero de:

40 (i) un diol seleccionado de entre el grupo constituido por butanodiol, propanodiol, etilenglicol y mezclas de los mismos;

(ii) un ácido orgánico alifático seleccionado de entre el grupo constituido por ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico y mezclas de los mismos; y

45 (iii) ácido tereftálico.

Preferentemente, el copoliéster comprende ácido tereftálico en una cantidad del 15% al 35% en peso del copoliéster.

50 En una forma de realización preferida de la presente invención, el copoliéster es un copolímero de butanodiol, ácido adípico y ácido tereftálico. En otra forma de realización preferida, el copoliéster tiene una dureza de 32 a 35 en la escala Shore D.

55 El tercer componente de la composición polimérica es un plastificante no ftálico que está presente en la composición polimérica en una cantidad del 5% al 40% en peso de la composición, preferentemente del 20% al 30%. La expresión "plastificante no ftálico" se utiliza para referenciar compuestos químicos que en mezcla con plásticos son capaces de proporcionar una mayor flexibilidad a dichos plásticos y no contienen derivados de ácido ftálico (ácido 1,2-bencenodicarboxílico) en su estructura. Los plastificantes facilitan el procesamiento de materiales plásticos debido a que, haciendo que el material sea más flexible, permiten la utilización de temperaturas de procesamiento a las que los plásticos no se degradan. Además, en la composición polimérica de la presente invención, el plastificante no ftálico contribuye a mejorar la biodegradabilidad del material; la degradación de estos plastificantes; de hecho, tiende a aumentar la acidez del entorno circundante, que a su vez acelera la degradación de la composición polimérica.

65 Preferentemente, los plastificantes no ftálicos son poliésteres con un peso molecular reducido. En una forma de realización preferida, el plastificante no ftálico es dibenzoato de dipropilenglicol (benzoato de DPG).

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar la composición polimérica descrita en la presente memoria. El procedimiento consiste en producir materiales compuestos mediante extrusión, durante el que (a) el poliesteruretano termoplástico, el copoliéster y el plastificante no ftálico se mezclan en estado líquido en una extrusora, a fin de obtener la composición polimérica; (b) la composición resultante se extrude; (c) el material extrudido se enfría.

Las temperaturas y los tiempos del procedimiento de obtención del material compuesto, así como el orden por medio del cual se introducen los componentes de la composición polimérica en la extrusora, se encuentran al alcance del experto en la materia, que será capaz, por lo tanto, de determinar estos parámetros en base a su propia experiencia.

A título de ejemplo no limitativo, la extrusora puede ser una extrusora de doble tornillo (tornillos gemelos) en corrotación, mientras que los parámetros de operación para la preparación de la composición polimérica pueden prever la utilización de una extrusora de tornillos gemelos en corrotación de diámetro 32, de un perfil de temperatura del cilindro de 130°C a 140°C, una temperatura de la cabeza de extrusión de aproximadamente 145°C, una temperatura de la masa fundida de aproximadamente 135°C, una rotación del tornillo de aproximadamente 150 rpm y un caudal del material de aproximadamente 25 kg/hora.

Preferentemente, en la preparación de la composición polimérica de la presente invención, el TPU previamente plastificado se mezcla en seco con el copoliéster.

En una forma de realización, después de la etapa de enfriamiento de la composición polimérica (etapa c) es posible que esté prevista la etapa adicional (d) para desmenuzar la composición en forma de gránulos ("pellets").

En otra forma de realización del procedimiento según la invención es posible que esté prevista una etapa preliminar a la etapa (a). Esta etapa preliminar busca preparar directamente "en el tornillo" el poliesteruretano termoplástico y consiste en mezclar dentro de la extrusora el poliéster y el alargador de cadena con el isocianato a una relación inferior a 8:2. Opcionalmente, también puede mezclarse un agente de reticulación. Esta variación del procedimiento se denomina "extrusión reactiva".

La composición polimérica descrita en la presente memoria se utiliza en el sector de la producción de calzado y de botas de esquí, en el que el valor de la dureza comprendido entre 50 Shore A y 65 Shore D y las propiedades mecánicas del material son particularmente ventajosos.

Por lo tanto, otro aspecto de la presente invención consiste en utilizar la composición polimérica descrita en la presente memoria para producir calzado deportivo, botas de esquí y suelas moldeadas. En particular, la composición polimérica cuya dureza esté comprendida entre 50 y 98 en la escala Shore A puede utilizarse en la producción de calzado, la composición polimérica cuya dureza esté comprendida entre 30 y 65 en la escala Shore D puede utilizarse, en cambio, en la producción de botas de esquí.

En una forma de realización, las suelas moldeadas pueden ser compactas o expandidas. En otra forma de realización, las suelas moldeadas se proporcionan por medio de una técnica de moldeo que se selecciona del grupo constituido por moldeo por inyección, moldeo por intrusión y una combinación de los mismos.

Otro aspecto de la presente invención también consiste en utilizar la composición descrita en la presente memoria para sobremoldear sobre partes rígidas, en particular para proporcionar artículos técnicos sobremoldeados.

Además, otro aspecto de la presente invención consiste en utilizar la composición descrita en la presente memoria para producir artículos moldeados por inyección y perfiles obtenidos por extrusión.

Ejemplo

Una composición polimérica tal como se describe en la presente memoria se proporciona mezclando en una extrusora de doble tornillo en corrotación los componentes siguientes en los porcentajes en peso indicados en la tabla 1.

Tabla 1

	TPU	Copoliéster	Plastificante
Componente	Apilon 52B20	Copolímero de butanodiol, ácido adípico y ácido tereftálico con una dureza de 32-35 Shore D	Dibenzoato de DPG
Cantidad	30%	45%	25%

Las propiedades mecánicas de la composición polimérica resultante, identificada como "NAT4 BIS1", se midieron

según los procedimientos de ensayo indicados en la tabla 2, obteniéndose los resultados recogidos en la tabla 2.

Tabla 2

NAT4 BIS1			
Procedimiento	Análisis	Unidad	
ASTM D792	Densidad	g/cm ³	1,174
ASTM D2240	Dureza	Shore A	65
ASTM D624	Resistencia al rasgado (sin incisión)	KN/m	38
ASTM D638	Carga al 5% de alargamiento	MPa	0,5
	Carga al 10% de alargamiento	MPa	0,9
	Carga al 20% de alargamiento	MPa	1,4
	Carga al 100% de alargamiento	MPa	2,6
	Carga al 300% de alargamiento	MPa	4
	Resistencia a la rotura	MPa	6,7
	Alargamiento de rotura	%	700
	Abrasión	mm ³	130

5

La composición polimérica resultante muestra un valor de dureza en el intervalo de 50-98 Shore A, una resistencia a la abrasión igual a un valor máximo de 150 mm³ y un alargamiento superior al 400%. Estas propiedades mecánicas, junto con la apariencia estética y el tacto, hacen que la composición polimérica sea adecuada para su utilización en la producción de calzado y para sobremoldeo.

10

En la práctica se ha descubierto que con la composición polimérica según la invención se logra completamente el objetivo propuesto, dado que el material obtenido a partir de la composición de los precursores específicos utilizados se caracteriza por unas propiedades mecánicas de dureza, resistencia a la abrasión y elasticidad que son adecuadas para su utilización en el sector del calzado.

15

Además, se ha descubierto que la composición polimérica según la invención es muy biodegradable y puede enviarse, por lo tanto, a compostaje para su eliminación.

20

Además, se ha observado que el procedimiento de preparación de la composición polimérica descrito en la presente memoria puede realizarse fácilmente utilizando sistemas de extrusión que se utilizan normalmente en la industria de los plásticos.

Las divulgaciones de la solicitud de patente italiana n.º PD2008A000079, de la que la presente solicitud reivindica prioridad, se incorporan a la presente memoria como referencia.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica elastomérica biodegradable que presenta una dureza de 50 en la escala Shore A a 65 en la escala Shore D y que está caracterizada por que comprende:
- 5
- (a) 15% a 50% en peso de un poliéster uretano termoplástico que presenta una dureza de 50 a 90 en la escala Shore A y está constituido por un poliéster, un isocianato y un alargador de cadena, en el que la relación entre la cantidad de poliéster y alargador de cadena y la cantidad de isocianato es inferior a 8:2, el poliéster es un copolímero de un diol seleccionado de entre el grupo constituido por butanodiol, propanodiol, etilenglicol y mezclas de los mismos y de un ácido orgánico alifático seleccionado de entre el grupo constituido por ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico y mezclas de los mismos, y el alargador de cadena es seleccionado de entre el grupo constituido por butanodiol, propanodiol, etilenglicol y mezclas de los mismos;
- 10
- (b) 35% a 75% en peso de un copoliéster que presenta una dureza de 32 a 70 en la escala Shore D, en el que el copoliéster es un copolímero de un diol que es seleccionado de entre el grupo constituido por butanodiol, propanodiol, etilenglicol y mezclas de los mismos, de un ácido orgánico alifático seleccionado de entre el grupo constituido por ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico y mezclas de los mismos, y de ácido tereftálico;
- 15
- (c) 5% a 40% en peso de un plastificante no ftálico;
- 20
- en la que la dureza en la escala Shore A y la dureza en la escala Shore D se miden según el procedimiento ASTM D2240.
- 25
2. Composición según la reivindicación 1, en la que el poliéster uretano termoplástico es alifático, aromático o alifático y aromático.
3. Composición según la reivindicación 1, en la que el copoliéster que presenta una dureza de 32 a 70 en la escala Shore D es un copolímero de butanodiol, ácido adípico y ácido tereftálico.
- 30
4. Composición según la reivindicación 1, en la que el copoliéster comprende ácido tereftálico en una cantidad de 15% a 35% en peso del copoliéster.
- 35
5. Composición según la reivindicación 1, en la que el copoliéster presenta una dureza de 32 a 35 en la escala Shore D.
6. Composición según la reivindicación 1, en la que el plastificante es un dibenzoato de dipropilenglicol.
- 40
7. Procedimiento para preparar una composición polimérica según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende las etapas de:
- (a) mezclar en estado líquido el poliéster uretano termoplástico, el copoliéster y el plastificante en una extrusora de doble tornillo en corrotación, para obtener la composición polimérica;
- 45
- (b) extrudir la composición polimérica; y
- (c) enfriar la composición polimérica extrudida.
- 50
8. Procedimiento según la reivindicación 7, que comprende además la etapa de:
- (d) reducir la composición polimérica en forma de gránulos.
- 55
9. Procedimiento según la reivindicación 7, que comprende además una etapa que es preliminar a la etapa (a) para preparar el poliéster uretano termoplástico mezclando en la extrusora el poliéster y el alargador de cadena con el isocianato en una relación inferior a 8:2 y opcionalmente un agente reticulante.
10. Utilización de la composición polimérica según una o más de las reivindicaciones 1 a 6 para la producción de calzado deportivo, botas de esquí y suelas moldeadas.
- 60
11. Utilización según la reivindicación 10, en la que las suelas son compactas o expandidas.
12. Utilización según la reivindicación 10 u 11, en la que las suelas se preparan por medio de una técnica de moldeo que se selecciona de entre el grupo constituido por moldeo por inyección, moldeo por intrusión y una combinación de los mismos.
- 65

13. Utilización de la composición según una o más de las reivindicaciones 1 a 6 para el sobremoldeo de partes rígidas.

5 14. Utilización de la composición según una o más de las reivindicaciones 1 a 6 para la producción de artículos moldeados por inyección y perfiles obtenidos por extrusión.