

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 503**

51 Int. Cl.:

B32B 7/12 (2006.01)
B32B 23/04 (2006.01)
B32B 23/20 (2006.01)
C12P 7/625 (2012.01)
C12P 19/04 (2006.01)
C12P 39/00 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
B32B 23/08 (2006.01)
A43B 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2019** **E 19382224 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2024** **EP 3715110**

54 Título: **Material alternativo al cuero**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
01.10.2024

73 Titular/es:
NEXT-GEN LEATHER, S.L. (100.0%)
Feijóo, 18, 1º iz
28010 Madrid, ES

72 Inventor/es:
GARCÍA MARTÍNEZ, CONCEPCIÓN

74 Agente/Representante:
ARIAS SANZ, Juan

ES 2 980 503 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

Material alternativo al cuero

Campo técnico de la invención

- 5 La presente invención puede englobarse dentro del campo del cuero e industrias relacionadas. Más particularmente, se refiere a un material sostenible que puede usarse como sustituto del cuero, al método de preparación para preparar dicho material, a un calzado o cualquier otro artículo que comprenda el mismo y al uso del mismo como componente estructural en industrias asociadas con el cuero, tales como los sectores textil, de ropa, confección, calzado, muebles y transporte.

Antecedentes de la invención

- 10 El cuero, en su definición más tradicional, es el material que resulta del curtido de pieles o pellejos de animales. El procedimiento de fabricación del cuero puede dividirse en tres subprocesos fundamentales, concretamente, ribera (preparación de pieles o pellejos), curtido (en la curtiduría) y acabado (en zona posterior al curtido). Más específicamente, el procedimiento implica una serie de operaciones mecánicas y químicas que pueden sistematizarse de la siguiente manera: remojo, pelambre y calero, descarnado y dividido, desencalado y purgado,
- 15 piquelado, curtido, neutralización, recurtido, teñido, engrasado, secado, molienda y, por último, acabado. Los problemas medioambientales asociados con estas operaciones incluyen aguas residuales, emisiones al aire, desechos sólidos y materiales peligrosos. Además, criar y sacrificar millones de animales cuyas pieles alimentan a la industria es ineficiente, cruel y conlleva un enorme coste medioambiental. Hoy en día, tanto la sostenibilidad como el bienestar animal se han convertido en cuestiones cada vez más importantes para la sociedad.
- 20 Teniendo en cuenta estas preocupaciones, los sustitutos sintéticos del cuero han ganado interés a lo largo de los últimos años. El cuero sintético, producido por primera vez a principios del siglo XX, no se hizo popular hasta la década de 1960, cuando se mejoró el procedimiento de fabricación, y desde entonces ha ido reemplazando gradualmente al cuero genuino en muchos campos. El cuero sintético (también conocido comúnmente como cuero simulado, artificial o de imitación) no se elabora a partir de piel o pellejo de animal como el cuero genuino, sino a
- 25 partir de fibras naturales y/o sintéticas, recubiertas con un polímero plástico o similar. Aunque se usan varios materiales, la mayoría de los cueros sintéticos consisten en una base de poliéster tricotado con un recubrimiento de poliuretano (PU) y polícloruro de vinilo (PVC). El procesamiento de estos productos a base de plástico todavía está lejos de ser respetuoso con el medio ambiente.
- 30 Por tanto, las tendencias actuales avanzan hacia el uso de materiales que no son a base de petróleo. Ya se ha producido cuero sintético a partir de fuentes vegetales tales como manzanas (The Apple Girl), piñas (Ananas Anam), uvas (VEGEA), setas (Grado Zero Espace), soja (XXLab), papel (Paper No. 9), maíz (Coronet), corcho (Pelcor) y té (Universidad de Iowa).
- 35 La celulosa es el material más abundante del mundo. Es un polímero que se encuentra de manera natural en las plantas, pero que también puede obtenerse a partir de hongos, algas y bacterias a través de procedimientos biosintéticos. La mayor parte de la celulosa usada en la industria es de origen vegetal; sin embargo, en los últimos veinte años la celulosa de origen bacteriano ha ganado importancia debido a sus excelentes propiedades físicas en comparación con la obtenida de manera natural por las plantas, lo que la hace atractiva para aplicaciones específicas. La celulosa bacteriana (BC) tiene una amplia variedad de aplicaciones en la industria papelera, textil, alimentaria, de explosivos y de azúcar fermentable, entre otras, además de aplicaciones específicas en medicina y
- 40 biotecnología, así como en la fabricación de membranas usadas como agentes de separación.
- 45 La BC es un biopolímero extracelular producido por diferentes bacterias a través de un proceso de fermentación, bacterias, especialmente las pertenecientes al género *Komagataeibacter* (conocido anteriormente como *Acetobacter* y posteriormente renombrado como *Gluconoacetobacter*). En condiciones de cultivo estático, la BC se produce como una película gelatinosa cuya disposición 3D son nanofibrillas de celulosa pura con una estructura formada por poros interconectados. Una de las características más importantes de la BC es su pureza, que la distingue de la celulosa vegetal asociada habitualmente con la hemicelulosa y la lignina. Otra característica es su alto grado de cristalinidad (mayor del 60%) que, junto con su arquitectura nanofibrilar 3D, la hace altamente resistente a la tracción. Además, tiene un alto grado de polimerización, alta capacidad de retención de agua y una vez purificada, la BC es no tóxica, no alergénica, biocompatible y biodegradable.
- 50 Diversos estudios demuestran que este material tiene características para usarse en la industria del cuero como alternativa al cuero natural y sintético. Los resultados obtenidos permiten validar su uso como material para calzado y accesorios relacionados y su posible producción industrial, demostrando que es posible producir materiales textiles a partir de bacterias.
- 55 Sin embargo, a pesar de estas excelentes propiedades, la naturaleza hidrófila y la capacidad de absorción de líquidos de la BC representan un inconveniente importante para la industria del cuero, que exige materiales resistentes al agua que permanezcan secos en condiciones de lluvia o derrames de líquidos y que no sean materiales que se humedezcan fácilmente, absorbiendo agua o líquidos, y se hinchen.

El documento US2018148890A1 da a conocer materiales de cuero sintético y métodos de fabricación y uso de los mismos, tal como en la preparación de zapatos. Los métodos de fabricación de los materiales de cuero sintético comprenden: sintetizar un fragmento de celulosa a partir de un microbio, formando de ese modo un fragmento de celulosa microbiana; secar parcialmente el fragmento de celulosa microbiana; tratar el fragmento de celulosa microbiana parcialmente seco con un agente de acondicionamiento (por ejemplo, PEG), formando de ese modo un fragmento de celulosa microbiana acondicionada; secar el fragmento de celulosa microbiana acondicionada; y tratar el fragmento seco de celulosa microbiana acondicionada con un agente hidrófobo, formando de ese modo el material de cuero sintético.

Por tanto, todavía existe la necesidad de nuevos sustitutos de cuero ecológico.

10 Breve descripción de la invención

La presente invención proporciona un material similar a una lámina basado en celulosa bacteriana (BC) que puede usarse como sustituto del cuero. El material propuesto es respetuoso con el medio ambiente y puede obtenerse ventajosamente mediante un procedimiento fácil y económico aplicable a escala industrial que evita el uso de animales y productos químicos altamente contaminantes. En particular, los inventores han descubierto que la unión de un plástico de base biológica y biodegradable a una capa de BC da como resultado un material en capas resistente al agua adecuado para la industria del cuero. Un bioplástico de este tipo confiere propiedades de impermeabilización a la BC sin interferir con sus buenas propiedades mecánicas. Adicionalmente, la capa de bioplástico también puede proporcionar el brillo característico de un acabado de charol.

En un aspecto, la presente invención se refiere a un calzado que comprende un material que comprende:

- 20 - una capa de celulosa bacteriana (BC); y
- una capa de un plástico de base biológica y biodegradable seleccionado del grupo que consiste en poliésteres o copolímeros de los mismos;

en el que ambas capas están unidas entre sí.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para preparar el calzado de la invención tal como se definió anteriormente, comprendiendo dicho método la preparación del material mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- proporcionar una capa de celulosa bacteriana (BC);
- proporcionar una capa de plástico de base biológica y biodegradable seleccionada del grupo que consiste en poliésteres o copolímeros de los mismos; y
- 30 - unir ambas capas.

Aspectos adicionales de la invención se refieren al uso del material de la invención como sustituto del cuero.

Estos aspectos y realizaciones preferidas de los mismos también se definen adicionalmente a continuación en el presente documento en la descripción detallada y en las reivindicaciones.

Breve descripción de las figuras

35 Para una mejor comprensión de la invención, sus objetos y ventajas, se adjunta a la memoria descriptiva las siguientes figuras en las que se representa lo siguiente:

La figura 1 es una imagen de una muestra de material según la presente invención sometido al ensayo de humectabilidad por gota sésil. La capa de bioplástico fue un polihidroxialcanoato de longitud de cadena media (mclPHA) con unidades de repetición de monómeros C8, C10 y C12. Tal como puede apreciarse, el material era altamente resistente al agua.

La figura 2 es una imagen de una muestra de material según la presente invención sometido al ensayo de humectabilidad por gota sésil. La capa de bioplástico fue poli(ácido láctico) (PLA). Tal como puede apreciarse, el material era altamente resistente al agua.

Descripción detallada de la invención

45 A menos que se defina de otro modo, todas las expresiones y los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto habitual en la técnica a la que pertenece esta divulgación.

Tal como se usa en el presente documento, el término "aproximadamente" significa una ligera variación del valor especificado, preferiblemente dentro del 10 por ciento del valor especificado. No obstante, el término "aproximadamente" puede significar una tolerancia superior de la variación dependiendo, por ejemplo, de la técnica

experimental usada. El experto en la técnica entiende dichas variaciones de un valor especificado y están dentro del contexto de la presente invención. Además, para proporcionar una descripción más concisa, algunas de las expresiones cuantitativas facilitadas en el presente documento no se califican con el término “aproximadamente”. Se entiende que, ya sea que el término “aproximadamente” se use de manera explícita o no, cada cantidad facilitada en el presente documento pretende referirse al valor real facilitado, y también pretende referirse a la aproximación a tal valor facilitado que se inferiría razonablemente basándose en la experiencia habitual en la técnica, incluyendo equivalentes y aproximaciones debido a las condiciones experimentales y/o de medición para tal valor facilitado.

Por “temperatura ambiente” o su abreviatura “ta” se entiende en el presente documento que las reacciones o procedimientos se realizan sin calentamiento ni enfriamiento. Generalmente, por temperatura ambiente puede entenderse una temperatura de entre aproximadamente 15 °C y aproximadamente 30 °C, o más particularmente entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 25 °C.

En este caso, “similar a una lámina” se refiere a una forma cuyo tamaño promedio en dos direcciones espaciales es mucho mayor que el tamaño de la tercera dirección espacial que es ortogonal a las otras direcciones espaciales. Dicho de otro modo, el término “similar a una lámina” se refiere a todas las formas de espacio cuyo grosor es considerablemente menor que su longitud y anchura.

Biomaterial o material de base biológica (por ejemplo, bioplástico o plástico de base biológica) se refiere a un material cuyo constituyente principal consiste en una sustancia o sustancias derivadas originalmente de organismos vivos (por ejemplo, plantas, microbios) o componentes de ellos (por ejemplo, enzimas), o compuestos bioquímicos (es decir, sustancias químicas que se encuentran de manera natural en los organismos vivos, tales como sacarosa, glucosa, almidón o poliésteres naturales). Por ejemplo, la celulosa puede obtenerse tanto de plantas como de hongos, algas y bacterias a través de procedimientos de biosíntesis; el almidón puede procesarse para producir ácido láctico y posteriormente poli(ácido láctico) (PLA); los polihidroxialcanoatos (PHA) son poliésteres producidos en la naturaleza por numerosos microorganismos, incluyendo a través de la fermentación bacteriana de azúcares o lípidos.

El material biodegradable (por ejemplo, plástico biodegradable) se refiere a un material que se degrada bajo la acción biológica (principalmente microbiana). Algunos materiales biodegradables son compostables (pero no todos), lo que significa que se degradan en condiciones aerobias, normalmente en un plazo de tiempo de aproximadamente 6-12 semanas. El compostaje de productos industriales habitualmente tiene lugar en plantas de compostaje industriales, donde se dan condiciones controladas (por ejemplo, temperatura, humedad, aireación). Los microbios, como las bacterias o los hongos y sus enzimas, pueden “digerir” la estructura de cadena de los polímeros compostables como fuente de nutrición. Los productos finales resultantes son agua, dióxido de carbono CO₂ y un poco de biomasa. Por ejemplo, los biopolímeros de celulosa, PHA y PLA son de base biológica, biodegradables y pueden considerarse compostables.

Para los fines de la presente invención, los materiales compostables cumplen preferiblemente requisitos específicos de compostabilidad según al menos un sistema de normalización aceptado tal como las normas ASTM 6400, ASTM 6868, ISO 17088, ISO 18606, EN 13432, EN 14995 o al menos un sistema de certificación aceptado tal como los certificados para plásticos compostables emitidos por DIN Certco, Vincotte, el Biodegradable Products Institute (BPI, EE. UU.), la Japan BioPlastics Association (JBPA, Japón), así como otras organizaciones menos usadas. Más particularmente, tales sistemas de normalización y certificación corresponden a la última versión en vigor en la fecha de prioridad de la presente solicitud de patente.

El material de la invención es un material similar a una lámina adecuado como sustituto del cuero. La lámina similar al cuero propuesta en el presente documento comprende al menos las siguientes capas:

- celulosa bacteriana (BC);
- bioplástico seleccionado de poliésteres [por ejemplo, polihidroxialcanoato (PHA), poli(ácido láctico) (PLA)] o un copolímero de los mismos;

en el que ambas capas están unidas entre sí por ejemplo por medio de una capa intermedia o a través de cualquier modificación química o mecánica de dichas capas.

Preferiblemente, las sustancias que constituyen el material similar al cuero de la invención son de base biológica o biodegradables. Más preferiblemente, las sustancias que constituyen el material similar al cuero de la invención son de base biológica y biodegradables. Incluso más preferiblemente, las sustancias que constituyen el material similar al cuero de la invención son de base biológica y compostables.

La celulosa producida por bacterias ha ganado popularidad desde su descubrimiento en 1886 debido a sus propiedades especiales, tales como alta pureza, una estructura de red ultrafina y altamente cristalina, una resistencia mecánica superior, biodegradabilidad, biocompatibilidad, gran capacidad de retención de agua (WHC) y buena estabilidad química. La BC es más de 10 veces más fuerte que la celulosa de origen vegetal. Actualmente se usa para crear materiales para ingeniería de tejidos, medicina, defensa, electrónica, acústica y materiales textiles.

La BC puede producirse de diferentes formas según las diferentes condiciones de fermentación. Pueden utilizarse muchos azúcares y alcoholes de azúcar como fuente de carbono, la fuente de fermentación más importante, para la producción de BC. Se han desarrollado varios estudios para producir BC a escala industrial, con procedimiento continuo o semicontinuo, materias primas de bajo coste y pequeña producción de subproductos.

- 5 En la presente invención, puede obtenerse BC según cualquier procedimiento conocido en el estado de la técnica tal como los descritos, por ejemplo, en o en las referencias citadas en ellos: Florea, M., Hagemann, H., Santosa, G., Abbott, J., Micklem, C.N., Spencer-Milnes, X., *et al.* (2016) Engineering control of bacterial cellulose production using a genetic toolkit and a new cellulose-producing strain. *Proc Natl Acad Sci USA* 113, E3431-E3440. Islam, M.U., Ullah, M.W., Khan, S., Shah, N., y Park, J.K. (2017) Strategies for cost-effective and enhanced production of bacterial cellulose. *Int J Biol Macromol* 102: 1166-1173. Kubiak, K., Kurzawa, M., Jezdrzejczak-Krzepkowska, M., Ludwicka, K., Krawczyk, M., Migdalski, A., *et al.* (2014) Complete genome sequence of *Gluconacetobacter xylinus* E25 strain-valuable and effective producer of bacterial nanocellulose. *J Biotechnol* 20: 18-19. Lee, K.Y., Buldum, G., Mantalaris, A., y Bismarck, A. (2014) More than meets the eye in bacterial cellulose: biosynthesis, bioprocessing, and applications in advanced fiber composites. *Macromol Biosci* 14: 10-32. Andréa Fernanda De Santana Costa, Maria Alice Vasconcelos Rocha, y Leonie Asfora Sarubbo. (2017) Review - Bacterial Cellulose: An Ecofriendly Biotextile. *International Journal of Textile and Fashion Technology (IJTFT)* 7: 11-26. Campano, C., Balea, A., Blanco, A. *et al.* (2016) Enhancement of the fermentation process and properties of bacterial cellulose: a review. *Cellulose* 23: 57-91. Costa, A., Almeida, F., Vinhas, G. M., & Sarubbo, L. A. (2017). Production of Bacterial Cellulose by *Gluconacetobacter hansenii* Using Corn Steep Liquor As Nutrient Sources. *Frontiers in microbiology* 8: 2027. Faezah Esa, Masrinda Tasirin, Norliza Abd Rahman (2014) Overview of Bacterial Cellulose Production and Application. *Agriculture and Agricultural Science Procedia* 2: 113-119. Moniri, M., Boroumand Moghaddam, A., Azizi, S., Abdul Rahim, R., Bin Ariff, A., Zuhainis Saad, W., Navaderi, M., Mohamad, R. (2017). Production and Status of Bacterial Cellulose in Biomedical Engineering. *Nanomaterials*, 7(9): 257. Picheth GF, Pirich CL, Sierakowski MR, Woehl MA, Sakakibara CN, de Souza CF, Martin AA, da Silva R, de Freitas RA. (2017) Bacterial cellulose in biomedical applications: A review. *Int J Biol Macromol*. 104: 97-106. Kaiyan Qiu & Anil N. Netravali (2014) A Review of Fabrication and Applications of Bacterial Cellulose Based Nanocomposites, *Polymer Reviews*, 54:4, 598-626. Reiniati I, Hrymak AN, Margaritis A. (2017) Recent developments in the production and applications of bacterial cellulose fibers and nanocrystals. *Crit Rev Biotechnol*. 37(4):510-524.

- 30 En una realización particular de la invención, el método para producir BC comprende (i) cultivar en un medio de cultivo una o más cepas bacterianas que pueden acumular BC y (ii) recuperar la BC producida del medio de cultivo.

- 35 La BC puede producirse, por ejemplo, por bacterias de los géneros *Komagataeibacter* (anteriormente conocido como *Acetobacter* y posteriormente renombrado como *Gluconoacetobacter*), *Agrobacterium*, *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Enterobacter*, *Sarcina*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Salmonella*, *Alcaligenes* y *Myxedema*. En una realización más particular, la BC se obtiene por bacterias del género *Komagataeibacter* tal como *Komagataeibacter xylinus*, *Komagataeibacter hansenii*, *Komagataeibacter kombuchae*, *Komagataeibacter intermedius*. Incluso más particularmente, el microorganismo que produce BC es una cepa bacteriana de *Komagataeibacter xylinus*. Cepas importantes útiles *K. xylinus* para la producción de BC incluyen, pero sin limitarse a, K3, BPR 2001, KU1, FC01, ATCC 53524 y MTCC 2623.

- 40 En una realización preferida, la BC se obtiene a partir de un cultivo simbiótico de bacterias y levaduras (SCOBY) que comprende al menos un tipo de bacterias que producen BC y al menos un tipo de levadura. Las bacterias adecuadas para el SCOBY incluyen, pero sin limitarse a, las mencionadas en los párrafos anteriores. Más preferiblemente, el cultivo simbiótico comprende al menos una cepa bacteriana del género *Komagataeibacter*, preferiblemente de la especie *Komagataeibacter xylinus*. Las levaduras adecuadas para el SCOBY incluyen, pero sin limitarse a, *Zygosaccharomyces rouxii* y *Candida sp.* Incluso más preferiblemente, el cultivo simbiótico comprende al menos una cepa bacteriana del género *Komagataeibacter*, preferiblemente de la especie *Komagataeibacter xylinus*, y las levaduras *Zygosaccharomyces rouxii* y *Candida sp.*

Se conocen bien en la técnica medios de cultivo adecuados para la producción de BC. Normalmente, dichos medios de cultivo comprenden fuentes de carbono, tales como, por ejemplo, glucosa, sacarosa, fructosa, glicerina, manitol o arabitol y fuentes de nitrógeno adecuadas tales como, por ejemplo, extracto de levadura y peptona.

- 50 En una realización particular, el SCOBY puede cultivarse en un medio que comprende infusión de té como té negro o verde como fuente de nitrógeno y un azúcar (por ejemplo, sacarosa) como fuente de carbono. En una realización más particular, el procedimiento para producir BC puede ser el siguiente: se prepara una infusión de té negro o verde colocando hojas de té en agua hirviendo (por ejemplo, de aproximadamente 2 g a aproximadamente 6 g de hojas de té por litro de agua). Después de aproximadamente 10-20 minutos, se retiran las hojas de té y se añade la fuente de carbono (por ejemplo, 70 - 90 g/l de sacarosa). Cuando la temperatura disminuye (por ejemplo, por debajo de aproximadamente 30 °C), la mezcla se vierte en una cubeta, tal como una de aproximadamente 0,09 m² (es decir, 1 pie cuadrado) de área que es la pieza convencional usada en la industria del calzado. Entonces se añade el SCOBY en suspensión (por ejemplo, el 5 % - 15 % v/v) y las cubetas se cubren con un filtro tal como papel de filtro. La fermentación normalmente tiene lugar en aproximadamente 10 - 20 días a una temperatura de aproximadamente 25 °C - 35 °C. Luego se toman las láminas de BC y se lavan con agua o agua con jabón. Preferiblemente, se llevan a cabo varios lavados, después de los cuales las láminas de BC pueden purificarse mediante procedimientos

conocidos: por ejemplo, las láminas pueden sumergirse en una disolución de hidróxido de potasio al 2 % durante aproximadamente 60 - 120 minutos aproximadamente a temperatura ambiente con agitación oscilante para la eliminación de impurezas y restos celulares, seguido por un tratamiento de neutralización con ácido (por ejemplo, ácido acético) durante aproximadamente de 15 a 45 minutos aproximadamente a temperatura ambiente.

5 Posteriormente, las láminas de BC pueden secarse verticalmente durante aproximadamente 24 horas a aproximadamente 35 °C.

En lugar de cubetas pequeñas (por ejemplo, de 30 x 30 cm que corresponde aproximadamente a 1 pie cuadrado), es posible usar recipientes más grandes para obtener láminas de BC de gran formato que posteriormente pueden dividirse en láminas individuales del tamaño deseado.

10 Normalmente, el grosor promedio de la capa de BC oscila entre aproximadamente 0,2 mm y aproximadamente 1,2 mm (por ejemplo aproximadamente 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,1 mm). En una realización particular, la capa de BC tiene un grosor promedio de aproximadamente 0,6 mm.

La capa/lámina de celulosa bacteriana puede teñirse opcionalmente. En la industria del cuero se dispone de una amplia variedad de tintes comerciales y pueden aplicarse en la presente invención incluyendo, por ejemplo, tintes azoicos y tintes naturales. Se da preferencia a los tintes ecológicos y no tóxicos que pueden usarse para proporcionar una variedad completa de colores. En una realización preferida, se da color a la BC con un tinte natural tal como, por ejemplo, urucum, carmín de cochinilla, cúrcuma, azafrán y remolacha. El tinte puede añadirse, por ejemplo, al baño de fermentación durante la fermentación de manera que el color se incorpore satisfactoriamente en la capa BC. Alternativamente, el tinte puede añadirse a una capa de BC formada previamente.

20 El material de la invención también comprende al menos una capa de plástico de base biológica y biodegradable (denominada en ocasiones en el presente documento simplemente bioplástico). El bioplástico confiere características de impermeabilización (hidrófobas) a la lámina de BC y permite obtener un aspecto brillante.

Los bioplásticos contemplados para la presente invención son poliésteres, así como copolímeros de los mismos. Los ejemplos de poliésteres incluyen, pero sin limitarse a, polihidroxialcanoatos (PHA) y poli(ácido láctico) (PLA). Preferiblemente, la capa (o capas) de bioplástico es transparente, delgada y puede cortarse con el mismo tamaño que la capa de BC.

En una realización particular, el grosor promedio de la al menos una capa de bioplástico oscila entre aproximadamente 10 µm y aproximadamente 60 µm tal como aproximadamente 15 µm, 20 µm, 25 µm, 30 µm, 35 µm, 40 µm, 45 µm, 50 µm o 55 µm. En una realización más particular, la capa de bioplástico es de aproximadamente 15 µm a aproximadamente 25 µm, e incluso más particularmente de 20 µm.

El PHA (polihidroxialcanoato) es el término general para una variedad de polímeros biodegradables diversos que consisten en poliésteres de ácidos (R)-3-hidroxialcanoicos. Estos polímeros son interesantes debido a una amplia variedad de aplicaciones y al hecho de que son completamente biodegradables. Algunas bacterias pueden acumular estos polímeros intracelularmente como materiales de almacenamiento de carbono. Se ha demostrado que la acumulación de PHA se produce en las bacterias en respuesta a una variedad de factores de estrés ambiental, tal como la limitación de nutrientes inorgánicos. Los sustratos que se suministran a las bacterias para acumular PHA se dividen en dos grupos 1) sustratos relacionados con PHA, es decir, ácidos alcanoicos (ácidos grasos) que se asemejan a los monómeros que constituyen el PHA (ácidos (R)-3-hidroxialcanoicos) y 2) sustratos no relacionados con PHA, que son sustratos que no se parecen a los monómeros que constituyen el PHA, por ejemplo, glucosa.

40 En una realización particular de la invención, el método para producir PHA comprende (i) cultivar en un medio de cultivo una o más cepas bacterianas que pueden acumular PHA y que se seleccionan preferiblemente de una cepa de *Alcaligenes* (por ejemplo, una cepa de *Alcaligenes eutrophus* o *Alcaligenes latus*) o *Pseudomonas* (por ejemplo, una cepa de *Pseudomonas oleovorans* o *Pseudomonas putida*) y (ii) recuperar el PHA producido del medio de cultivo.

En una realización particular, el PHA se obtiene tal como se da a conocer en el documento WO 2009124918. Más particularmente, el método para producir PHA comprende (i) cultivar en un medio de cultivo que comprende ácido tereftálico y/o una sal del mismo y/o un éster del mismo, una o más cepas bacterianas que pueden acumular PHA a partir de ácido tereftálico o una sal o éster del mismo y que se seleccionan de la cepa de *Pseudomonas putida* GO16 que tiene el número de registro NCIMB 41538, la cepa de *Pseudomonas putida* GO19 que tiene el número de registro NCIMB 41537 y la cepa de *Pseudomonas frederiksbergensis* GO23 que tiene el número de registro NCIMB 41539; y (ii) recuperar el PHA producido del medio de cultivo.

Los PHA se clasifican generalmente como PHA de cadena corta (scIPHA), PHA de cadena media (mcIPHA) o PHA de cadena larga (lcIPHA), dependiendo del número de átomos de carbono de los monómeros que los constituyen. ScIPHA comprende monómeros de C3 - C5, mcIPHA comprende monómeros de C6 - C14 y lcIPHA comprende monómeros de más de 14 carbonos (>C14). Para los fines de la presente invención, el PHA recuperado del medio de cultivo comprende ventajosamente mcIPHA, es decir, está compuesto por unidades de repetición derivadas de monómeros del ácido 3-hidroxialcanoico que contienen de 6 átomos de carbono (C6) a 14 átomos de carbono (C14). Más particularmente, el PHA comprende unidades de repetición de monómeros C6, C8, C10, C12 y C14 o unidades

de repetición de C8, C10 y C12. Incluso más particularmente, el PHA comprende al menos el 80 %, preferiblemente al menos el 85 %, más preferiblemente al menos el 90 %, lo más preferiblemente al menos el 95 % de PHA de longitud de cadena media (mcl). Preferiblemente, al menos el 80 %, más preferiblemente el 85 %, incluso más preferiblemente al menos el 90 %, lo más preferiblemente al menos el 95 % del mclPHA comprende unidades de repetición de monómeros C8, C10 y C12. Más preferiblemente, el mclPHA comprende unidades de repetición en una cantidad respectiva en peso de mclPHA del 15 % - 25 % de C8, el 40 % - 50 % de C10 y el 30 % - 40 % de C12, preferiblemente tal como se determina usando un cromatógrafo de gases (GC) Agilent serie 6890N equipado con una columna BP-21 de 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m (J & W Scientific), y más preferiblemente tal como se confirma usando un GC Agilent 6890N equipado con un espectrofotómetro de masas inerte serie 5973, usando una columna HP-1 de 12 m x 0,2 mm x 0,33 μ m (Hewlett-Packard). En una realización preferida, la cantidad de C8, C10 y C12 asciende al 100 %. Los mclPHA, y particularmente los mclPHA que comprenden monómeros seleccionados de los monómeros C8, C10 y C12, son elastómeros y tienen propiedades más deseables.

El PLA (poli(ácido láctico)) normalmente se obtiene a partir de los azúcares del almidón de maíz, la mandioca o la caña de azúcar. Es biodegradable, neutro en carbono y comestible. Para transformar el maíz en plástico, los granos de maíz se sumergen en dióxido de azufre y agua caliente, donde sus componentes se descomponen en almidón, proteínas y fibra. Luego se muelen los granos y se separa el aceite de maíz del almidón. El almidón está compuesto por largas cadenas de moléculas de carbono, similares a las cadenas de carbono del plástico procedente de combustibles fósiles. Algunos ácidos cítricos se mezclan para formar un polímero de cadena larga (una molécula grande que consiste en unidades de repetición más pequeñas) que es el elemento estructural del plástico. El PLA puede tener el mismo aspecto y comportamiento que el polietileno (usado en películas, envases y botellas de plástico), el poliestireno (Styrofoam y cubiertos de plástico) o el polipropileno (envases, piezas de automóviles, materiales textiles). NatureWorks, con sede en Minnesota, es una de las mayores empresas que produce PLA con la marca comercial Ingeo. En una realización preferida, el PLA tiene de aproximadamente 15 μ m a aproximadamente 25 μ m. Más particularmente, el PLA tiene un grosor de aproximadamente 20 μ m y puede tener una densidad de aproximadamente 1,24 g³, es de base biológica, biodegradable y compostable, con alta transparencia y brillo, y alta resistencia mecánica. En una realización preferida, el PLA está certificado como producto de base biológica de 4 estrellas de Vincotte y es 100 % compostable según la norma EN13432 de DinCertco.

Las capas de BC y bioplástico se unen/fijan mediante cualquier medio que permita mantener ambas capas unidas y resista su separación. En una realización, las capas de BC y bioplástico se unen por medio de una capa de adhesivo. Esto puede llevarse a cabo aplicando un adhesivo sobre la capa de BC (o BC teñido, si se ha usado un tinte para dar color), sobre la capa de plástico o sobre ambas. El adhesivo se aplica preferiblemente sobre toda la superficie de la capa BC (o BC teñida), sobre toda la superficie de la capa de plástico o sobre todas las superficies de ambas capas que van a unirse. El adhesivo puede aplicarse, por ejemplo, mediante pistola de pulverización, brocha o rodillo de pintura. El material en capas resultante puede someterse a presión durante un tiempo suficiente (por ejemplo, al menos 2, 4, 6 u 8 h) para mejorar la calidad de la unión. La presión puede aplicarse por medios mecánicos, tal como mediante una prensa.

Los materiales útiles para la capa de adhesivo en la presente invención pueden ser adhesivos usados comúnmente en la industria del cuero y se seleccionan preferiblemente de adhesivos a base de agua y adhesivos a base de biopolímeros. Los adhesivos a base de agua incluyen dispersiones acuosas de homopolímeros y copolímeros de diversas composiciones poliméricas tales como poliuretanos, policloroprenos, látex, etc. En una realización particular, el adhesivo es un adhesivo de poliuretano o policloropreno.

Alternativamente, las capas de BC y bioplástico pueden unirse modificando química o mecánicamente cualquiera o ambas de dichas capas. Por ejemplo, las capas de BC y bioplástico pueden unirse modificando cualquiera o ambas de dichas capas usando adsorción física (recubrimiento de superficies de biomateriales con proteínas adhesivas celulares como fibronectina, vitronectina, colágeno o laminina, o matriz extracelular que se asemeja a moléculas tales como quitosano y gelatina), tratamiento químico (por ejemplo, un método de modificación química usado comúnmente es la hidrólisis alcalina de superficies de poliéster alifático), modificación mediante tratamiento con plasma con un gas a baja presión o técnicas fotoquímicas que usan protones de alta energía para iniciar reacciones químicas.

La evaluación de la calidad en la producción del sustituto del cuero de la invención puede realizarse a través de validaciones físicas según normas aceptadas (EN, ISO, etc.) tal como la determinación del grosor (mm) según la norma ISO 2589:2003 y la determinación de la resistencia a la tracción a (N/mm²) y el porcentaje de extensión según la norma ISO 3376:2012.

Además, las muestras de material pueden someterse al ensayo de humectabilidad por gota sésil o ensayos similares para comprobar la capacidad de resistencia a los líquidos.

La facilidad del método de fabricación, los componentes no tóxicos y biodegradables usados y su disponibilidad a escala industrial permiten que esta tecnología se implemente en la industria del cuero a gran escala. El material de la invención encuentra aplicación práctica como sustituto del cuero en una variedad de áreas tales como los sectores textil, de ropa, confección, calzado, muebles y transporte. La invención también se refiere a calzado, que comprenden el material sustituto del cuero tal como se propone en el presente documento.

Los siguientes ejemplos son meramente ilustrativos de determinadas realizaciones de la invención y no pueden considerarse restrictivos de la misma en modo alguno.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Preparación de sustituto del cuero con PHA

- 5 Se obtuvo una capa de celulosa bacteriana a partir de un cultivo simbiótico de bacterias y levaduras (SCOBY) que se compone de bacterias *Komagataeibacter xylinus* y dos levaduras: *Zygosaccharomyces rouxii* y *Candida sp.* Se preparó una infusión de té verde colocando 8 g de hojas de té en 2 litros de agua hirviendo. Después de aproximadamente 15 minutos, se retiraron las hojas de té y se añadieron 80 g/l de sacarosa como fuente de carbono. Una vez que la temperatura estuvo por debajo de 30 °C, la mezcla se vertió en una cubeta de 0,09 m² (es decir, 1 pie cuadrado).
- 10 Luego se añadió el SCOBY en suspensión (10 % v/v) y se cubrieron las cubetas con un papel de filtro. La fermentación tuvo lugar en 15 días a una temperatura de 30 +/- 3 °C. Entonces se tomaron las láminas de BC y se lavaron con agua con jabón varias veces durante 12 h. Las láminas de BC se sumergieron en una disolución de hidróxido de potasio al 2 % durante aproximadamente 90 min a 25 °C con agitación oscilante para la eliminación de impurezas y restos celulares, seguido por un tratamiento de neutralización con ácido acético (pH 3,0).
- 15 durante 30 minutos a 25 °C. Posteriormente, las láminas de BC se secaron verticalmente durante 24 horas a 35 °C.

Se unió una capa de mclPHA que comprendía monómeros C8, C10 y C12 a la capa de BC por medio de adhesivo, mediante aplicación de presión durante al menos 6 horas.

El material resultante era adecuado como sustituto del cuero para la industria del calzado.

Ejemplo 2 - Preparación de sustituto del cuero con PLA

- 20 Se obtuvo celulosa bacteriana tal como se da a conocer en el ejemplo 1 pero usando una capa de PLA. Las capas se unieron tal como se da a conocer en el ejemplo 1.

El material resultante era adecuado como sustituto del cuero para la industria del calzado.

REIVINDICACIONES

1. Calzado que comprende un material que comprende:
 - una capa de celulosa bacteriana (BC); y
 - una capa de un plástico de base biológica y biodegradable seleccionado del grupo que consiste en poliésteres o copolímeros de los mismos;en el que ambas capas están unidas entre sí.
2. Calzado según la reivindicación 1, en el que la capa de BC se obtiene a partir de un cultivo simbiótico de bacterias y levaduras (SCOBY) que comprende al menos un tipo de bacterias que producen BC y al menos un tipo de levadura.
3. Calzado según la reivindicación 2, en el que el SCOBY comprende al menos una cepa bacteriana de *Komagataeibacter xylinus* y las levaduras *Zygosaccharomyces rouxii* y *Candida sp.*
4. Calzado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el plástico de base biológica y biodegradable es compostable.
5. Calzado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el plástico de base biológica y biodegradable se selecciona del grupo que consiste en polihidroxialcanoato (PHA) y poli(ácido láctico) (PLA) o un copolímero de los mismos.
6. Calzado según la reivindicación 5, en el que el polihidroxialcanoato (PHA) es un polihidroxialcanoato de longitud de cadena media (mclPHA) con unidades de repetición de monómeros C8, C10 y C12.
7. Calzado según la reivindicación 5, en el que el PLA tiene un grosor de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 60 µm, y preferiblemente es transparente y brillante.
8. Calzado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de BC y la capa de plástico de base biológica y biodegradable están unidas entre sí por medio de una capa intermedia tal como una capa de adhesivo a base de policloropreno o poliuretano.
9. Método para preparar el calzado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dicho método la preparación del material mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:
 - proporcionar una capa de celulosa bacteriana (BC);
 - proporcionar una capa de plástico de base biológica y biodegradable seleccionada del grupo que consiste en poliésteres o copolímeros de los mismos; y
 - unir ambas capas.
10. Método según la reivindicación 9, en el que la capa de BC se obtiene mediante un procedimiento que comprende: (i) cultivar en un medio de cultivo un cultivo simbiótico de bacterias y levaduras (SCOBY) que comprende al menos una cepa bacteriana de *Komagataeibacter xylinus* y las levaduras *Zygosaccharomyces rouxii* y *Candida sp* y (ii) recuperar la BC producida del medio de cultivo.
11. Uso como sustituto del cuero de un material que comprende:
 - una capa de celulosa bacteriana (BC); y
 - una capa de un plástico de base biológica y biodegradable seleccionado del grupo que consiste en poliésteres o copolímeros de los mismos;en el que ambas capas están unidas entre sí.
12. Uso según la reivindicación 11, en el que la capa de BC se obtiene a partir de un cultivo simbiótico de bacterias y levaduras (SCOBY) que comprende al menos un tipo de bacterias que producen BC y al menos un tipo de levadura.
13. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, en el que el plástico de base biológica y biodegradable es compostable.
14. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que: el plástico de base biológica y biodegradable se selecciona del grupo que consiste en polihidroxialcanoato (PHA) y poli(ácido láctico) (PLA) o un copolímero de los mismos.

15. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que la capa de BC y la capa de plástico de base biológica y biodegradable están unidas entre sí por medio de una capa intermedia tal como una capa de adhesivo a base de policloropreno o poliuretano.

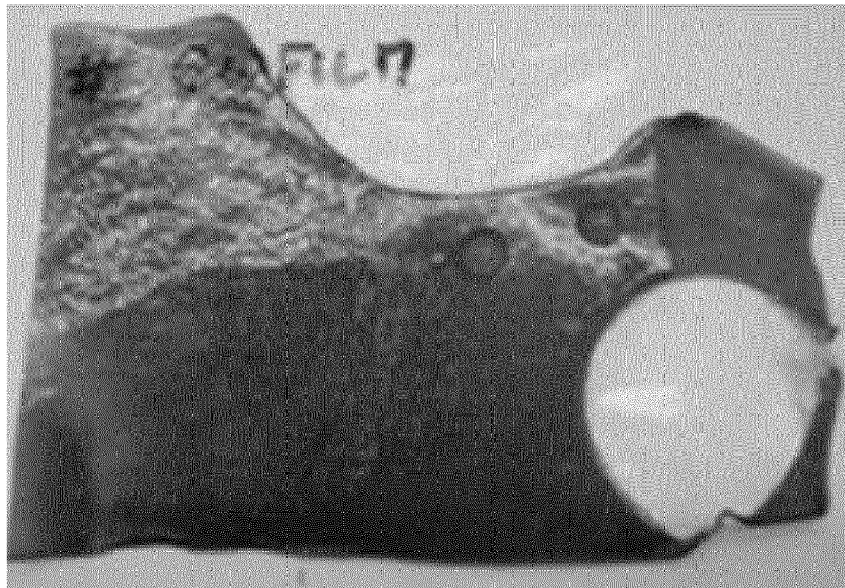


Fig. 1

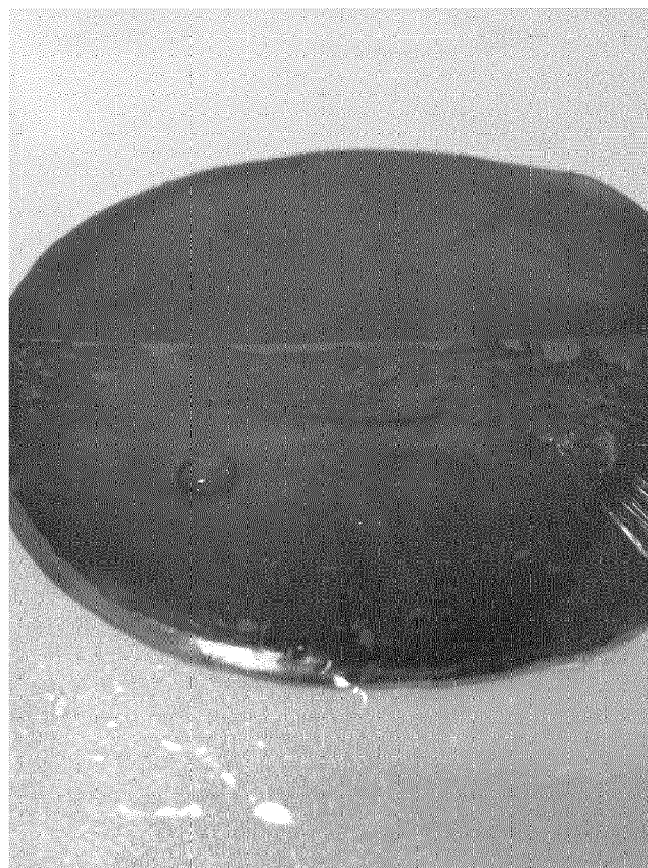


Fig. 2