



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102007901580490
Data Deposito	06/12/2007
Data Pubblicazione	06/06/2009

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	B		

Titolo

COMPOSIZIONI TERMOPLASTICHE CONTENENTI PIGMENTO SCURO PER CALZATURE
PRIVE DI EFFETTI DI SEGNAZIONE.

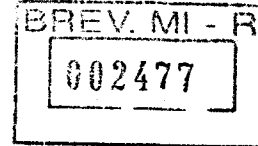


Descrizione di una domanda di brevetto d'invenzione
avente per titolo:

"COMPOSIZIONI TERMOPLASTICHE CONTENENTI PIGMENTO
SCURO PER CALZATURE PRIVE DI EFFETTI DI SEGNAURA"

5 A nome: DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. - 2040 Dow
Center-Midland, Michigan 48674 - USA

..*.*.*.*.*.*



Z3673/RS/gf

Campo dell'invenzione

L'invenzione riguarda calzature prodotte
10 partendo da una composizione elastomerica
termoplastica contenente pigmento scuro, priva
degli effetti di segnatura prodotti dall'attrito
dovuto all'uso.

Stato della tecnica dell'invenzione

15 Le composizioni elastomeriche termoplastiche
(TPE) sono a base di materiali, che si comportano
come gomme elastomeriche a temperatura ambiente ma
che, quando riscaldati, possono essere lavorati
come la plastica.

20 Questi materiali hanno un aspetto e una
consistenza al tatto comparabili alla gomma
vulcanizzata, anche se la loro tecnologia,
lavorabilità e riciclabilità sono tipiche dei
prodotti termoplastici.

25 I TPE maggiormente usati nella produzione





delle soles delle scarpe sono i copolimeri a blocchi stirenici quali i copolimeri poli stirene-butadiene-stirene (SBS).

Le composizioni di TPE a base di SBS e/o poliuretano termoplastico (TPU) sono state usate nell'industria delle calzature per diversi anni; nell'industria sono note formulazioni comprendenti SBS, etilene-vinil acetato (EVA), oli, poliolefine, TPU, cariche, antiossidanti, pigmenti e altri ingredienti. Nella tecnica anteriore, sono stati descritti i miglioramenti di queste formulazioni, ad esempio l'"aspetto opaco" ottenuto dall'addizione di poliolefine metalloceniche (WO 01/25331).

I materiali termoplastici a base di componenti poliuretanicici per la formazione di prodotti espansi leggeri, in particolare per la formazione di soles per calzature, sono descritti in WO 2006/090221.

È noto che i TPE di colore scuro presentano effetti di segnatura indesiderati sulla superficie di contatto. In particolare, tale comportamento risulta indesiderato quando detti composti vengono usati per produrre soles di scarpe. Non è ancora stato possibile ottenere un composto TPE adatto per la produzione di soles di scarpe privo dell'effetto



di segnatura sulla superficie di contatto.

Riepilogo dell'invenzione

L'invenzione riguarda composizioni elastomeriche termoplastiche adatte per la
5 produzione di calzature con effetti di segnatura ridotti o assenti sulla superficie di contatto.

Tali composizioni comprendono:

(a) uno o più copolimeri a blocchi stirene-butadiene-stirene (SBS), e/o

10 (b) una o più poliolefine metalloceniche a base di etene (si usa più comunemente il termine etilene) e un comonomero di alfa olefina, e/o

(c) uno o più poliuretani termoplastici (TPU);

e

15 (d) una composizione di pigmento scuro priva di nerofumo:

(e) facoltativamente, polidimetilsilossano (PDMS);

(f) facoltativamente, uno o più ingredienti
20 selezionati tra oli diluenti, cariche, regolatori di durezza, miglioratori di scorrimento, miglioratori della resistenza alla rottura per flessioni, stabilizzanti, stabilizzanti UV, pigmenti, agenti espandenti, e agenti
25 antibloccanti.



Le composizioni di TPE descritte precedentemente possono essere usate in particolare per produrre componenti per calzature di colore scuro quali, ad esempio, soles e tacchi di scarpe.

5 Inoltre, le composizioni di TPE secondo la presente invenzione possono trovare altre applicazioni industriali nei campi in cui si usano le composizioni di TPE e si desiderano effetti di segnatura ridotti o assenti in presenza di attrito.

10 Descrizione dettagliata dell'invenzione

Le composizioni di TPE secondo la presente invenzione permettono la produzione di manufatti, in particolare soles di scarpe, che non presentano la segnatura della superficie di contatto causata
15 dall'attrito dovuto all'uso, tipicamente associata ai composti elastomerici termoplastici neri attuali.

Ogni componente (a), (b) e (c) delle composizioni di TPE può essere presente in dette
20 composizioni, in alternativa, da solo o combinato con almeno uno degli altri due nella percentuale in peso indicata successivamente. Il componente (d) costituisce una caratteristica specifica e
distintiva della presente invenzione ed è sempre
25 presente nelle composizioni di TPE della presente



invenzione. I componenti (e) e (f) sono facoltativamente presenti nelle composizioni di TPE. Secondo una forma di realizzazione preferita dell'invenzione, uno o più ingredienti elencati al punto (f) è/sono normalmente inclusi in queste composizioni di TPE.

I singoli componenti delle composizioni di TPE vengono descritti di seguito in maggiore dettaglio:

Componente (a):

questo componente è formato da uno o più copolimeri a blocchi stirene butadiene stirene (SBS) aventi due o più blocchi polimerici distinti, almeno uno dei quali è vetroso alla temperatura di servizio ma fluido a temperature maggiori, e almeno uno dei quali è elastomerico alla temperatura di servizio.

Nei copolimeri a blocchi stirene butadiene stirene usati secondo la presente invenzione, i monomeri di stirene (S) e butadiene (B) possono essere sostituiti, rispettivamente, da altri monomeri vinilaromatici e dienici 1,3-coniugati. Di conseguenza, in questa descrizione e nelle rivendicazioni, se non specificato altrimenti, le espressioni "copolimeri a blocchi butadiene-stirene-butadiene" o "copolimeri a blocchi SBS"



includono anche quei copolimeri a blocchi in cui i monomeri di stirene e di butadiene sono sostituiti dagli altri monomeri vinilaromatici e dienici 1,3-coniugati, che vengono definiti successivamente in
5 maggiore dettaglio.

I copolimeri a blocchi SBS possono assumere la forma di copolimeri SBS biblocco, triblocco e multiblocco lineari o la forma di copolimeri a blocchi SBS radiali.

10 Secondo l'invenzione, è possibile usare anche un insieme di copolimero a blocchi SBS lineare e di copolimero a blocchi SBS radiale.

I metodi per produrre questi copolimeri a blocchi SBS, utilizzabili secondo la presente
15 invenzione, sono noti nella tecnica. Si vedano per esempio i documenti US 3.251.905, US 3.231.635, US 3.598.887 e US 4.219.627.

Il/i blocco/i vetroso/i dei copolimeri a blocchi SBS è/sono formati da un monomero
20 vinilaromatico, per esempio stirene. Sebbene lo stirene sia il monomero preferito, è possibile usare anche altri monomeri vinilaromatici quali α -metilstirene, altri derivati stirenici in cui l'anello benzenico è sostituito da uno fino a tre
25 (C₁-C₄)alchili, preferibilmente un gruppo o gruppi



metile o etile, o vinilnaftalene facoltativamente
sostituito da uno o due gruppi metile o etile. Ogni
blocco polimerico vetroso di stirene contiene una
quantità totale di monomero stirenico pari ad
5 almeno l'80 per cento in moli, la parte rimanente,
se presente, essendo formata da un altro/i
monomero/i vinilaromatico/i, ad esempio α -
metilstirene.

Il/i blocco/i elastomerico/i dei copolimeri a
10 blocchi SBS usato/i come componente (a) delle
composizioni di TPE secondo la presente invenzione
è/sono costituito/i da 1,3-diene coniugato
polimerizzato, ad esempio butadiene. Sebbene il
1,3-butadiene sia il monomero preferito, possono
15 essere usati anche altri dieni coniugati con 5-6
atomi di carbonio, ad esempio isoprene, 1,3-
butadiene, 2,3-dimetil-1,3-butadiene e 2,4-
esadiene.

Questi dieni coniugati possono essere
20 polimerizzati in 1,2 o 1,4 ad un contenuto vinilico
compreso nell'intervallo tra il 5 e l'80%.

Ciascun blocco elastomerico del copolimero a
blocchi SBS contiene un monomero dienico coniugato
totale, ad esempio butadiene o isoprene, che è
25 maggiore del 50%, preferibilmente almeno il 70%, la



parte rimanente, se presente, essendo formata dagli altri monomeri copolimerizzabili quali i monomeri vinilaromatici.

I copolimeri a blocchi SBS utilizzati come
5 componente (a) secondo la presente invenzione possono anche essere parzialmente o totalmente idrogenati.

I copolimeri a blocchi SBS idrogenati preferiti, utilizzati come componente (a), sono
10 quelli in cui solo il blocco elastomerico è selettivamente idrogenato (normalmente più dell'80%, preferibilmente più del 99% sull'insaturazione totale).

Il rapporto tra il diene 1,3-coniugato,
15 preferibilmente butadiene, e il monomero vinilaromatico, preferibilmente stirene, nel copolimero a blocchi SBS varia da 90 a 10, preferibilmente da 80 a 20, ed è più preferibilmente 70:30 (mol).

20 Il peso molecolare medio totale del copolimero a blocchi SBS varia preferibilmente tra 100.000 e 500.000, più preferibilmente da 150.000 a 400.000.

I copolimeri a blocchi SBS possono essere estesi con oli estensori idrocarburici quali la
25 paraffina e/o oli naftenici, che vengono descritti



di seguito in maggiore dettaglio, in una quantità
variabile da 0 a 40 parti in peso rispetto al
copolimero a blocchi SBS esteso totale. Gli oli
estensori possono essere già inclusi nei copolimeri
5 a blocchi SBS presenti in commercio.

La quantità del componente (a) nella
composizione di TPE, in generale, varia da 0 a 80
per cento in peso, preferibilmente da 0 a 70, più
preferibilmente da 0 a 60 per cento in peso.

10 I copolimeri a blocchi SBS adatti per le
composizioni di TPE della presente invenzione
comprendono il copolimero a blocchi SBS EUROPRENE®
S01 T172 (Polimeri Europa di San Donato Milanese,
Milano, Italia), KRATON® (Texas Pacific, Fort
15 Worth, Texas, USA), STEREON® (Fireston, Akron,
Ohio, USA), FINAPRENE® (Total Petrochemicals
Elastomers, Bruxelles, Belgio), TUFPRENE® (Asahi
Kasei Corp., Tokio, Giappone) e altri.

Il materiale del copolimero a blocchi SBS del
20 componente (a) può essere parzialmente sostituito
fino al 40 per cento in peso da un polimero di
polibutadiene (vedere, per esempio, il "componente
J" nella TABELLA 1), da un elastomero
poliolefinico, ad esempio copolimeri
25 etilene/propilene, ad esempio copolimeri EPDM, o da



copolimeri stirene-butadiene (SBR).

Componente (b)

Questo componente è formato da una o più poliolefine metalloceniche, cioè poliolefine prodotte con un catalizzatore metallocenico. Esempi di tali poliolefine metalloceniche sono descritti in US 4.871.705, US 5322728 e 5272236. In particolare, le poliolefine metalloceniche prodotte copolimerizzando l'etene con dall'8% al 40% di una alfa-olefina con da 3 a 20 atomi di carbonio, preferibilmente da 4 a 12 atomi di carbonio, più preferibilmente da 6 a 10 atomi di carbonio, con una buona distribuzione di etene e comonomeri e un basso grado di cristallinità, sono utilizzate in modo opportuno come componente (b).

Preferibilmente, queste poliolefine metalloceniche hanno un indice di fluidità ("MFI" a 190°C/5kg, determinato in base alla norma ISO 1133) variabile da 0,5 a 40 g/min, preferibilmente da 1,0 a 30 g/10 min e le loro densità varia da 0,86 a 0,92 kg/l.

Le poliolefine metalloceniche presenti in commercio, che possono essere usate come componente (b) delle composizioni di TPE della presente invenzione sono, per esempio, i copolimeri etene (o



etilene)-octene venduti con il nome commerciale AFFINITY®, e ENGAGE® dalla The Dow Chemical Co - Midland.

La quantità del componente (b) nella
5 composizione di TPE della presente invenzione può variare da 0 al 99 per cento in peso, preferibilmente da 0 a 80, più preferibilmente da 0 a 60.

Componente (c)

10 Questo componente è formato da poliuretani termoplastici (TPU), cioè sostanze ottenute dalla reazione di una composizione di diisocianato con almeno un composto poliossidrilico bifunzionale e facoltativamente un estensore di catena. Il termine
15 "bifunzionale" indica che la funzionalità media della composizione di isocianato e del composto poliossidrilico è pari a circa 2. Il reagente diisocianato può essere aromatico o alifatico. I diisocianati aromatici comprendono, ad esempio,
20 4,4'- e 2,2'-difenil-metandiisocianato (MDI) e miscele isomeriche corrispondenti. Il componente di isocianato può anche essere una variante di MDI. Le varianti di MDI sono ben note nella tecnica e comprendono, in particolare, il prodotto liquido
25 ottenuto introducendo gruppi carbodiimmide in detta



composizione di isocianato e/o con uno o più polioli. Esempi di composti di isocianato alifatico e cicloalifatico comprendono 1,6-esametilen-diisocianato (HDI); isoforon diisocianato (IPDI);
5 4,4'-, 2,2'- e 2,4'-dicicloesilmetandiisocianato (H12MDI), e loro miscele isomeriche; 1,3-tetrametilen xilen diisocianato; norban diisocianato; e 1,3- e 1,4-bis(isocianatometil)cicloesano possono anche essere
10 usati con la presente invenzione. Possono anche essere impiegate miscele degli isocianati aromatici, alifatici e cicloalifatici.

Sono preferite le composizioni di isocianato comprendenti il diisocianato aromatico e più
15 preferibilmente MDI.

Il composto poliossidrilico bifunzionale ha un peso molecolare variabile tra 500 e 20000 e può essere selezionato tra poliesterammidi, politioeteri, policarbonati, poliacetali,
20 poliolefine, polisilossani e in particolare poliesteri, polietere, policaprolattone o loro miscele. I poliesteri comprendono i prodotti di reazione degli idrossipoliesteri degli alcoli diidrici quali etilenglicole, propilen glicole,
25 dietilen glicole, 1,4-butandiolo, neopentil



glicole, 2-metilpropandiolo, 2-metilpentano-1,5-
diolo, 1,6-esandiolo o cicloesano dimetanolo o loro
miscele, e acidi bicarbossilici o loro esteri, ad
esempio adipico, glutarico e succinico, sebacico,
5 tereftalico, anidride ftalica, anidride
tetracloroftalica o loro miscele.

I polieteri comprendono i prodotti ottenuti
dalla polimerizzazione di un ossido ciclico, ad
esempio ossido di etilene, propilene, butilene o
10 tetraidrofurano in presenza, se necessario, di
iniziatori bifunzionali. I composti iniziatori
adatti comprendono acqua, etilen glicole, propilen
glicole, di-etilen glicole, tri-etilen glicole, di-
propilen glicole, 1,3-propandiolo, 1,4-butandiolo,
15 neopentil glicole, 1,5-pentandiolo, 1,6-esandiolo e
simili. Possono essere usate anche miscele di
iniziatori e/o ossidi ciclici.

I dioli poliolefinici comprendono i copolimeri
e gli omopolimeri di butadiene ossidril-terminati.

20 Gli estensori di catena adatti comprendono
dioli alifatici, come ad esempio etilen glicole,
1,3-propandiolo, 1,4-butandiolo, 1,5-pentandiolo,
1,6-esandiolo, 1,2-propandiolo, 2-metilpropandiolo,
1,3-butandiolo, 2,3-butandiolo, 1,3-pentandiolo,
25 1,2-esandiolo, 3-metilpentan-1,5-diolo, neopentil



glicole, dietilen glicole, di-propilen glicole e tri-propilen glicole, e aminoalcoli quali etanolamina, N-metildietanolamina e simili; 1,4-butandiolo è preferito.

5 Il TPU usato come componente (c) delle composizioni di TPE secondo la presente invenzione può contenere facoltativamente additivi, stabilizzanti, agenti tensioattivi e stabilizzanti di schiuma, plastificanti, ecc.

10 Gli additivi che possono essere mescolati con il TPU sono, per esempio, polivinil cloruro o paraffina etilvinilacetato o olio naftenico, cariche di origine minerale, ecc.

15 Gli stabilizzanti che possono essere aggiunti al TPU comprendono anti-statici e anti-ossidanti e anti-UV.

20 Gli agenti tensioattivi e gli stabilizzanti di schiuma che possono essere aggiunti al TPU comprendono, per esempio, i copolimeri silossano-ossialchilene.

Come plastificanti del componente di TPU è possibile usare, ad esempio, gli alchil ftalati e gli alchil-benzoati.

25 I TPU adatti sono presenti in commercio e comprendono, tra gli altri, quelli venduti con il



nome commerciale EPAMOULD (Epaflex Polyurethane S.r.l., Milano, Italia), LARIPUR (Coim S.p.A., Settimo Milanese, (MI), Italia), APILON (Api Plastic S.p.A., Mussolente (VI), Italia), AVALON
5 (Huntsman Polyurethanes, Salt Lake City, Utah, USA)
e ELASTOLLAN (Elastogran GmbH, Lamfoerde, Germania), PELLETHANE® (The Dow Chemical Co., Midland, Michigan USA).

La quantità di componente (c) nella
10 composizione di TPE in generale può variare da 0 a 80, preferibilmente da 0 a 60, più preferibilmente da 0 a 40 per cento in peso.

Componente (d)

Questo componente costituisce una
15 caratteristica essenziale della composizione di TPE della presente invenzione poiché conferisce il colore scuro alla calzatura prodotta con la composizione di TPE senza comportare nessun effetto di segnatura.

20 Questo componente è caratterizzato dal fatto di essere privo di nerofumo ed è ottenuto con pigmenti di diversi colori, quali ad esempio quelli venduti dalla Clariant Masterbatches S.p.A., Milano, Italia con i nomi commerciali RENOL
25 PV90050120 - BN/GUL e RENOL PC GUM NERO CBF.



La quantità di componente (d) nella composizione di TPE può variare dallo 0,1 al 3 per cento in peso.

Componente (e)

5 Questo componente è un polidiorganosilossano, con una viscosità di almeno un milione di centistoke a 25°C. Un tale additivo può essere aggiunto per aumentare ulteriormente la resistenza all'uso delle formulazioni sviluppate nonché per
10 fungere da agente di destampaggio e lubrificante interno.

La quantità di componente (e) nella composizione di TPE può variare dallo 0 al 4% in peso.

15 Componente (f)

Questo componente facoltativo delle composizioni di TPE può comprendere oli estensori che possono essere aggiunti all'intera miscela della composizione oltre alla quantità che può
20 essere originariamente inclusa nel copolimero a blocchi SBS (componente (a)), come descritto sopra.

Questi oli estensori sono dei prodotti derivati dalla raffinazione del petrolio e hanno meno del 30 per cento in peso di idrocarburi
25 aromatici.



La quantità di olio estensore che può essere aggiunta all'intera miscela di composizione, oltre alla quantità che può essere inclusa nel componente (a), quando è presente nella miscela per la
5 composizione, varia da 0 a 40.

Oli estensori presenti in commercio sono, per esempio, CELTIS 902 della ENI S.p.A., Stagno (Livorno) Italia, CATANEX S01 925 e PROCESS KD28 della Shell (Amsterdam, Olanda).

10 Altri ingredienti che possono essere facoltativamente presenti nella composizione di TPE della presente invenzione sono, per esempio, le cariche di origine minerale quali l'argilla, la silice, il talco, il carbonato di calcio,
15 l'allumina e simili, regolatori di durezza quali cristalli di polistirene e agenti schiumogeni chimici o fisici. Gli agenti espandenti vengono normalmente aggiunti agli altri componenti della composizione di TPE quando si desidera ridurre la
20 densità del TPE fino a 0,5 kg/ml.

Nella presente invenzione può essere usato qualsiasi agente espandente usato per la preparazione dei prodotti termoplastici espansi. Gli agenti espandenti sono normalmente aggiunti
25 secondo un metodo noto, come quello descritto in WO



00/44821, in cui l'agente espandente viene incapsulato e contenuto in microsfere speciali, aggiunte alla miscela della mescola di TPE granulato, oppure secondo il metodo descritto in WO
5 2006/090221.

Nella presente invenzione, è possibile usare qualsiasi microsfera termicamente espandibile. Tuttavia, sono preferite le microsfere contenenti idrocarburi, in particolare idrocarburi alifatici o
10 cicloalifatici.

Le microcelle o microsfere che contengono l'agente espandente, che sono incorporate nella miscela della mescola di TPE secondo i summenzionati metodi, sono formate da un copolimero
15 del gruppo acrilico/metacrilonitrile o acrilonitrile/acrilico o estere/olefina, che incapsula l'agente espandente.

Esempi di agenti espandenti fisici adatti comprendono i liquidi volatili quali i
20 clorofluorocarburi, gli idrocarburi parzialmente alogenati o gli idrocarburi non alogenati, quali propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano e/o neopentano.

Le microsfere contenenti gli idrocarburi
25 alifatici o cicloalifatici sono presenti in



commercio, per esempio, con il nome commerciale EXPANCELL®, (AKZO Nobel Industries Amsterdam, Olanda) o MICROPEARL® (Matsumoto Yushi Seiyaku, Osaka, Giappone).

5 Possono essere usati sia gli agenti espandenti chimici endotermici che quelli esotermici. Esempi di agenti espandenti chimici adatti comprendono i composti gassosi quali diossido di azoto o carbonio, composti formanti gas (ad esempio CO₂)
10 quali azodicarbonammidi, carbonati, bicarbonati, citrati, nitrati, boroidruri, carburi quali carbonati e bicarbonati di metalli alcalini e alcalino terrosi, ad esempio bicarbonato di sodio e carbonato di sodio, carbonato di ammonio,
15 diamminodifenilsolfone, idrazidi, acido malonico, acido citrico, monocitrato di sodio, uree, metil estere azodicarbonico, diazabiccicloottano e miscele di acido/carbonato.

 Gli agenti espandenti endotermici preferiti
20 comprendono i bicarbonati o i citrati.

 Gli agenti espandenti del tipo azodicarbonammide sono preferiti quali agenti espandenti esotermici.

 La quantità degli ingredienti facoltativi,
25 diversa dagli oli estensori, che vengono indicati



nel loro insieme in precedenza come componenti (f),
nella loro completezza, può variare dallo 0 al 4
per cento in peso.

In particolare, la quantità dell'agente/agenti
5 espandente/i, quando utilizzato, può variare dall'1
al 3 per cento in peso. Secondo una forma di
realizzazione della presente invenzione, le
composizioni di TPE adatte per la produzione delle
suole delle scarpe, senza un effetto di segnatura,
10 hanno una percentuale bassa o assente di
polistirene (PC) e contenuto di carica minerale e
un livello basso o assente di plastificante.

Si comprenderà che la quantità totale in
percentuale dei diversi componenti, da (a) a (f)
15 del TPE della presente invenzione, ciascuno dei
quali rientra negli intervalli specificati in
precedenza, deve ammontare al 100 per cento e che
la quantità totale dei componenti (a) e/o (b) e/o
(c) nella composizione di TPE deve essere almeno il
20 55 per cento, preferibilmente almeno il 70 per
cento, e preferibilmente almeno l'80 per cento in
peso.

Compoundizzazione e stampaggio ad iniezione

Le formulazioni delle composizioni di TPE
25 della presente invenzione sono preparate secondo



procedure di compoundizzazione note agli esperti nel ramo. Nella pratica, tutti i componenti vengono mescolati usando una barilatrice a velocità variabile e quindi alimentati a un estrusore bivate
5 co-rotante a 140-220°C.

I trefoli estrusi sono raffreddati con acqua e granulati. I granuli sono stampati usando una macchina di stampaggio ad iniezione a 120°C - 160°C per ottenere prototipi di placche e soles.

10 Test

Le placche e i prototipi delle scarpe sono testati per la resistenza all'abrasione, la resistenza a trazione, l'allungamento, la resistenza alla lacerazione.

15 I test vengono eseguiti secondo metodi DIN indicati in TABELLA 2. L'effetto di segnatura viene valutato visivamente, dopo aver sfregato manualmente il campione di suola stampato su una superficie, ad esempio su piastrelle, legno duro,
20 pavimento in vinile, ecc.

ESEMPI

Negli esempi riportati in TABELLA 1 sono usati i seguenti componenti.

Componente A: copolimero a blocchi SBS
25 EUROPRENE Sol T 172, 70% di butadiene, 30% di



stirene, esteso con olio paraffinico (50 per cento in peso per 100 di polimero); della Polimeri Europa, San Donato Milanese, Milano (Italia).

Componente B: ENGAGE® 8200, copolimero etene/octene, della Dow Chemical Company, Midland, Michigan - (USA)

Componente C: EPAMOULD 80A, poliuretano termoplastico a base di poliestere, della Epaflex Polyurethane Srl - Milano (Italia)

10 Componente D: RENOL PV 90060120-BN/GUM, miscela madre nera da una composizione di pigmento priva di nerofumo in PE-EVA; della Clariant Masterbatches SpA - Milano (Italia).

Componente E: polidimetilsilossano avente una 15 viscosità di 20 milioni di centistoke a 25°C:

Componente F: CELTIS 902, olio paraffinico, della ENI SpA - Stagno (Livorno - Italia)

Componente G: SARMAPRENE Nero Tech; della Clariant Masterbatches SpA - Milano (Italia).

20 Componente H: carbonato di calcio con carica minerale, della Omya Spa - Milano (Italia)

Componente I: cristallo polistirenico, indice di fluidità 25 a 190°C, 5 kg; della Ecoplastic Srl - Milano (Italia)

25 Componente J: JSR RB 840/830, polimero



polibutadiene sindiotattico; della JSR Corporation
- Tokio (Giappone).

Tutti i composti vengono mescolati e
compoundizzati come descritto precedentemente.

5 I pellet o granuli così ottenuti vengono
stampati ad iniezione in placche o prototipi di
suole, che vengono sottoposti ai test descritti
sopra.

TABELLA 1

10

	Es. 1	Es. 2	Es. 3	Es. 4	Es. 5	Es. 6	Es. 7	Es. 8
	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso
Componente A	47,2	48,9	72,5	66,3	24,8	24,5	0,0	0,0
Componente B	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	99,0	99,0
Componente C	0,0	0,0	0,0	0,0	74,3	73,5	0,0	0,0
Componente D	0,0	0,0	1,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0
Componente E	0,0	0,0	1,0	1,0	0,0	1,0	0,0	0,0
Componente F	13,3	17,1	14,2	6,9	0,0	0,0	0,0	0,0
Componente G	1,0	1,0	0,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
Componente H	0,0	2,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Componente I	9,3	7,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Componente J	29,2	23,2	11,4	24,9	0,0	0,0	0,0	0,0

Gli esempi 1, 2, 5 e 7 sono esempi
comparativi, che vengono realizzati secondo i
dettami dello stato della tecnica.

15 Gli esempi 3, 4, 6 e 8 sono rappresentativi
dell'invenzione senza determinarne alcun limite.

I risultati dei test vengono riportati nella
TABELLA 2 che segue.



TABELLA 2

			Es. 1	Es. 2	Es. 3	Es. 4	Es. 5	Es. 6	Es. 7	Es. 8
	Metodo	Unità								
Resistenza all'abrasione	DIN 53516	mm ³	120	165	220	140	75	70	146	125
Durezza	DIN 53505	ShA	65	65	65	65	70	70	67	67
Resistenza alla trazione	DIN 53504	N/mm ²	5	6.5	5	7	18	18	8	8.2
Allungamento	DIN 53504	%	700	700	750	750	850	850	1200	1201
Resistenza alla lacerazione	DIN 53515	N/mm	24	24	23	23	30	30	33	33
Segnatura (su piastrella)	-	-	Segno	Segno	Nessun Segno	Nessun Segno	Segno	Nessun Segno	Segno	Nessun Segno

I suddetti risultati del test dimostrano che le composizioni di TPE della presente invenzione permettono la produzione di articoli, in particolare calzature, quali soles e tacchi di scarpe, che mantengono la caratteristica funzionale necessaria per il loro uso (cioè resistenza all'abrasione, resistenza alla lacerazione e alla trazione, ecc.) e non presentano nessun effetto di segnatura indesiderato. Inoltre, confrontando gli esempi 1 e 2 con gli esempi 3 e 4, è evidente che l'effetto di segnatura non è solo un problema di resistenza all'abrasione o delle altre proprietà meccaniche dei materiali.



RIVENDICAZIONI

1. Composizione di elastomero termoplastico (TPE) per la produzione di calzature, comprendente i seguenti componenti:

5 (a) uno o più copolimeri a blocchi stirene-butadiene-stirene (SBS), e/o

(b) una o più poliolefine metalloceniche,

(c) uno o più poliuretani termoplastici (TPU);

e

10 (d) una composizione di pigmento scuro priva di nerofumo:

(e) facoltativamente, polidimetilsilossano (PDMS);

(f) facoltativamente, uno o più ingredienti
15 selezionati da oli estensori, cariche, regolatori di durezza, miglioratori di scorrimento, miglioratori della resistenza allo screpolamento per flessioni, stabilizzanti, stabilizzanti UV, pigmenti, agenti espandenti, e agenti
20 antibloccanti.

2. Composizione di elastomero termoplastico (TPE) secondo la rivendicazione 1, in cui:

(i) la quantità del componente (a) varia dallo
0 all'80 per cento, preferibilmente dallo 0 al 70
25 per cento, più preferibilmente dallo 0 al 60 per



cento in peso;

(ii) la quantità del componente (b) varia dallo 0 al 99 per cento, preferibilmente dallo 0 all'80 per cento, più preferibilmente dallo 0 al 60 per cento in peso;

(iii) la quantità del componente (c) varia dallo 0 all'80 per cento, preferibilmente dallo 0 al 60 per cento, più preferibilmente dallo 0 al 40 per cento in peso;

(iv) la quantità del componente (d) varia dallo 0,1 al 3 per cento in peso; e

in cui la quantità totale del/i componente/i (a) e/o (b) e/o (c) nella composizione di TPE è di almeno il 55 per cento, preferibilmente almeno il 70 per cento, più preferibilmente almeno l'80 per cento in peso, la parte rimanente, se presente, essendo formata dal componente (e) e/o da uno o più ingredienti del componente (f).

3. Composizione di elastomero termoplastico (TPE) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 e 2, in cui il copolimero a blocchi di stirene butadiene stirene (SBS) del componente (a) è formato da due o più distinti blocchi polimerici, almeno uno dei quali è vetroso alla temperatura di servizio, ma fluido alla temperatura maggiore ed è



formato da monomeri di stirene o qualsiasi altro monomero vinil aromatico, preferibilmente stirene o α -metilstirene, e almeno uno dei quali è elastomerico a temperatura di servizio ed è formato da diene coniugato polimerizzato, preferibilmente 1,3-butadiene o isoprene.

4. Composizione di elastomero termoplastico (TPE) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 e 2, in cui le poliolefine del componente (b) sono poliolefine prodotte con un catalizzatore metallocenico, copolimerizzando l'etene con dall'8 al 40 per cento in peso di un'alfa-olefina, avente da 3 a 20 atomi di carbonio, preferibilmente da 4 a 12 atomi di carbonio, più preferibilmente da 6 a 10 atomi di carbonio.

5. Composizione di elastomero termoplastico (TPE) secondo le rivendicazioni 1 e 2, in cui il poliuretano termoplastico (TPU) del componente (C) è formato facendo reagire una composizione di diisocianato, preferibilmente una composizione di isocianato comprendente un diisocianato aromatico, più preferibilmente MDI, con almeno un composto poliossidrilico bifunzionale e facoltativamente un estensore di catena.

6. Composizione di elastomero termoplastico



(TPE) secondo le rivendicazioni 1 e 2, in cui la composizione di pigmento scuro è priva di nerofumo ed è ottenuta da pigmenti di colori diversi.

5 7. Composizione termoplastica (TPE) secondo le rivendicazioni 1 e 2, che contiene il polidimetilsilossano del componente (e) in una quantità inferiore al 4% in peso.

10 8. Composizione termoplastica (TPE) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 e 2, che comprende un ingrediente del componente (f), che è un olio estensore, in una quantità inferiore al 40% in peso.

15 9. Composizione termoplastica (TPE) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 e 2, che comprende un ingrediente del componente (f), che è un agente espandente di una quantità variabile dall'1 al 3 per cento in peso.

20 10. Composizione di elastomero termoplastico (TPE) secondo la rivendicazione 3, in cui nel copolimero a blocchi stirene butadiene stirene (SBS) del componente (a), i monomeri di stirene o butadiene sono totalmente o parzialmente sostituiti, rispettivamente, da altri monomeri vinilaromatici e di diene 1,3-coniugato e il
25 rapporto tra il monomero di butadiene o il monomero



di diene 1,3-coniugato sostituyente e il monomero di
stirene o il monomero vinilaromatico sostituyente
varia da 90 a 10, preferibilmente da 80 a 20 , più
preferibilmente da 70 a 30.

5 11. Composizione di elastomero termoplastico
(TPE) secondo le rivendicazioni 1 e 2, in cui il
copolimero a blocchi SBS del componente (a) è
parzialmente o totalmente idrogenato nella parte
del blocco elastomerico, su più dell'80%,
10 preferibilmente più del 99% dell'insaturazione
totale.

 12. Composizione di elastomero termoplastico
(TPE) secondo le rivendicazioni 1 e 2, in cui il
copolimero a blocchi stirene butadiene stirene
15 (SBS) del componente (a) è parzialmente sostituito
da un polimero polibutadiene, un elastomero
poliolefinico come i copolimeri etilene/propilene
fino al 40% in peso.

 13. Composizione elastomerica termoplastica
20 (TPE) secondo la rivendicazione 4, in cui la
poliolefina metallocenica del componente (b) è un
copolimero etene/octene.

 14. Composizione di elastomero termoplastico
(TPE) secondo la rivendicazione 5, in cui il
25 poliuretano termoplastico del componente (c)



contiene additivi quali stabilizzanti, agenti
tensioattivi e stabilizzanti di schiuma.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Renato Sgarbi".

DR. RENATO SGARBI
N° 8 ALBO MANDATARI ABILITATI

