



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

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102019000000073
Data Deposito	04/02/2019
Data Pubblicazione	04/08/2020

Classifiche IPC

Titolo

Compound polimerici per la produzione di tessuti spalmati comprendenti biomasse derivate da Vitis quale ingrediente attivo e filler



"Compound polimerici per la produzione di tessuti spalmati comprendenti biomasse derivate da Vitis quale ingrediente attivo e filler"

La presente invenzione si riferisce a compound polimerici per la produzione di tessuti spalmati, comprendenti biomasse derivate da Vitis quale ingrediente attivo e filler.

Settore dell'invenzione

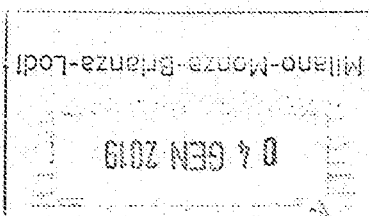
L'uso dei polimeri trova vastissime applicazioni ed è di particolare interesse per la presente invenzione l'applicazione dei polimeri nella produzione di tessuti spalmati e nella rifinitura di pelli animali, dove per rifinitura si intendono una serie di operazioni meccaniche e chimiche che conferiscono alla pelle l'aspetto e le caratteristiche desiderate. Si tratta cioè di una fase di nobilitazione della superficie della pelle, che dà spazio alla creatività dei tecnici e degli "artigiani" della pelle.

La compoundazione di materie polimeriche consiste nella preparazione di formulazioni attraverso lo scioglimento e la miscelazione di polimeri allo stato fuso o in dispersione, additivi e/o cariche. Ci sono diversi criteri fondamentali per ottenere una miscela omogenea dalle differenti materie prime. La miscelazione dispersiva e distributiva sono fattori importanti e avvengono attraverso l'utilizzo di dispersori e omogeneizzatori ed estrusori bivate (co- e contro- rotanti) opportunamente settati.

In funzione delle diverse applicazioni, gli additivi usati nei compound polimerici variano e sono scelti tra filler o cariche, additivi antiossidanti, anti UV, chelanti, agenti compatibilizzanti o di accoppiamento e nel caso dei lattici di gomma naturale anche additivi deproteinizzanti. I filler o cariche sono sostanzialmente impiegati nei compound polimerici come riempitivi per abbassare il costo o il peso del compound polimerico.

Background dell'invenzione

I polimeri più utilizzati nella produzione di tessuti spalmati sono i seguenti: Poli-



vinil-cloruro (PVC); Poliuretano (PU); Poliammide (PA), Acido polilattico (PLA), Policarbonato (PC), lattici naturali e sintetici e polimeri a base bio, derivati dai trigliceridi.

5 I lattici naturali si differenziano in base alla loro origine e quelli disponibili sul mercato sono quelli che derivano dall'Hevea Brasiliensis, dal Guayule (Parthenium argentatum) e dal Taraxacum kok-saghyz.

Nella presente descrizione per polimeri a base bio o biobased si intendono polimeri derivanti da risorse biologiche rinnovabili.

10 Per oli si intendono liquidi organici costituiti da gliceridi, in particolare per questa applicazione per oli si intendono trigliceridi di origine vegetale.

I polimeri a base bio (o biobased) che possono essere usati per la produzione di tessuti spalmati sono costituiti da poliesteri insaturi, poliesteri insaturi modificati in olio, oli soffiati, oli vulcanizzati, oli polimerizzati acido-catalizzati, in particolare usando oli siccativi, cioè oli che contengono gruppi 1,4 dienici e/o
15 gruppi diallilici ($-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}-$).

Ad oggi la maggior parte dei filler utilizzati nei compound polimerici per la produzione di tessuti spalmati è di natura inorganica. A titolo esemplificativo si citano CaCO_3 , Kaolin Clay ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$), Mica, Wollastonite (CaSiO_3), argille di Bentonite, metasilicati di calcio, silici precipitate idrate, silici
20 pirogeniche, nanofiller e nanocompositi.

In alternativa, anche la lignina trova applicazione come filler nei compound polimerici, ma viene utilizzata solo marginalmente in quanto il suo costo non è competitivo rispetto al costo dei filler inorganici.

Negli ultimi anni, anche i filler di natura organica derivati da vegetali stanno
25 cominciando a trovare impiego nella produzione di tessuti spalmati per aumentare la percentuale di additivi biobased nel compound polimerico. I filler derivati da vegetali che sono già impiegati sono cellulosa, farina di legno, segatura, pula di riso e altre fibre vegetali di varia lunghezza.

Come noto, i tre principali componenti dei materiali vegetali sono la cellulosa, la

102019000000073

lignina e l'emicellulosa.

- Il principale problema correlato all'uso di materiali di origine vegetale come filler in compound polimerici è legato alla bassa compatibilità chimica che tali materiali presentano rispetto al polimero nel quale sono caricati: infatti, caricando un
- 5 polimero che trova applicazione nella produzione di tessuti spalmati con un filler di origine vegetale, si ottiene normalmente una miscela di un polimero idrofobico e di un filler vegetale idrofilico. Così l'adesione tra i due componenti è molto bassa, l'interfaccia tra il polimero e il filler vegetale è molto debole, non permettendo il trasferimento dello stress tra le due fasi, una volta caricato il
- 10 polimero con il filler. Questo si riflette nell'abbassamento del modulo elastico del prodotto finito e in problemi di fratturazione della superficie del prodotto finito. Per risolvere questo problema, nel caso in cui i filler siano di origine vegetale, è necessario perciò aggiungere additivi compatibilizzanti che massimizzano la compatibilità tra le due fasi : idrofobica (polimero) e idrofilica (filler vegetale).
- 15 Nel settore è perciò presente un grande desiderio di utilizzare materiali naturali che hanno un basso costo e che provengono da fonti rinnovabili. Tale desiderio si incontra anche con l'esigenza sempre più sentita di individuare nuovi sbocchi e nuove vie di valorizzazione degli scarti di produzione dell'agro-industria, con particolare riferimento al settore viti-vinicolo.
- 20 Nell'ambito dell'industria agroalimentare, la vinaccia è considerata uno dei reflui a più elevato tasso inquinante e lo smaltimento di tale scarto e i relativi processi depurativi sono stati oggetto di numerosi studi, rappresentando un'importante problema di carattere ambientale, ancora non completamente risolto. La vinaccia, però, può essere vista anche come una potenziale risorsa rinnovabile da
- 25 valorizzare e, attualmente, la maggior parte della vinaccia prodotta è destinata alla termovalorizzazione per scopi energetici: viene quindi inviata a grandi impianti che la essiccano e la utilizzano come combustibile. Nonostante negli ultimi anni siano state investite notevoli risorse da parte dell'industria per rendere i processi più ecosostenibili, il processo di termovalorizzazione ha un pesante impatto



10 2019 0 0 0 0 0 0 0 0 73

ambientale in quanto le emissioni gassose generate contengono sostanze di degradazione della combustione, quali diossine (PCDD), furani (PCDF) e policlorobifenili (PCB). Oltre all'inquinamento dell'aria, un altro inevitabile risultato della combustione è la produzione di scorie (ceneri) pesanti e leggere che
5 presentano caratteristiche corrosive e irritanti, tanto da costituire uno dei rifiuti più pericolosi dell'industria, di difficile smaltimento in quanto caratterizzati da pH estremi, problematica che oggi implica la necessità di implementazione di particolari tecnologie di cogenerazione o di gassificazione.

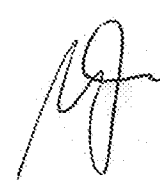
La vinaccia non può nemmeno essere utilizzata come fertilizzante, in quanto la
10 presenza della componente fenolica e il pH acido inibiscono i processi di degradazione e quindi la fertilizzazione del terreno. Al contrario, il dilavamento della stessa e quindi dei fenoli che sono composti persistenti, possono causare l'inquinamento della falda acquifera. L'unico utilizzo naturale possibile è quello di ammendante, dopo opportuni trattamenti.

15 La vinaccia essiccata è facilmente reperibile sul mercato, viene ritirata nelle cantine vinicole, che le conferiscono in distilleria. Una volta arrivata in distilleria la vinaccia viene normalmente disalcolata, essiccata e vagliata per separare i suoi diversi componenti: Raspi (1), Bucces (2), Vinacciolo (3).

Le lavorazioni che possono subire i diversi componenti della vinaccia sono
20 molteplici, ma la maggior parte di essi, come sopra indicato, alla fine diventa biomassa per la produzione di energia attraverso combustione.

La presente invenzione si inserisce quindi nel settore dei compound polimerici per la produzione di tessuti spalmati con additivi di origine vegetale, proponendosi di risolvere gli inconvenienti dello stato dell'arte precedentemente evidenziati.

25 Scopo della presente invenzione è quindi la realizzazione di compound polimerici per la produzione di tessuti spalmati, con additivi di origine vegetale, detti tessuti essendo dotati di una buona resistenza meccanica e di grande elasticità. Ulteriore scopo della presente invenzione è anche l'individuazione di un impiego alternativo di biomasse di scarto derivate dalla Vitis, implementando nuovi modelli di



10 2019 0 0 0 0 0 0 0 7 3

economia circolare e agricoltura circolare.

Molto sorprendentemente infatti, la Richiedente ha individuato che l'impiego della vinaccia quale filler/additivo in compound polimerici per la produzione di tessuti spalmati conferisce inaspettate proprietà al compound polimerico stesso, svolgendo allo stesso tempo sia il ruolo di filler sia il ruolo di ingrediente attivo grazie alla presenza di tannini e olio di vinacciolo, che riescono a sostituire o integrare l'utilizzo di additivi antiossidanti, anti-UV, chelanti, deproteinizzanti e agenti compatibilizzanti o di accoppiamento che ad oggi nell'industria dei tessuti spalmati sono per la maggior parte di natura sintetica, provenienti da fonti non rinnovabili.

Riassunto dell'invenzione

E' quindi oggetto della presente invenzione un compound polimerico per la produzione di tessuti spalmati comprendente vinaccia essiccata e micronizzata.

E' ulteriore oggetto della presente invenzione l'uso di vinaccia essiccata e micronizzata quale filler e ingrediente attivo in un compound polimerico per la produzione di tessuti spalmati.

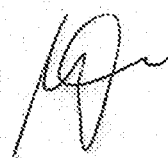
E' oggetto della presente invenzione anche un film polimerico ottenibile per spalmatura di un compound polimerico comprendente vinaccia essiccata e micronizzata, su un supporto in tessuto o tessuto non tessuto.

Descrizione dettagliata della presente invenzione

La presente invenzione sarà ora descritta in maggior dettaglio nelle sue diverse forme di realizzazione.

Essa riguarda l'impiego di vinaccia essiccata (bucce, raspi e vinaccioli) quale ingrediente attivo e filler per compound polimerici e nello specifico per compound polimerici destinati alla produzione di tessuti spalmati.

La soluzione secondo la presente invenzione è particolarmente vantaggiosa in quanto essa consente di riutilizzare materiali di scarto con un conseguente vantaggio economico ed ecologico; ulteriore e principale vantaggio è legato al fatto che la farina di vinaccia essiccata e micronizzata ha ottime e sorprendenti



10 2019 0 0 0 0 0 0 0 73

proprietà come componente attivo e filler perché:

- deriva da fonti rinnovabili, ed è prodotta in grandissime quantità ogni anno;
 - contiene una percentuale di olio di vinacciolo che le consente di idrofobicizzare la frazione lignocellulosica, creando una superficie di contatto apolare, che la rende idonea a essere miscelata con un polimero apolare. Questo determina una maggiore affinità del filler con la matrice polimerica che si traduce in un incremento del modulo e delle caratteristiche tecniche del tessuto spalmato, eliminando la necessità dell'aggiunta di agenti di accoppiamento o agenti compatibilizzanti;
- 10 - contiene i tannini che le conferiscono proprietà antimicrobiche, antiossidante, chelanti e di fissazione delle proteine, permettendo di sostituire o integrare l'utilizzo di additivi antiossidanti, anti-UV, chelanti e deproteinizzanti;
- infine, essendo una materia prima a basso costo, la sua incorporazione come filler diminuisce il costo del compound polimerico.
- 15 Come precedentemente indicato, la presente invenzione riguarda un compound polimerico per la produzione di tessuti spalmati, comprendente vinaccia essiccata e micronizzata (bucce, raspi e vinaccioli), in particolare i polimeri possono essere in granuli, in dispersione, in emulsione acquosa, in soluzione acquosa o in solvente.
- 20 I polimeri sono scelti tra polivinilcloruro (PVC), poliuretano (PU), poliammide (PA), acido polilattico (PLA), policarbonato (PC), lattici di gomma naturali e sintetici e polimeri a base bio, derivati dai trigliceridi, e miscele degli stessi. Preferibilmente i polimeri sono polivinilcloruro (PVC), poliuretano (PU), poliammide (PA) e lattici di gomma naturale, e miscele degli stessi.
- 25 Preferibilmente, in una forma di realizzazione, il compound polimerico secondo la presente invenzione è additivato con una quantità che varia dallo 0,05 a 100 pph (parts per hundred polymer) di vinaccia essiccata per 100 parti di polimero.
- La vinaccia essiccata e micronizzata ha preferibilmente una granulometria che varia da 0,5 a 300 micron, più preferibilmente da 0,5 a 70 micron, ancora più



preferibilmente uguale a circa 5 micron e un contenuto di umidità che varia da 0 al 7 % p/p, preferibilmente minore o uguale al 5% p/p.

Oggetto della presente invenzione è anche l'uso di vinaccia essiccata e micronizzata (bucce, raspi e vinaccioli), quale filler e ingrediente attivo in un
5 compound polimerico per la produzione di tessuti spalmati e il film polimerico ottenibile per spalmatura di un compound polimerico comprendente vinaccia essiccata e micronizzata, su un supporto in tessuto o tessuto non tessuto.

Lo spessore del film può variare da 0,1 mm a 5 mm.

Nella preparazione del compound polimerico secondo la presente invenzione,
10 comprendente vinaccia essiccata e micronizzata e polimero, possono essere impiegate vinacce che derivano da qualsiasi varietà di uva e tutti i polimeri sopra indicati sia allo stato solido, sia in dispersione acquosa o in solvente.

La composizione in peso della vinaccia essiccata e micronizzata è variabile, ma in media ha questa ripartizione

- 15 - Bucce (1): 61% p/p
- Raspi (2): 22% p/p
- Vinacciolo (3): 25% p/p

(1) Le bucce hanno la composizione riportata nella seguente tabella 1:

Tabella 1

20

COMPOSIZIONE DELLE BUCCE (% p/p sul solido secco)	
Lignina	24
Cellulosa	30
Emicellulosa	20
Tannini	1.16

La composizione quali-quantitativa dei tannini presenti nelle bucce è influenzata da un certo numero di variabili, ma appare utile riportare una caratterizzazione eseguita su pellicole essiccate isolate da vinaccia mediante

1020190000000073

HPLC-DAD-ESI-MS, al fine di evidenziare le classi di tannini presenti:

Tabella 2

VINACCE ESSICcate (da estratto idroalcolico)	mg/g
Delphinidin-3-glucoside	0.040
Cyanidin-3-glucoside	0.079
Petunidin-3-glucoside	0.064
Peonidin-3-glucoside	0.265
Malvidin-3-glucoside	0.249
Cyanidin-3-acetyl glucoside	0.007
Malvidin-3-acetyl glucoside	0.078
Malvidin-3-caffeoyl glucoside	0.012
Petunidin-3-cumaroyl glucoside	0.016
Peonidin-3-cumaroyl glucoside	0.022
Malvidin-3-cumaroyl glucoside	0.098
Delphinidin aglycone	0.287
Totale antocianine	1.215
Gallic acid	0.019
Catechin	0.030
Epicatechin	0.032
ECG dimers	0.891
catechin/epicatechin trimers digallated	10.661
Totale tannini	11.633
Totale polifenoli	12.848

- 5 (2) I graspi hanno la composizione riportata nella seguente tabella 3:

Tabella 3

COMPOSIZIONE DEL GRASPO (% p/p sul solido secco)	
Lignina	23
Cellulosa	23,5
Emicellulosa	16
Tannini	2

919

10 2019 0 0 0 0 0 0 0 7 3

(3) Il vinacciolo ha la composizione riportata nella seguente tabella 4:

Tabella 4

COMPOSIZIONE DELLE VINACCIOLI (% p/p sul solido secco)	
Lignina	10
Cellulosa	26
Emicellulosa	25
Tannini	6
Oli	9.45

- 5 La composizione quali-quantitativa dei tannini presenti nei vinaccioli è influenzata da un certo numero di variabili, ma appare utile riportare una caratterizzazione eseguita su vinaccioli (da estratto idroalcolico) mediante HPLC-DAD-ESI-MS, al fine di evidenziare le classi di tannini presenti:

Tabella 5

10

VINACCIOLI (da estratto idroalcolico)	mg/g
Acido gallico	0.042
Catechina dimero B3	1.687
Catechina	0.816
Catechina trimero	0.000
Catechina dimero B6	1.288
Catechina dimero B2	0.776
Epicatechina	0.578
Catechina trimero	0.487
ECG dimeri	1.649
Catechina oligomeri quantificati come tetrameri	26.245
ECG dimeri	17.065
catechina/epicatechina trimeri digallati	39.351
catechina/epicatechina trimeri digallati	4.473
TOTALE	94.458

Nei tessuti dei frutti provenienti da *Vitis vinifera* L. sono presenti principalmente tannini condensati; nella vinaccia essi sono contenuti in particolare nelle bucce e nel vinacciolo oltre che nel raspo, con contenuti e tipi di tannini diversi.

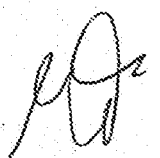
I tannini identificati nelle bucce sono basati su unità di catechina, epicatechina ed epicatechina-3-O-gallato; è presente inoltre l'epigallocatechina che non è invece presente nei vinaccioli. I polimeri polifenolici di natura tannica presenti nelle bucce sono costituiti da catene più lunghe (sopra le 80 unità) rispetto a quelli contenuti nel vinacciolo (le catene non eccedono le 30-35 unità).

Grazie alla presenza dei suddetti polifenoli, la vinaccia (bucce, raspi e vinaccioli), opportunamente essiccata e micronizzata, una volta incorporata in un compound polimerico, opera come componente attivo, agendo come antiossidante, antiradicalico, chelante, anti UV e deproteinizzante.

I polifenoli, in qualità di antiossidanti naturali, agiscono infatti come eccellenti donatori di elettroni o donatori di idrogeno nei confronti delle molecole radicaliche che si formano per opera di iniziatori, quali radiazioni UV, ossigeno, metalli, calore. Il fenossi radicale che si forma dalla reazione del fenolo con la molecola radicalica, è stabilizzato attraverso la delocalizzazione degli elettroni spaiati sull'anello aromatico. Le caratteristiche antiossidanti dei polifenoli sono legate anche alla loro capacità di chelare i metalli.

L'attività antiossidante dei tannini all'interno della matrice polimerica è dovuta quindi ai gruppi OH- presenti negli anelli aromatici dei tannini, cioè ai gruppi fenossi che catturano le molecole di ossigeno, in aggiunta a un effetto antiossidante indiretto dovuto, appunto, alla capacità chelante nei confronti dei metalli che i tannini gallici possiedono, ovvero la complessazione di alcuni cationi metallici che normalmente svolgono il ruolo di catalizzatore nelle reazioni di ossidazione.

E' importante tenere presente che i polifenoli agiscono in modo sinergico e la composizione globale influenza l'attività antiossidante dell'additivo vinaccia. L'attività deproteinizzante è dovuta alla capacità dei tannini di formare complessi



con le molecole proteiche, complessi che in seguito precipitano. I formulati a base di tannini condensati, soprattutto da vinacciolo, sono i più reattivi grazie al loro minor grado di polimerizzazione. I meccanismi coinvolti nella formazione dei complessi tannino-proteina sono svariati: legami idrogeno tra gruppi COOH e radicali OH, interazioni idrofobiche o elettrostatiche. Inoltre sia la massa molecolare della proteina, sia il suo contenuto in prolina influiscono sulla reazione finale: più grandi sono questi due fattori, maggiore è la possibilità d'aggancio con la molecola tannica e di conseguente formazione del complesso tannino-proteina. Le proteine di taglia più piccola o con struttura compatta di tipo globulare sono poco coinvolte nella formazione di complessi con i tannini.

La proprietà deproteinizzanti che hanno i tannini contenuti nella vinaccia (bucce, semi e raspi) è particolarmente vantaggiosa, quando il polimero o parte del compound polimerico è costituito da una dispersione acquosa di "natural rubber latex" (NRL).

Con il termine "Natural rubber latex" si intende una dispersione polimerica naturale, costituita da poliisoprene, acqua e altri costituenti come proteine, lipidi e sali inorganici, definiti nel loro insieme come "non-rubber constituent". In particolare secondo la definizione fornita dalla US FDA (Food and drug Administration) il termine "natural rubber latex" sta a indicare una gomma che è prodotta da un lattice di gomma naturale mediante un processo che implica l'uso di gomma naturale in una sospensione concentrata colloidale.

Il natural rubber latex ha ottime proprietà tecniche ed è un polimero totalmente biobased e naturale. L'utilizzo di tale polimero in ambito industriale e più precisamente nella produzione di tessuti spalmati presenta tuttavia problematiche legate all'elevato contenuto di proteine di tale polimero naturale, proteine che possono causare allergie se non allontanate in maniera efficace. Il natural rubber latex contiene due tipi di proteine: proteine di grandi dimensioni, legate alle particelle di poliisoprene (rubber) e proteine solubili in acqua di basso peso molecolare.

L'utilizzo della vinaccia come additivo funzionale nei compound polimerici, consente sorprendentemente di abbattere il contenuto di proteine estraibili del compound polimerico in generale e del natural rubber latex in particolare, grazie alla capacità dei tannini di fissare le proteine, formando aggregati/complessi che
5 rimangono bloccati tra le particelle di polimero in generale, poliisoprene in particolare, e non sono oggetto così del processo di eluizione che, durante il processo di essiccamento del film, le avrebbe portate verso la superficie esterna del tessuto spalmato.

Per film si intende una pellicola più o meno sottile, che è applicata su un tessuto
10 mediante spalmatura e che gli conferisce l'effetto visivo e tattile di una "pelle".

Per tessuto spalmato si intende il prodotto composto da tessuto e film. Il film nel comparto industriale di riferimento viene generalmente indicato come "coating", mentre il tessuto può avere una natura variabile e costituisce il supporto su cui avviene la spalmatura, necessario per le proprietà meccaniche e di lavorabilità del
15 prodotto finito.

E' particolarmente sorprendente che tali proprietà dei tannini/polifenoli presenti nella vinaccia si mantengano inalterate anche nel compound polimerico, siano in grado di svolgere la propria azione anche nel compound polimerico e nel film da esso ottenuto.

20 Occorre ricordare che nella scienza dei polimeri gli additivi che sono usati come antiossidanti, anti UV, chelanti, sono sostanze pure con attività standardizzata che sono sintetizzati a basso costo, da materie prime non rinnovabili.

I tannini estratti dalla vinaccia, già utilizzati come additivi funzionali nel settore alimentare, sono prima estratti con un estrazione idroalcolica, concentrati e resi
25 disponibile al mercato in forma pura e hanno un costo che è da 5 a 10 volte superiore al costo degli additivi di origine sintetica. In tali applicazioni nel settore alimentare, l'estrazione e la purificazione dei tannini sono fasi necessarie, perché i tannini risulterebbero troppo diluiti nella massa lignocellulosica in cui sono dispersi e non sarebbero utilizzabili in prodotti che necessitano delle proprietà dei



tannini, ma non dell'azione di filler della frazione lignocellulosica.

Appare invece sorprendente che l'attività funzionale dei tannini sia così elevata, anche quando non sono soggetti alla fase preliminare di estrazione e purificazione: nella fase di compoundazione infatti il polimero è miscelato con la vinaccia
5 essiccata e micronizzata, cioè con una miscela in cui sono presenti fase lipidica, polimerica e lignocellulosica. Sorprendentemente si instaurano compatibilità tali per cui i tannini non restano confinati nella matrice lignocellulosica, ma al contrario si distribuiscono in modo abbastanza uniforme, conferendo inaspettatamente le loro proprietà funzionali sul prodotto finito. Quindi l'utilizzo
10 della vinaccia essiccata e micronizzata permette sorprendentemente di ottenere un compound polimerico a basso costo, senza o con bassi utilizzi di additivi derivanti da fonti non rinnovabili e senza la necessità di fasi di pre-estrazione e purificazione dei tannini.

Metodo di preparazione

15 La vinaccia utilizzata quale additivo/filler nel compound polimerico secondo la presente invenzione è preparata a partire dalle biomasse di Vitis come segue: la vinaccia è sottoposta a una prima fase di essiccazione in forno essiccatoio a una temperatura di 105°C per il tempo necessario a ottenere un'umidità residua che varia da 0 al 7 % p/p, preferibilmente minore o uguale al 5% p/p.

20 La vinaccia essiccata così ottenuta è sottoposta a una micronizzazione molto spinta che consente di ottenere una granulometria che varia da 0,5 a 300 micron, più preferibilmente da 0,5 a 70 micron, ancora più preferibilmente uguale a circa 5 micron.

Preferibilmente i polimeri utilizzati per la produzione di tessuti spalmati sono
25 polimeri in soluzione acquosa o in solvente e l'incorporazione della vinaccia essiccata e micronizzata è realizzata mediante formazione di una dispersione omogenea con mulini o con omogeneizzatori statore/rotore e con l'aiuto di additivi disperdenti.

Adatti additivi disperdenti possono essere scelti tra i derivati cellulosici come la



10 2019 0 0 0 0 0 0 0 73

carbossimetilcellulosa o altri disperdenti inorganici come la Bentonite.

Una volta preparato come sopra descritto il compound polimerico secondo la presente invenzione, esso viene spalmato per formare un film avente uno spessore di 0,9 mm circa, con una spalmatrice da laboratorio.

- 5 Per valutare l'effetto dei filler e dei componenti attivi sulle proprietà meccaniche del film (ed evitare che il supporto in tessuto possa falsare le misure), le prove sono state condotte spalmando il film su carta.

Il film viene poi asciugato e polimerizzato alla temperatura propria del polimero impiegato per ogni compound polimerico e staccato dalla carta.

- 10 Sul campione di film così ottenuto sono stati eseguiti i test di caratterizzazione delle proprietà meccaniche a seguito di invecchiamento accelerato mediante stress termoossidativo e fotoossidativo.

Invecchiamento accelerato

- 15 Il film è stato sottoposto a test di invecchiamento accelerato a un'umidità relativa (RH) dello 0%, mediante stress termoossidativo a 90°C ed esposto alla luce di una lampada UV al mercurio ($\lambda > 250$ nm) fino a un tempo di 1000 h (stress fotoossidativo).

Sono stati raccolti campioni a differenti tempi di esposizione e sono state valutate le degradazioni avvenute in tali campioni.

20 Prove

- Per testare le proprietà meccaniche sono stati eseguiti test in parallelo su film ottenuti a partire da compound polimerici in cui è stata incorporata vinaccia essiccata e micronizzata secondo l'invenzione e su film ottenuti da compound polimerici in cui è stata incorporata una uguale quantità di materiale
25 lignocellulosico (lignina, emicellulose e cellulosa) allo scopo di valutare l'effetto di additivazione con la vinaccia, avente una specifica composizione in tannini e olio, rispetto all'effetto di un filler con la stessa composizione lignocellulosica.

Per testare le proprietà anti UV e antiradicaliche sono stati eseguiti test in parallelo su film ottenuti a partire da compound polimerici in cui è stata

19

10 2019 0 000 00073

incorporata vinaccia essiccata e micronizzata secondo l'invenzione e su film ottenuti dal compound polimerico tal quale.

La proprietà meccaniche del film ottenuto (Modulo di Young, yield strenght, allungamento a rottura, resistenza a rottura) sono state testate secondo la norma

5 ASTM D 882:2012.

Per la verifica delle proteine estraibili è stato utilizzato il metodo ASTM 5712:2015.

Altre caratteristiche e vantaggi dell'invenzione risulteranno evidenti dai seguenti esempi riportati a scopo illustrativo e non limitativo.

10 Esempio 1

E' stato preparato un compound polimerico costituito da una dispersione di poliuretano (PU) (contenuto di solidi totali 45 % p/p; Viscosità (CPS):100-250; pH: 8) nella quale è stata incorporata una dispersione acquosa al 70% in peso di vinaccia di nebbiolo, micronizzata a 5 micron e con una umidità al 5%, nelle
15 seguenti percentuali in peso rispetto al peso totale della dispersione di poliuretano: 10%, 20 % e 30 %. La viscosità è misurata secondo il metodo ISO 3219:1993.

Sono state poi valutate le proprietà meccaniche di un campione di film in solo PU, di campioni di film in PU additivato con farina di legno (con composizione qualitativa in termini di cellulosa/emicellulosa/lignina analoga a quella della
20 vinaccia) e di campioni di film ottenuti a partire da compound polimerici con additivazione di vinaccia essiccata e micronizzata. I film sono stati preparati come indicato nella parte descrittiva della presente domanda e precisamente: la dispersione polimerica è stata inserita in un omogeneizzatore rotore/statore da laboratorio, a una velocità di 200 giri per minuto (rpm) ed è stata quindi
25 addizionata con una dispersione di acqua/vinaccia/disperdente precedentemente preparata fino a ottenere un compound omogeneo. Il compound è stato poi spalmato con una spalmatrice da laboratorio con racla manuale su carta di supporto a uno spessore di 0,9 mm. Successivamente il film è stato essiccato, polimerizzato, staccato dalla carta e testato.

10 2019 0 0 0 0 0 0 0 7 3

I test per la valutazione dell'attività anti-UV e antiossidativa sono stati eseguiti su campioni rappresentativi, dopo averli sottoposti ad invecchiamento accelerato mediante stress termoossidativo e fotoossidativo.

Film ottenuto dal compound caricato con vinaccia secondo l'invenzione		
	Modulo di Young (psi)	Yield strenght (ksi)
PU Tal Quale	0,0035 10^6	5
PU con il 10 % di vinaccia	0,0038 10^6	5,2
PU con il 20 % di vinaccia	0,0045 10^6	5,5
Pu con il 30 % di vinaccia	0,0060 10^6	6,1

Film ottenuto dal compound caricato con farina di legno		
	Modulo di Young (psi)	Yield strenght (ksi)
PU Tal Quale	0,0035 10^6	5
PU con il 10 % di cellulosa	0,0030 10^6	4,7
PU con il 20 % di cellulosa	0,0027 10^6	4,1
PU con il 30 % di cellulosa	0,0021 10^6	3,7

5

Film ottenuto dal compound tal quale		
Tempo d'invecchiamento (h)	Allungamento a rottura (%)	Resistenza a rottura (MPa)
0	30,3	37,3
500	29,8	38,1
1000	26,1	37,5

Film ottenuto dal compound con il 30 % di vinaccia secondo l'invenzione		
Tempo d'invecchiamento (h)	Allungamento a rottura (%)	Resistenza a rottura (MPa)
0	29,5	40,2
500	29,2	38,1
1000	28,8	37,9

Le precedenti tabelle mostrano come il contenuto di olio di vinacciolo presente nella vinaccia, agisca sorprendentemente da compatibilizzante, permettendo allo stesso tempo un miglioramento delle proprietà meccaniche del film ottenuto e una distribuzione/azione omogenea dei tannini. I risultati sopra esposti mostrano anche come il contenuto di tannini della vinaccia agisca come additivo antiossidante, anti UV, chelante, determinando una maggiore resistenza del film ottenuto agli stress termoossidativo e fotoossidativo, senza necessità di una fase preventiva di estrazione e purificazione dei tannini.

15

1.0 2019 0 000 00073

Al contrario una uguale aggiunta di filler di natura lignocellulosica determina un abbassamento delle proprietà meccaniche e una ridotta resistenza del film ottenuto agli stress termoossidativo e fotoossidativo.

Esempio 2.

- 5 E' stato preparato un compound polimerico costituito da una dispersione di polivinilcloruro (PVC) (contenuto di solidi totali 35 % p/p; Viscosità (CPS):80-150; pH: 7,5), nella quale è stata incorporata una dispersione acquosa al 70% di vinaccia avente le stesse caratteristiche indicate nell'esempio 1 nelle seguenti percentuali in peso rispetto al peso totale della dispersione di polivinilcloruro:
- 10 10%, 20 % e 30 %.

Sono state poi valutate le proprietà meccaniche di un campione di film in solo PVC, di campioni di film in PVC additivato con cellulosa pura e di campioni di film ottenuti a partire da compound polimerici con additivazione di vinaccia. I film sono stati preparati come indicato nell'esempio 1.

- 15 I test per la valutazione dell'attività anti-UV e antiossidativa sono stati eseguiti su campioni rappresentativi, dopo averli sottoposti ad invecchiamento accelerato mediante stress termoossidativo e fotoossidativo.

Film ottenuto dal compound caricato con vinaccia secondo l'invenzione		
	Modulo di Young (psi)	Yield strenght (ksi)
PVC Tal Quale	30 10^6	6,1
PVC con il 10 % di vinaccia	32 10^6	6,3
PVC con il 20 % di vinaccia	34 10^6	6,4
PVC con il 30 % di vinaccia	35 10^6	6,5

Film ottenuto dal compound caricato con farina di legno		
	Modulo di Young (psi)	Yield strenght (ksi)
PVC Tal Quale	30 10^6	6,1
PVC con il 10 % di cellulosa	30 10^6	6,1
PVC con il 20 % di cellulosa	27 10^6	6
PVC con il 30 % di cellulosa	23 10^6	5,7



Francisco Kahan

[Signature]

10 2019 0 0 0 0 0 0 7 3



RIVENDICAZIONI

1. Compound polimerico per la produzione di tessuti spalmati comprendente vinaccia essiccata e micronizzata e almeno un polimero.
2. Compound polimerico secondo la rivendicazione 1, dove la vinaccia
5 essiccata e micronizzata ha una granulometria che varia da 0,5 a 300 micron, più preferibilmente da 0,5 a 70 micron, ancora più preferibilmente uguale a circa 5 micron e un contenuto di umidità che varia da 0 al 7 %p/p, preferibilmente minore o uguale al 5% p/p.
3. Compound polimerico secondo una o più delle precedenti rivendicazioni,
10 comprendente un polimero scelto tra polivinilcloruro (PVC), poliuretano (PU), poliammide (PA), acido polilattico (PLA), policarbonato (PC), lattici di gomma naturali e sintetici, e miscele degli stessi, preferibilmente i polimeri sono polivinilcloruro (PVC), poliuretano (PU), poliammide (PA) e lattici di gomma naturali, e miscele degli stessi.
- 15 4. Compound polimerico secondo una o più delle precedenti rivendicazioni comprendente un polimero di origine parzialmente o completamente vegetale scelta tra acido polilattico (PLA), poliidrossosalcanoato (PHA), poliidrossobutirrato (PHB) e poliuretano (PU), e miscele degli stessi, preferibilmente i polimeri sono polidrossobutirrato (PHB) e poliuretano (PU), e
20 miscele degli stessi.
5. Compound polimerico secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, dove il compound polimerico comprende una quantità che varia dallo 0,05 a 100 pph (parts per hundred polymer) di vinaccia essiccata per 100 parti di polimero.
6. Uso di vinaccia essiccata e micronizzata quale filler e ingrediente attivo in
25 un compound polimerico per la produzione di tessuti spalmati.
7. Uso secondo la rivendicazione 6, dove la vinaccia essiccata e micronizzata ha una granulometria che varia da 0,5 a 300 micron, più preferibilmente da 0,5 a 70 micron, ancora più preferibilmente uguale a circa 5 micron e un contenuto di umidità che varia da 0 al 7 %p/p, preferibilmente minore o uguale al 5% p/p.

Milano-Monza-Brianza-Lodi
01 GEN 2019

10 2019 0 0 0 0 0 0 7 3

8. Uso secondo una o più delle precedenti rivendicazioni 6 o 7, dove la vinaccia essiccata e micronizzata è addizionata a un polimero scelto tra polivinilcloruro (PVC), poliuretano (PU), poliammide (PA), acido polilattico (PLA), policarbonato (PC), lattici di gomma naturali e sintetici, e miscele degli stessi, preferibilmente i polimeri sono polivinilcloruro (PVC), poliuretano (PU), poliammide (PA) e lattici di gomma naturali, e miscele degli stessi.
9. Uso secondo una o più delle precedenti rivendicazioni 6 o 7, dove la vinaccia essiccata e micronizzata è addizionata a un polimero di origine parzialmente o completamente vegetale scelto tra acido polilattico (PLA), poliidrossalcanoato (PHA), poliidrossobutirrato (PHB) e poliuretano (PU), e miscele degli stessi, preferibilmente i polimeri sono poliidrossobutirrato (PHB) e poliuretano (PU), e miscele degli stessi.
10. Uso secondo una o più delle precedenti rivendicazioni da 6 a 8, dove il compound polimerico comprende una quantità che varia dallo 0,05 a 100 pph (parts per hundred polymer) di vinaccia essiccata per 100 parti di polimero.

Renzo Redini

