

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 834 319**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/20 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2013 E 13425135 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2020 EP 2857194**

54 Título: **Láminas multipared**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.06.2021

73 Titular/es:

**ONDAPLAST S.P.A. (100.0%)
Via Crocetta 3310
47020 Longiano FC, IT**

72 Inventor/es:

**PAOLUCCI, FABRIZIO;
BOGHI, CLAUDIO;
DI CREDICO, FRANCESCO y
CELLI, ANNAMARIA**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 834 319 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

Láminas multipared

5 **Campo técnico de la invención**

La invención se refiere a una lámina multipared que comprende una composición que comprende matrices de poliolefina y nanoarcillas.

10 La invención asimismo se refiere a un procedimiento para preparar dicha lámina multipared.

Antecedentes de la invención

15 Los materiales nanocompuestos basados en polímeros son polímeros cuyas características (mecánicas, térmicas, ópticas) pueden modificarse convenientemente mezclándolas con nanocargas, es decir, cargas constituidas por partículas con un tamaño menor que 100 nm. Estas cargas se distinguen generalmente por su forma, o más precisamente por su relación de forma. Cuando se añade una nanocarga, el material adquiere características distintas a las del polímero o carga inalterada, ya que sus propiedades son dictadas por las características de la interfaz y por el grado de dispersión. Generalmente, con la adición de nanocargas se intenta mejorar el rendimiento del producto, tal como por ejemplo:

- 20 i) rigidez, que si es lo suficientemente alta permite sustituir piezas metálicas por compuestos poliméricos, que son mucho más ligeros y fáciles de fabricar industrialmente, y por tanto más económicos;
- 25 ii) impermeabilidad a gases y vapores, que permitiría obtener nuevos productos de alto rendimiento en lugar de materiales bicomponentes difíciles de procesar y reciclar;
- iii) resistencia a la abrasión, que suele ser muy baja, especialmente en poliolefinas.

30 Es de especial interés el uso de nanoarcillas para mezclarlas con polímeros. La estructura laminar de estos compuestos confiere características particulares al producto, tal como por ejemplo, una reducida permeabilidad a los gases.

35 Las principales aplicaciones de los materiales nanocompuestos se refieren al sector de la automoción, al sector del envasado (como en el caso de las botellas de cerveza de plástico de alta barrera) o al sector agrícola (por ejemplo, el suministro de películas nanocompuestas para cubrir invernaderos).

40 No se conoce el uso de estos materiales nanocompuestos en el campo de las láminas multipared. El documento DE 296 01 848 U1 describe una composición termoplástica para la producción de láminas multipared, que consiste en una mezcla de un primer polipropileno copolímero y un segundo polipropileno copolímero con una carga de talco.

Este objetivo y otros objetos se consiguen mediante el objeto de la presente invención.

45 **Sumario de la invención**

Un primer aspecto de la invención se refiere a una lámina multipared que comprende una composición que comprende

- 50 i) matrices de poliolefina, y
- ii) nanoarcillas.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una lámina multipared según la presente invención, en el que dicho procedimiento comprende la etapa de mezclamiento mecánico de:

- 55 i) una matriz de poliolefina,
- ii) nanoarcilla, y opcionalmente
- iii) aditivos

60 como se define en la presente invención;

en el que dicha nanoarcilla se mezcla

- directamente con la matriz de poliolefina; o

65

- después de mezclarla con una mezcla madre y posteriormente añadirla a la matriz de poliolefina, y en el que dicha nanoarcilla está comprendida en dicha mezcla madre en el intervalo de 10-60% del peso total de dicha mezcla madre; a una temperatura de por lo menos 180°C, preferentemente comprendida entre 180 y 220°C, durante un tiempo de residencia mínimo de 90 segundos. Además, las formas de realización preferidas están comprendidas por las reivindicaciones dependientes.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

Nanoarcilla

Para los fines de la presente invención, el término “nanoarcilla” designa un mineral estratificado, que puede ser sintético o natural, y está formado por capas muy delgadas que generalmente están enlazadas por contraiones. El grosor de la capa es aproximadamente 1 nm, y las dimensiones laterales pueden variar desde 300 Å hasta varios micrómetros, dependiendo del silicato particulado, del origen de la arcilla, y del método de preparación (por ejemplo, para la arcilla preparada por molienda, el tamaño lateral de los componentes está típicamente comprendido en el intervalo de 0.1-1.0 mm). Por tanto, la relación longitud/grosor de estas capas es particularmente alta, con valores superiores a 1000.

Matriz de poliolefina

Para los fines de la presente invención, se entiende por “matriz de poliolefina” un polímero termoplástico obtenido por polimerización de olefinas o alquenos.

Lámina multipared

Para los fines de la presente invención, la expresión “lámina multipared” hace referencia a una lámina de material polimérico obtenida mediante un procedimiento de extrusión, y formada por dos láminas resistentes que se unen entre sí mediante varillas perpendiculares a dichas láminas. Las principales características son el peso ligero y la capacidad de aislamiento debido a la presencia de espacios vacíos entre las varillas.

La presente invención se refiere a una lámina multipared que comprende una composición que comprende

- i) matrices de poliolefina, y
- ii) nanoarcillas.

Preferentemente, dichas matrices de poliolefinas se seleccionan de entre el grupo constituido por: polipropileno homopolímero, copolímero, terpolímero, en las que dicho polipropileno homopolímero, copolímero, terpolímero comprende una alfa olefina seleccionada de entre el grupo constituido por etileno y una olefina lineal o ramificada que tiene 3 a 8 átomos de carbono.

Estas matrices de poliolefina presentan un índice de fluidez (MFR) comprendido entre 0.1 y 50 g/10 minutos a 230°C/2.16 kg, preferentemente un MFR comprendido entre 0.1 y 10 g/10 minutos, 230°C/2.16 kg; estos valores están según la norma ISO 1133.

La arcilla es un mineral estratificado, preferentemente una hidrotalcita o un silicato.

En una forma de realización preferida, dichas nanoarcillas son silicatos. Incluso más preferentemente, dichas nanoarcillas de silicato son nanoarcillas esmécticas. Incluso más preferentemente, dichas nanoarcillas esmécticas están constituidas por montmorilonita.

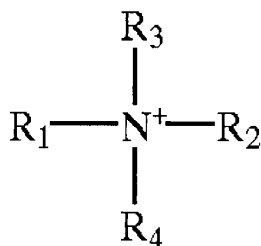
Las nanoarcillas utilizadas en la presente invención, particularmente los silicatos estratificados, comprenden generalmente una fracción de componente orgánico.

Los componentes orgánicos preferentemente utilizados se seleccionan de entre el grupo constituido por sales orgánicas de amonio, tales como por ejemplo, sales de amonio de sebo hidrogenado.

Preferentemente, dichas nanoarcillas se modifican o se dejan inalteradas.

Las arcillas estratificadas se pueden modificar con moléculas orgánicas, generalmente mediante reacciones de intercambio de contraiones. En las arcillas catiónicas es posible introducir iones orgánicos de amonio, que se intercalan entre las capas laminares de las arcillas, aumentando la distancia entre dichas capas y facilitando una intercalación de las macromoléculas poliméricas entre las capas de arcilla. Como se ha expuesto en varias patentes, tal como el documento WO93/04118, como agente modificador de la arcilla se introduce una sal de amonio cuaternario que convierte la arcilla de hidrófila en organófila.

A continuación se proporciona un ejemplo de una molécula modificadora:



5 El segmento R_1 es una cadena de alquilo que presenta de 2 a 22 átomos de carbono, y es lineal o ramificada, mientras que los grupos R_2 , R_3 , R_4 se seleccionan de entre el grupo constituido por: hidrógeno, grupos alquilo y grupo arilo, preferentemente un grupo alquilo que presenta 2 a 8 átomos de carbono.

10 Preferentemente, la nanoarcilla está comprendida en el intervalo 0.1-6.0% en peso, por 100 partes en peso de matriz de poliolefina, considerando solo la fracción inorgánica. Todas las cantidades referenciadas se refieren a la nanoarcilla deshidratada.

15 Preferentemente, la composición de la presente invención comprende uno o más aditivos seleccionados de entre el grupo constituido por: compatibilizadores, estabilizadores UV, estabilizadores térmicos, agentes antiestáticos, retardadores de llama, agentes nucleantes y pigmentos. Incluso más preferentemente, dicho aditivo es un compatibilizador. Dicho compatibilizador facilita la dispersión de la nanoarcilla dentro de la matriz polimérica. Este compatibilizador presenta preferentemente la misma naturaleza química que la matriz polimérica, pero está modificado con grupos polares en el interior, preferentemente con un ácido carboxílico o un anhídrido. Resulta
20 preferido utilizar un copolímero que se injerta en una matriz polimérica formada por una poliolefina con una olefina comprendida entre etileno y una alfa olefina que presenta 3 a 8 átomos de carbono.

La matriz de olefina del compatibilizador es preferentemente la misma que la del componente principal. El
25 componente polar se injerta directamente en la matriz de poliolefina con un contenido entre 0.5 y 3.0% con respecto al peso total de la poliolefina injertada.

Preferentemente, el compatibilizador que se usa es un polipropileno injertado con anhídrido maleico.

30 Preferentemente, el compatibilizador está comprendido en el intervalo 0.5-1% en peso de la matriz de poliolefina.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar láminas multipared según la presente invención.

35 Cabe señalar que las principales dificultades para la obtención de un nanocompuesto están ligadas a la agregación espontánea de las nanopartículas; por consiguiente, la dispersión (exfoliación) eficaz del mismo dentro del material polimérico es bastante difícil de conseguir.

Este problema se ha resuelto con el procedimiento según la presente invención, en el que dicho procedimiento comprende las etapas de

40 I) mezclar:

- 45 I.i) la matriz de poliolefina;
I.ii) la nanoarcilla, y opcionalmente
I.iii) aditivos

como se define anteriormente;

en el que dicha nanoarcilla se mezcla

- 50 - directamente con la matriz de poliolefina; o
- 55 - después de mezclarla en una mezcla madre y posteriormente añadirla a la matriz de poliolefina, y en el que dicha nanoarcilla está comprendida en dicha mezcla madre en el intervalo de 10-60% en peso del peso total de dicha mezcla madre;

II) extruir la mezcla obtenida de la etapa I);

a una temperatura de por lo menos 180°C, comprendida preferentemente entre 180 y 220°C, durante un tiempo de residencia mínimo de 90 segundos.

5 Preferentemente, dicha matriz de poliolefina está en estado fundido.

10 Preferentemente, la lámina multipared de la presente invención se prepara por medio de una extrusora del tipo de tornillo simple o doble, preferentemente con un valor alto de esfuerzo de cizallamiento independientemente de la relación L/D, en la que L/D hace referencia a la relación entre la longitud de la parte roscada del tornillo y el diámetro nominal del tornillo, que normalmente se utiliza para expresar la longitud nominal del tornillo.

15 El procedimiento de mezcla en estado fundido dispersa uniformemente la nanocarga, lo que conduce a un alto grado de exfoliación de la carga mineral.

El procedimiento de extrusión se ha optimizado para asegurar la exfoliación y buena dispersión de las cargas dentro de la matriz, considerando los parámetros de temperatura, tiempo de residencia de la mezcla en la mezcladora y el cizallamiento que se debe aplicar internamente.

20 La temperatura varía entre 180 y 220°C; el tiempo de residencia es función del tipo y características de la extrusora; el tiempo mínimo es 90 segundos, y puede ser incluso superior a 600 segundos. En cuanto al cizallamiento, es necesario asegurar un cizallamiento que debe ser medio-alto.

25 Si se procede con una mezcla madre que contiene una nanoarcilla bien dispersada y exfoliada, el procedimiento asimismo se puede realizar con una extrusora de un solo tornillo, con la optimización adecuada de los parámetros del procedimiento.

30 Por tanto, la presente invención permite encontrar un buen compromiso entre la mejora de estas propiedades, incluso con un bajo contenido de nanocargas, y la eliminación parcial de los defectos que normalmente se presentan durante la etapa de producción de la lámina.

La lámina multipared que deriva del procedimiento mencionado anteriormente puede tener varios gramajes en un intervalo comprendido entre 160 y 10,000 g/m², preferentemente entre 200 y 4,000 g/m².

35 El campo de aplicación de este producto se encuentra en los sectores de publicidad, farmacéutico, construcción, alimentación, agricultura, envasado, y electrodomésticos.

La adición de nanoarcillas mejora, aunque en pequeños porcentajes, propiedades mecánicas tales como:

- 40
- módulo de elasticidad,
 - módulo de compresión,
 - resistencia a la tracción;
 - permeabilidad a los gases (CO₂, N₂, O₂, vapor de agua) de la matriz de poliolefina;
 - propiedades de resistencia a la llama, ya que las nanoarcillas ayudan a los retardadores de llama;

45

 - control reológico de la matriz de poliolefina durante la etapa de producción en estado fundido;
 - afinidad de la lámina por sustancias polares que normalmente tienen una afinidad limitada;
 - propiedades antibacterianas, impartidas por medio de modificaciones adaptadas a la carga inorgánica.

50 Los siguientes son ejemplos destinados a explicar con mayor detalle el objeto de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

55 Una muestra que contiene 10% en peso de mezcla madre al 50% en peso de montmorilonita modificada y copolímero PP del tipo TotalFina PPC 3336, con un MFR igual a 1.3 g/10 min, con una composición igual al 87% en peso, AntiUV master con composición al 3% en peso se alimentó mediante una unidad de dosificación gravimétrica dentro de una extrusora de un solo tornillo con una relación L/D igual a 33.

60 Los parámetros operativos son:

- temperatura del tornillo: 215°C;
- presión 60 bares;
- velocidad de rotación del tornillo: 36 rpm;

65

- caudal en la salida: 660 kg/h.

ES 2 834 319 T3

El producto que sale en la salida de la extrusora se procesa para producir una lámina multipared con un grosor de 3.5 mm, y un gramaje de 1200 g/metro cuadrado.

5 Se realizaron ensayos para la caracterización mecánica de la muestra de nanocompuesto resultante (muestra 2), en comparación con el copolímero de tipo TotalFina PPC3336 sin tratar (muestra 1).

Estas propiedades mecánicas se realizaron con el siguiente método:

10 para los ensayos de tracción, se utilizaron probetas obtenidas directamente de la lámina multipared con un grosor de 3.5 mm y con un tamaño de 200 x 50 mm. La medida se realizó a una velocidad de deformación igual a 1 mm/min y a una temperatura de 23°C. Para los ensayos de compresión, las probetas presentan un tamaño de 50 x 50 mm.

15 La permeabilidad a los gases se determinó según la norma DIN 53380, a la temperatura de 23°C con muestras con un grosor de 100 µm y caracterizadas por 0% de humedad relativa en peso.

Muestra	1	2
Límite elástico a la compresión (MPa)	21.88	23.76
Módulo de tracción (MPa)	600	715
tasa de transmisión de O ₂ (cm ³ /m ² xdxbar)	454	369
tasa de transmisión de N ₂ (cm ³ /m ² xdxbar)	206	158
tasa de transmisión de CO ₂ (cm ³ /m ² xdxbar)	1530	1307

Ejemplo 2

20 Una muestra que contiene 6% en peso de montmorilonita modificada, copolímero del tipo TotalFina PPC3336, con un MFR de 1.3 g/10 min con una composición igual a 91% en peso, polipropileno injertado a anhídrido maleico (tal como Polybond 3200 de Chemtura) con una composición igual a 3% en peso, se introduce mediante una unidad de dosificación gravimétrica dentro de una extrusora de doble tornillo modelo ZSK 18 con una relación L/D igual a 30.

25 Los parámetros operativos son:

- temperatura del tornillo: 200°C;
- presión: 22 bares;
- 30 - número de vueltas de tornillo: 130 RPM;
- caudal en la salida: 4.5 kg/h;
- tiempo de residencia: 180 segundos;
- velocidad de cizallamiento = 120 s⁻¹.

35 Las propiedades mecánicas se determinaron según la norma ISO 527-2 sobre probetas obtenidas por moldeo por inyección con dimensiones de 170 x 10 x 4 mm.

40 La resistencia a la tracción a la fluencia (en MPa) se determinó según la norma ISO 527-2 en probetas obtenidas por moldeo por inyección con dimensiones de 170 x 10 x 4 mm. La medida se realizó a una velocidad de deformación de 50 mm/min y a una temperatura de 23°C.

45 El módulo de tracción se determinó según la norma ISO 527-2 sobre probetas obtenidas por moldeo por inyección con dimensiones de 117 x 10 x 4 mm. La medida se realizó a una velocidad de deformación igual a 1 mm/min y a una temperatura de 23°C.

La permeabilidad a los gases se determinó según la norma DIN 53380, a una temperatura de 23°C, con muestras que tenían un grosor de 100 µm y 0% en peso de humedad relativa.

50 La comparación se realizó entre el copolímero de tipo TotalFina PPC3336 tal cual (muestra 1) y la mezcla de material nanocompuesto resultante obtenida y enumerada en el ejemplo 2 (muestra 2).

Muestra	1	2
Límite elástico a la compresión (MPa)	24.00	27.13
Módulo de tracción (MPa)	1300	1700
tasa de transmisión de O ₂ (cm ³ /m ² xdxbar)	454	201
tasa de transmisión de N ₂ (cm ³ /m ² xdxbar)	206	45
tasa de transmisión de CO ₂ (cm ³ /m ² xdxbar)	1530	786

Ejemplo 3

5 Una muestra que contiene 10% en peso de una mezcla madre con 20% de montmorilonita modificada con sales de plata capaces de conferir propiedades antibacterianas a la lámina, copolímero del tipo TotalFina PPC 3336, con un MFR de 1.3 g/10 minutos con una composición igual a 90%, se introdujo por medio de un dispositivo de dosificación gravimétrico dentro de una extrusora modelo ZSK 18 de doble tornillo con una relación L/D igual a 30.

Los parámetros operativos son:

- 10 - temperatura del tornillo: 200°C;
- presión: 20 bares;
- número de vueltas del tornillo: 130 rpm;
- caudal en la salida: 2.5 kg/hora;
15 - tiempo de residencia: 180 segundos;
- velocidad de cizallamiento = 100 segundos-1.

Esta muestra se analizó según la norma JIS Z 2801, y se encontró que era un biocida y, de este modo, se puede clasificar como material antibacteriano.

REIVINDICACIONES

1. Lámina multipared que comprende una composición que comprende
- 5 i) matrices de poliolefina y
 ii) nanoarcillas.
2. Lámina multipared según la reivindicación 1, en la que dichas matrices de poliolefina se seleccionan de entre el grupo que consiste en: polipropileno homopolímero, copolímero, terpolímero, en la que dicho polipropileno homopolímero, copolímero, terpolímero comprenden una alfa olefina seleccionada de entre el grupo que consiste en etileno y una olefina lineal o ramificada que presenta 3 a 8 átomos de carbono.
- 10
3. Lámina multipared según una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha nanoarcilla está comprendida entre 0.1 y 6% en peso de componente inorgánico por 100 partes en peso de matriz de poliolefina.
- 15
4. Lámina multipared según una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que dichas nanoarcillas están modificadas.
5. Lámina multipared según una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que dichas nanoarcillas son silicatos.
- 20
6. Lámina multipared según la reivindicación 5, en la que dichas nanoarcillas de silicato son nanoarcillas esmécticas.
7. Lámina multipared según la reivindicación 6, en la que dichas nanoarcillas esmécticas son montmorilonita.
8. Lámina multipared según una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición comprende uno o más aditivos seleccionados de entre el grupo que consiste en: compatibilizadores, estabilizadores UV, estabilizadores térmicos, agentes antiestáticos, retardadores de llama, agentes nucleantes y pigmentos.
- 30
9. Lámina multipared según la reivindicación 8, en la que dicho aditivo es un compatibilizador.
10. Lámina multipared según una o más de las reivindicaciones 8 y 9, en la que dicho compatibilizador está presente entre 0.5 y 3% en partes en peso de la matriz de poliolefina.
- 35
11. Procedimiento para preparar una lámina multipared según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho procedimiento comprende las etapas de
- 40 I) mezclar:
- I.i) dicha matriz de poliolefina;
- I.ii) dicha nanoarcilla, y opcionalmente
- I.iii) dichos aditivos
- 45 en el que dicha nanoarcilla se mezcla
- directamente con la matriz de poliolefina; o
- después de mezclar en una mezcla madre y posteriormente unida a la matriz de poliolefina, y en el que dicha nanoarcilla está comprendida en dicha mezcla madre en el intervalo de 10-60% del peso total de dicha mezcla madre;
- 50
- II) extruir la mezcla obtenida de la etapa I);
- 55 a una temperatura de por lo menos 180°C, comprendida preferentemente entre 180 y 220°C, durante un tiempo de residencia mínimo de 90 segundos.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que dicha matriz de poliolefina está en estado fundido.