



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 482**

51 Int. Cl.:  
**B32B 27/18** (2006.01)  
**B32B 27/32** (2006.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08705134 .8**  
96 Fecha de presentación : **05.02.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2117834**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.11.2009**

54 Título: **Materiales poliolefinicos estirados y objetos producidos a partir de los mismos.**

30 Prioridad: **05.02.2007 EP 07101763**  
**24.09.2007 EP 07117062**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**05.08.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**05.08.2011**

73 Titular/es: **LANKHORST PURE COMPOSITES B.V.**  
**Prinsengracht 2**  
**8607 AD Sneek, NL**

72 Inventor/es: **Jacobs, Johannes Antonius Joseph**

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 363 482 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**

Materiales poliolefinicos estirados y objetos producidos a partir de los mismos.

5 La presente invención se refiere a materiales poliolefinicos estirados que tienen propiedades mecánicas mejoradas, en particular resistencia y elasticidad mejoradas (módulo E). La presente invención se refiere además a objetos (tela, placas y estructuras tridimensionales) producidos a partir de estos materiales poliolefinicos estirados.

10 Se conoce del documento WO-A-03/08190 que los materiales poliolefinicos coextruidos (cintas, películas o hilos) de muy alta resistencia y elasticidad se pueden preparar estirando estos materiales hasta relaciones de estirado elevadas (a saber mayor de 12). El módulo E de estos materiales puede ser tan elevado como, como mínimo, 10 GPa, mientras que la resistencia a la tracción puede ser fácilmente, como mínimo, 250 MPa. Un procedimiento de estirado preferente según el documento WO-A-03/08190 implica el estirado multietapa, preferentemente a diferentes temperaturas.

15 El documento US-A-2007/0007688 da a conocer polímeros obtenidos mediante rotación de gel.

20 El documento US-A-5 118 566 da a conocer materiales poliolefinicos orientados biaxialmente, en los que las propiedades mecánicas se mejoran mediante la adición de resinas, tales como polímeros de estireno. No se dan a conocer ni se divulgan en este documento relaciones de estirado elevadas.

El documento WO-A-2004/101660 describe películas de poliolefina orientadas biaxialmente, que son microporosas.

25 Los documentos US-A-2007/0007688, US-A-5 118 566 y WO-A-2004/101660 no describen ni sugieren el estirado de forma monoaxial de materiales poliolefinicos para obtener elevados valores de elasticidad.

30 La presente invención da a conocer materiales poliolefinicos estirados que tienen propiedades mecánicas comparables o incluso mejoradas con respecto a los obtenidos según el documento WO-A-03/08190, a la vez que no se limita a materiales coextruidos.

35 Se ha encontrado que la utilización de ciertos aditivos, en particular nanomateriales, tales como agentes de nucleación, conjuntamente con las poliolefinas conducen a productos que pueden ser estirados hasta relaciones de estirado mucho más elevadas de las poliolefinas y de esta manera se puede obtener un material poliolefinico que tiene propiedades mecánicas finales muy favorables, particularmente una elasticidad y/o resistencia excelentes. Por tanto, en un primer aspecto la presente invención se refiere a un material poliolefinico estirado que tiene un módulo E, como mínimo, de 17 GPa, preferentemente, como mínimo, de 20 GPa y una resistencia, como mínimo, de 400 MPa, que comprende una poliolefina y uno o más nanomateriales, cuyo material poliolefinico es obtenible mediante un procedimiento que comprende una etapa de estirado en la que el material es estirado hasta una relación de estirado, como mínimo, de 16.

40 Preferentemente, los materiales poliolefinicos estirados de la presente invención tienen un módulo E, como mínimo, de 24 GPa, más preferentemente, como mínimo, de 26 Gpa, aún más preferentemente, como mínimo, de 29 GPa.

45 Preferentemente, los materiales poliolefinicos estirados de la presente invención tienen una resistencia, como mínimo, de 500 MPa, más preferentemente, como mínimo, de 750 Mpa, aún más preferentemente, como mínimo, de 860 MPa.

50 Los productos de la presente invención se preparan de forma adecuada mediante un procedimiento que comprende las etapas de: proporcionar una mezcla de un material poliolefinico y un nanomaterial, cuyo nanomaterial se dispersa preferentemente en una escala molecular en el material poliolefinico, extruir esta mezcla seguido de una etapa de estirado en la que el material se estira hasta una relación de estirado total, como mínimo, de 16. La dispersión del nanomaterial, tal como un agente de nucleación, se puede conseguir en una etapa por separado en la que el nanomaterial se mezcla con una primera porción del material poliolefinico, produciendo de esta manera un lote principal (por ejemplo, que tiene un contenido de nanomaterial, tal como un agente de nucleación, de hasta un 50% en peso), y posteriormente mezclar este lote principal con el resto del material poliolefinico, antes de la etapa de extrusión. De esta manera se favorece una buena dispersión del nanomaterial a través de todo el material poliolefinico.

60 En el contexto la presente invención, el material se define que cumple un nivel mínimo de la relación de estirado total (TSR). La TSR se define como el grado de estirado (monoaxialmente) de una masa fundida isotrópica hasta la cinta o película final. Generalmente, se define por la diferencia de velocidad entre los rodillos de estirado. El valor real de TSR se puede determinar a partir de la birrefringencia y/o del módulo E de la película, cinta o hilo finales (en la dirección del estirado).

65 Los materiales poliolefinicos de la presente invención, que se pueden obtener mediante el procedimiento descrito anteriormente, pueden ser materiales poliolefinicos coextruidos, así como materiales de composición única, por

ejemplo, monomateriales de polietileno o polipropileno. La presente invención también abarca las fibras multifilamento, basadas en fibras coextruidas o en fibras de monomaterial. Si se utilizan los materiales coextruidos del documento WO-A-03/08190 según la presente invención, se pueden obtener productos que tienen valores mejorados de elasticidad y/o resistencia mecánica.

Se cree que los materiales poliolefinicos de la presente invención son nuevos de por sí, y se diferencian de los materiales de la técnica anterior particularmente debido a su elevada elasticidad (módulo E), como mínimo, de 17 GPa, preferentemente, como mínimo, de 20 GPa. La elasticidad se puede determinar de forma adecuada mediante la norma ISO 527.

La resistencia de los materiales de la presente invención es también elevada con respecto a los materiales de la técnica anterior. Habitualmente, se puede obtener una resistencia a la tracción mayor de 400 MPa, o incluso mayor de 500 MPa. La resistencia a la tracción se puede determinar de forma adecuada mediante la norma ISO 527.

El nanomaterial que se utiliza en la presente invención puede actuar como un agente de nucleación, preferentemente como un material de nucleación inorgánico. Agentes de nucleación inorgánicos preferentes se seleccionan entre uno o más componentes seleccionados entre materiales inorgánicos en forma de placa (estratificados), tales como nanoarcillas naturales o sintéticas, nanoarcillas modificadas con grupos orgánicos; materiales fibrosos o en forma de aguja, tales como bigotes metálicos, bigotes o nanotubos de carbono; materiales esféricos; zeolitas; alúmina; sílice; y materiales de silicato de aluminio o de magnesio. Estos materiales se utilizan preferentemente en una forma muy finalmente dividida, generalmente también referidas como nanomateriales (por ejemplo, nanoarcillas). Las partículas que componen estos materiales pueden tener por ejemplo, como mínimo, una dimensión en la escala nanomolecular, por ejemplo de 1-100 nm, mientras que en las otras dimensiones pueden ser varias decenas o cientos de nanómetros, por ejemplo, de 10-1000 nm. Arcillas adecuadas, por ejemplo, son las arcillas de tipo esmectita, en particular montmorillonita, tales como la obtenible de forma comercial Nanocor®, pero también materiales en forma de agujas. Zeolitas adecuadas, por ejemplo, son ZSM-5, zeolita beta, mordenita, ferrierita y/o zeolita Y.

El nanomaterial no tiene que actuar necesariamente como un agente de nucleación, a saber, un compuesto que contribuye a las propiedades de nucleación del material polimérico. También es posible que contribuya a las propiedades de estirado de la poliolefina de alguna otra manera y por consecuencia a las propiedades mecánicas mejoradas del material, particularmente resistencia y elasticidad. Por ejemplo, sin desear estar unido a ninguna teoría, se cree que el nanomaterial puede facilitar el proceso de estirado, por ejemplo, cambiando la estructura de la interfaz entre las partes cristalinas resultantes en el material y la fase amorfa.

También es posible utilizar agentes de nucleación orgánicos. Los agentes de nucleación orgánicos generalmente requieren una relación de estirado mayor para obtener las propiedades mecánicas mejoradas con respecto a los agentes de nucleación inorgánicos. Entre los agentes de nucleación orgánicos adecuados se encuentran derivados de sorbitol, tales como 1,3:2,4-di(3,4-dimetilbencilideno) sorbitol (DMDBS), comercialmente obtenible con el nombre comercial Millad®, por ejemplo, Millad® 3988. Otros agentes de nucleación adecuados son aquellos obtenibles con el nombre comercial Hyperform®.

Preferentemente, la cantidad de nanomaterial es inferior a un 10, más preferentemente inferior a un 5, aún más preferentemente inferior a un 3% en peso, incluso aún más preferentemente inferior a un 2% en peso, lo más preferente aproximadamente un 1%, en base al peso del material final (estirado). La cantidad mínima de aditivos puede variar, y es típicamente aproximadamente un 0,01% en peso, preferentemente aproximadamente un 0,05% en peso, más preferentemente aproximadamente un 0,1% en peso.

El grado de dispersión del nanomaterial (en particular la nanoarcilla) en el material polimérico puede variar desde una estructura intercalada a una estructura totalmente exfoliada (es decir, el grado de dispersión más alto, en el que las partículas que componen el nanomaterial están completamente separadas unas de otras por el material polimérico, evitando la aglomeración del nanomaterial. Lo más preferente, el nanomaterial está casi totalmente a totalmente exfoliado. El nanomaterial se puede proporcionar por separado o junto con el polímero en forma líquida, en polvo o en forma de gránulos. También se puede proporcionar como un lote principal (concentrado) por separado o junto con el resto del material polimérico. También se puede premezclar y/o mezclar con el material polimérico antes de que se envíe al extrusor.

Resulta muy sorprendente que los aditivos de nanomaterial en estas bajas dosis tengan una influencia tan marcada sobre la capacidad de estirado de los materiales poliolefinicos, y como resultado, sobre sus propiedades mecánicas después de estirado (porque los materiales se pueden estirar más, sus propiedades mecánicas se pueden mejorar en relación a los materiales de la técnica anterior).

Sin desear estar unidos a una teoría, se cree que las nanopartículas bien dispersadas pueden actuar como agente de nucleación o formadoras de núcleos, o incluso como un "supernucleador", controlando de esta manera el proceso de cristalización del polímero. Las nanopartículas facilitan el proceso de estirado. Esto resulta en una relación de estirado elevada, que puede estar cerca del máximo teórico. El documento US-A-7 074 483 da a conocer que la

adición de agentes de nucleación, en particular determinados derivados de sorbitol a una mezcla extrudida puede tener un efecto positivo en la velocidad de cristalización de la masa fundida.

5 También es posible que los nanomateriales promuevan el estirado de las poliolefinas de otra manera. Un aspecto de la presente invención es que la elasticidad de los materiales poliméricos aumenta de forma lineal con la relación del dibujo hasta relaciones de estirado muy altas. De acuerdo con la presente invención, se pueden obtener relaciones de estirado totales de más de 21,3, preferentemente más de 22, más preferentemente más de 25. Por ejemplo, se puede preparar un material de polipropileno que tiene una elasticidad tan elevada como de 22 GPa y una resistencia de 800 MPa estirando hasta una relación de estirado de 26. Esto es notable, porque en un proceso de preparación típico de la técnica anterior el polipropileno normalmente tiende a romperse a relaciones de estirado tan bajas como 20 o aún más pequeñas.

10 Tal como se mencionó anteriormente, si se utiliza un agente de nucleación orgánico, la relación de estirado preferentemente es mayor de 22. Para agentes de nucleación inorgánicos pueden ser suficientes relaciones de estirado bajas, por ejemplo, tan bajas como 16 o más.

15 Los materiales poliolefinicos utilizados en la presente invención comprenden preferentemente polietileno (PE) o polipropileno (PP), o mezclas de los mismos. Más preferentemente los materiales poliméricos comprenden polipropileno. Con respecto al reciclado de los productos preparados a partir de películas, cintas e hilos de poliolefinas, sería una ventaja si todos los componentes del material se pueden clasificar como el mismo material, tal como polipropileno o polietileno. El término "polipropileno" se utiliza en el presente documento en su significado ordinario incluyendo también copolímeros de unidades monoméricas de propileno y otras unidades monoméricas (en particular unidades monoméricas de etileno), pero en la que la mayor parte del número total de unidades monoméricas es propileno. De forma similar, el término "polietileno" incluye copolímeros de etileno y otros monómeros (particularmente monómeros de propileno), pero en cuyos copolímeros la mayoría del número total de monómeros es etileno.

20 Es muy ventajoso preparar un material que puede ser reciclado. Esto requiere que el material reciclado resultante se pueda considerar como un único material, en vez de una mezcla de diferentes componentes (sin contaminación). Esto también es posible de acuerdo con la presente invención.

25 El estirado se puede llevar a cabo en una etapa única, pero también es posible utilizar una etapa de estirado múltiple. Aplicando una etapa de estirado múltiple, en particular un estirado de dos etapas, en el que el primer estirado se lleva a cabo a una temperatura más baja que el segundo, incluso se pueden obtener relaciones de estirado mayores, obteniendo productos que tienen incluso valores de elasticidad y/o resistencia mayores.

30 En otra realización de la presente invención, el nanomaterial, tal como aditivo de nucleación, se añade a una o más de las capas de un material coextrudido, en particular para preparar un material similar a PURE®, la preparación del cual se describe en el documento WO-A-03/08190. Para este fin, la arcilla u otro nanomaterial se añade a la mezcla de poliolefina a partir de la cual se prepara una o más de las capas que componen el material coextrudido. La relación de estirado para los materiales según la presente invención en base a estas cintas coextrudidas puede ser incluso inferior a, por ejemplo, 15 o más. Ya a estas relaciones de estirado bajas se puede obtener un material (coextrudido) que tiene un módulo E, como mínimo, de 17 GPa, preferentemente, como mínimo, de 20 GPa y una resistencia, como mínimo, de 400 MPa. Por otra parte, las cintas coextrudidas preparadas de esta manera se pueden someter a relaciones de estirado que son incluso mayores que las descritas en el documento WO-A-03/08190. Por consiguiente, se pueden obtener materiales que tienen una elasticidad muy alta. De esta manera, en una realización específica, la presente invención se refiere a una película, cinta o hilo multicapa de poliolefina dirigidos de forma monoaxial del tipo AB o ABA, que tienen una relación de estirado mayor de 15, que tienen un módulo E, como mínimo, de 17 GPa, preferentemente, como mínimo, de 20 GPa, que consiste substancialmente en una capa central (B) de una poliolefina seleccionada entre polietileno y polipropileno, y una o dos capas distintas (A) de una poliolefina de la misma clase que el material de la capa central B, siendo el punto de fusión por DSC del material de dichas otras capas (A) inferior al punto de fusión por DSC del material de dicha capa central (B), en la que la capa central (B) es entre un 50 y un 99% en peso del material y las otras capas (A) entre un 1 y un 50% en peso. El nanomaterial, tal como aditivo de nucleación, puede estar presente en cualquiera de las capas (A) o (B) de esta realización. Preferentemente, está presente en la capa (B) o en ambas capas. El material poliolefinico estirado de la presente invención puede contener aditivos seleccionados entre colorantes y pigmentos, retardadores de llama, estabilizadores de luz UV, antioxidantes, negro de carbono, aditivos contra el envejecimiento, aditivos de procesado y combinaciones de los mismos. Si el material de la presente invención comprende diferentes capas, estos aditivos convencionales pueden estar presentes en una o más de estas diferentes capas, preferentemente en todas las capas.

35 Los materiales de la presente invención pueden estar en forma de cintas, películas, hilos y/o multifilamentos.

40 En la práctica, el grosor de la cinta, película o hilo será generalmente hasta de 300, preferentemente entre 10 y 300  $\mu\text{m}$ . Esto se rige por el grosor original y la relación de estirado de la película, en particular la relación de las velocidades de los rodillos de estirado. La anchura de las cintas puede variar en un intervalo amplio, tal como de 25

µm hasta 50 cm o más. La anchura de la película también puede variar en un intervalo amplio, por ejemplo, desde 1 cm hasta 150 cm o más.

5 En una realización, las capas de cinta orientadas de forma unidireccional se preparan orientando las cintas totalmente estiradas en una dirección, después de lo cual el material se puede compactar aplicando calor y presión. Además, antes de la consolidación, se puede añadir una segunda capa unidireccional (o más de una) a la primera capa unidireccional con la dirección de las cintas en otra dirección diferente a la primera capa para crear laminados multidireccionales, para formar estructuras denominadas "de capa cruzada" ("crossply"). En el caso del material no coextrudido (monomateriales), generalmente es necesario aplicar más películas o cintas poliméricas entre las capas de cinta unidireccionales para asegurar que después de aplicar calor y presión, los materiales se sueldan entre sí.

10 En otra realización, los materiales de la presente invención (es decir, por ejemplo en forma de cintas, películas, hilos y/o multifilamentos) se pueden procesar posteriormente en láminas, usando procesos conocidos de por sí, por ejemplo, tejiendo las cintas en una tela, que puede estar seguido por otras etapas, por ejemplo, las descritas en el documento WO-A-03/008190. Para este fin los materiales se combinan para formar a una tela tejida o no tejida, que posteriormente puede ser sometida a un tratamiento térmico y comprimida. Esto se puede llevar a cabo utilizando los materiales coextrudidos mencionados anteriormente o utilizando monomateriales. En el caso del material no coextrudido (monomateriales), generalmente es necesario aplicar películas o cintas poliméricas adicionales entre los materiales de la presente invención (por ejemplo, cintas) para asegurar que después de aplicar calor y presión, los materiales se sueldan entre sí. Estas películas o cintas adicionales son generalmente muy delgadas, por ejemplo, tienen un grosor de 10 µm a 1000 µm.

15 Los materiales coextrudidos o no coextrudidos se pueden combinar en forma de telas tejidas o no tejidas. Estas telas (tejidas o no tejidas), antes del tratamiento térmico, tienen el aspecto de una pieza de la tela; son flexibles y drapeables y se pueden colocar fácilmente en un molde. Dicha tela difiere de los materiales de la técnica anterior en que su elasticidad y resistencia son considerablemente mayores. Habitualmente, para una tela tejida de la presente invención se mide una carga, como mínimo, de 250 N por cm de anchura de la tela (siguiendo la norma DIN 53857) en el punto de rotura de la cinta, para una tela equilibrada con un grosor de 130 nm y una densidad de área de 0,10 kg/m<sup>2</sup>.

20 En lugar de tejer los materiales individuales (por ejemplo en forma de cintas, películas, hilos y/o multifilamentos) en piezas de tela, los materiales individuales también se pueden destinar a aplicaciones de moldeo (manual). Por ejemplo, colocando las cintas de forma paralela y posteriormente aplicar presión y calor al molde.

25 Mediante el tratamiento térmico las fibras individuales se sueldan entre sí. De esta manera, la integridad estructural de la tela estará garantizada y después de enfriar se forma una lámina rígida. La etapa de prensado se puede llevar a cabo en un molde, dando por resultado un producto en forma tridimensional, pero también se pueden preparar placas planas de esta manera.

30 El tratamiento térmico habitualmente se lleva a cabo a una temperatura entre el punto de reblandecimiento del material de las capas exteriores (A) y del material de la capa central (B). Una propiedad del material sometido a tratamiento térmico es la resistencia a la abrasión mejorada y la resistencia contra la deslaminación de las fibras individuales.

35 Las propiedades mecánicas mejoradas de los materiales de la presente invención, que componen los productos formados (objetos tridimensionales o placas) de esta realización se reflejan en las excelentes propiedades mecánicas de estos productos por ellos mismos. Se observa que los valores de elasticidad (módulo E) de los materiales de la presente invención (por ejemplo en cintas, películas, hilos y/o multifilamentos) habitualmente son diferentes al módulo E de los productos preparados a partir de los mismos (placas y estructuras tridimensionales). Esto mismo se aplica para los valores de resistencia a la tracción. Esta diferencia es el resultado de la diferencia de estructura.

40 La elasticidad y la resistencia a la tracción de cintas (o películas, hilos o multifilamentos) se miden habitualmente según la norma ISO 527, tal como se mencionó anteriormente. En este método, la cinta se sujeta en ambos extremos en la dirección de la longitud de la cinta. Ambos extremos sujetos se mueven en direcciones opuestas en relación una con la otra (a saber ambos extremos se mueven o solamente un extremos se mueve; generalmente se utiliza una disposición en la que un extremo no se mueve) y se registran las curvas de carga-deformación. La pendiente de la tangente a esta curva de carga-deformación en el origen determina el módulo E.

45 Cuando se determina la elasticidad y la resistencia a la tracción de los productos preparados a partir de estos materiales (a saber placas y estructuras tridimensionales), habitualmente se utiliza un método de ensayo diferente, tal como la norma ISO 527-4. En este método, se sujeta una pieza de ensayo del producto, típicamente midiendo varios centímetros cuadrados, y se somete a la medición de la carga-deformación. Los valores registrados de esta manera habitualmente son inferiores a los de las cintas que componen el producto, porque un porcentaje sustancial (habitualmente aproximadamente un 50% para una lámina en base a una tela equilibrada) de las cintas se encuentran en una dirección perpendicular a la dirección en la que se aplica la carga. Por lo tanto, los valores

medidos para la elasticidad y la resistencia a la tracción generalmente serán de forma correspondiente inferiores. Sin embargo, los valores medidos para estos productos, en particular los valores de elasticidad, son aún considerablemente mayores que los valores registrados para los materiales de la técnica anterior.

- 5 De acuerdo con la presente invención es posible preparar objetos (placas y estructuras tridimensionales) que tienen un módulo E, como mínimo, de 5,5 GPa, preferentemente, como mínimo, de 7 GPa, más preferentemente, como mínimo, de 8 GPa, tal como se mide según la norma ISO 527-4. La resistencia a la tracción de estos objetos puede ser tan alta como 200 MPa o mayor, preferentemente, como mínimo, de 250 MPa.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Material poliolefínico estirado que tiene un módulo E, como mínimo, de 17 GPa, y una resistencia, como mínimo, de 400 MPa, que comprende una poliolefina y un nanomaterial, cuyo material es obtenible mediante un procedimiento que comprende una etapa de extrusión y una etapa de estirado en el que el material se estira hasta una relación de estirado, como mínimo, de 16, en el que el nanomaterial comprende partículas que tienen, como mínimo, una dimensión de 1-100 nm.
- 10 2. Material, según la reivindicación 1, en el que el nanomaterial es un agente de nucleación que se selecciona entre agentes de nucleación inorgánicos y agentes de nucleación orgánicos, en el que dicho agente de nucleación inorgánico se selecciona entre materiales inorgánicos (estratificados) en forma de placas; materiales fibrosos o en forma de aguja; materiales esféricos; zeolitas; alúmina; sílice; materiales de aluminosilicato; y combinaciones de los mismos, y en el que dicho agente de nucleación orgánico se selecciona entre derivados de sorbitol.
- 15 3. Material, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo se utiliza en una cantidad de un 0,01 a un 10% en peso, en base al peso del material estirado final.
- 20 4. Material, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha relación de estirado es mayor de 20.
- 20 5. Material, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende dos materiales diferentes que son materiales poliolefínicos coextrudidos, en particular dos materiales de polipropileno diferentes, en el que dicho nanomaterial está presente, como mínimo, en uno de dichos materiales diferentes.
- 25 6. Material, según la reivindicación anterior, que es una película, cinta o hilo multicapa de poliolefina en dirección monoaxial del tipo AB o ABA, que tiene una relación de estirado mayor de 15, que tiene un módulo E, como mínimo, de 17 GPa, que consiste sustancialmente en una capa central (B) de una poliolefina seleccionada entre polietileno, polipropileno y combinaciones de los mismos, y una o dos capas distintas (A) de una poliolefina de la misma clase que el material de la capa central B, siendo el punto de fusión por DSC del material de dichas otras capas (A) inferior al punto de fusión por DSC del material de dicha capa central (B), en el que la capa central (B) es entre un 50 y un 99% en peso del material y las otras capas (A) entre un 1 y un 50% en peso.
- 30 7. Placas unidireccionales y placas de capas cruzadas que comprenden un material según cualquiera de las reivindicaciones 1-6.
- 35 8. Procedimiento para preparar un material estirado, que comprende las etapas de:
- 40 proporcionar una mezcla de un material poliolefínico y un nanomaterial, en el que el nanomaterial se dispersa preferentemente en una escala molecular en el material poliolefínico, extruir esta mezcla, seguido de una etapa de estirado en el que el material se estira hasta una relación de estirado total, como mínimo, de 16.
- 45 9. Procedimiento, según la reivindicación 8, que comprende además una etapa en la que dicho nanomaterial se mezcla en primer lugar con una primera porción del material poliolefínico, produciendo de esta manera un lote principal, y posteriormente mezclar este lote principal con el material poliolefínico restante, antes de la etapa de extrusión.
- 50 10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8-9, en el que dicho estirado comprende más de una etapa de estirado, preferentemente se lleva a cabo a diferentes temperaturas.
- 50 11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en el que, como mínimo, uno de dichos materiales estirados es coextruido con otro material poliolefínico, cuyo otro material poliolefínico también se prepara opcionalmente según el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8-10.
- 55 12. Objeto que comprende un material poliolefínico estirado, cuyo objeto tiene un módulo E, como mínimo, de 5,5 GPa, preferentemente, como mínimo, de 7 GPa, más preferentemente, como mínimo, de 8 GPa, tal como se mide según la norma ISO 527-4; y una resistencia a la tracción, como mínimo, de 200 MPa, preferentemente, como mínimo, de 250 MPa, tal como se mide según la norma ISO 527-4.
- 60 13. Objeto, según la reivindicación 12, en el que dicho material poliolefínico estirado es un material poliolefínico estirado según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, o un material poliolefínico estirado obtenible mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8-11.
- 65 14. Objeto, según la reivindicación 12 ó 13, que es una tela tejida o no tejida, una placa o una estructura tridimensional.
15. Tela tejida o no tejida que comprende un material según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que tiene una

carga de rotura de 250 N por cm de anchura de la tela para un material de tela equilibrado con un grosor de 130 nm y una densidad de área de  $0,10 \text{ kg/m}^2$ .