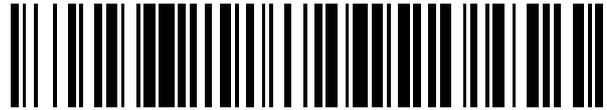


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 130**

51 Int. Cl.:

**C08F 110/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2006 E 06726452 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 1863857**

54 Título: **Películas y composiciones poliméricas que absorben infrarrojo**

30 Prioridad:

**23.03.2005 GB 0505967**

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

**09.12.2013**

73 Titular/es:

**IMERYS MINERALS LIMITED (100.0%)  
PAR MOOR CENTRE PAR MOOR ROAD  
PAR. CORNWALL PL24 2SQ, GB**

72 Inventor/es:

**WHITEMAN, DAVID JAMES;  
PAYNTER, CHRISTOPHER DEREK y  
LONGEVAL, RUDY, ANTOINE, THEOFIEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 433 130 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**

Películas y composiciones poliméricas que absorben infrarrojo

Campo de la Invención

5 Esta invención se relaciona con películas poliméricas que tienen características de absorción de radiación infrarroja. La presente invención se relaciona con películas poliméricas per se y su uso como barreras infra-rojas en las industrias agrícolas y hortícolas. Más particularmente, la presente invención se relaciona con películas poliméricas que comprenden un polímero tal como una poliolefina y un mineral particulado deshidratado fino en donde el mineral particulado deshidratado es caolín calcinado. La presente invención también se relaciona con métodos para controlar y/o aumentar el rendimiento productivo de cultivos agrícolas y/o hortícolas al cubrirlos con dichas películas.

10 Antecedentes de la Invención

15 Históricamente, se ha utilizado vidrio para cubrimientos de invernadero. Se conocen bien las ventajas de utilizar vidrio en dichas aplicaciones. Estas ventajas incluyen su vida larga de servicio y su capacidad de transmitir luz, o más específicamente, su capacidad de transmitir radiación en la región fotosintéticamente activa (PAR). La longitud de onda de radiación PAR está en el rango de aproximadamente 0.4 a 0.8  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, se presenta una serie de desventajas asociadas con el uso de vidrio como una cubierta para plantas. Por ejemplo, el vidrio que solo se puede suministrar de manera general en láminas pequeñas, es frágil, requiere una gran cantidad de mantenimiento, que incluye limpieza, y es costoso. El vidrio puede ser muy difícil de instalar y frecuentemente el sello formado es menos adecuado.

20 Más recientemente, se han utilizado polímeros tal como polietileno de baja densidad (LDPE) como alternativas de bajo coste para vidrio. El uso de dichos polímeros ayuda a superar muchos de los inconvenientes asociados con el uso de vidrio. Por ejemplo, dichos polímeros se pueden suministrar en rollos grandes, y se pueden instalar más fácilmente con menos espacios, evitando así pérdida de calor. Los polímeros tal como LDPE son menos frágiles que el vidrio, significativamente más baratos y requieren menos mantenimiento.

25 Sin embargo, se presentan desventajas asociadas con el uso de películas poliméricas tal como LDPE como cubiertas para plantas y similares. El LDPE tiene una alta transmisión en la mitad más lejana de la región del infrarrojo y se perderá rápidamente cualquier calor generado bajo la película debido a la acción de la luz solar en las plantas o suelo. La región del infrarrojo intermedia es aproximadamente 7 a 13  $\mu\text{m}$  y la región del infrarrojo más lejana se extiende a aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ .

30 Se conoce la adición de materiales de carga a las películas poliméricas con el fin de mejorar la retención de calor al reducir la transmisión en la mitad más lejana del infrarrojo. Por ejemplo, el documento US 4115347 describe el uso de caolinita deshidratada en composiciones y películas de poliolefina.

35 Se presentan también inconvenientes asociados con el uso de composiciones poliméricas y películas que comprenden materiales de carga tal como aquellos descritos en el documento US 4115347. El uso de materiales de carga inorgánicos en películas puede tener efectos perjudiciales. Por ejemplo, el uso de dichos materiales de carga puede reducir la transmisión de luz visible y por lo tanto la ganancia de calor por las plantas durante el día. En climas que experimentan particularmente climas soleados, tal como el Sur de Europa, esto no puede ser necesariamente un problema y de hecho, pueden ser favorables la iluminación difusa y los niveles de energía reducidos, que evitan estrés por calor abrazador de las plantas. Sin embargo, en áreas más frías tal como el Norte de Europa, el requerimiento es frecuentemente para transmisión máxima de radiación PAR y luz directa.

40 Se presentan desventajas adicionales asociadas con el uso de materiales de carga, tal como caolinita deshidratada, en películas poliméricas. Por ejemplo, se sabe que la adición de cantidades incluso pequeñas de arcilla calcinada puede afectar adversamente la estabilidad de la película polimérica lo que conduce a reducciones significativas en la vida útil de servicio. Una forma de superar este problema se ha resultado en el uso aumentado de aditivos estabilizantes costosos.

45 En claridad de estos problemas, subsiste la necesidad de proporcionar películas poliméricas modificadas en forma adecuada que superan por lo menos algunos de los problemas anteriores.

La presente invención se basa en el hallazgo de que los minerales particulados deshidratados tal como arcilla de caolín calcinado, que poseen un tamaño de partícula promedio ( $d_{50}/\mu\text{m}$ ) por debajo de un valor particular son particularmente útiles para hacer composiciones poliméricas que absorben infrarrojo y películas poliméricas.

50 Resumen de la Invención

La presente invención se define en y por las reivindicaciones adjuntas. De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una película polimérica formada de una composición de polímero que comprende un polímero termoplástico y un mineral particulado deshidratado que tiene un  $d_{50}$  de menos de o igual a aproximadamente 0.5  $\mu\text{m}$  y en donde el mineral particulado deshidratado es caolín calcinado.

- 5 El polímero y mineral particulado deshidratado se puede seleccionar de tal manera que los índices refractivos del polímero y mineral son similares. Por ejemplo, los índices refractivos pueden variar mediante una cantidad en el rango de 0 a 0.15, por ejemplo 0 a 0.1, normalmente 0.01 a 0.05.

10 La composición de polímero se puede hacer mediante un proceso de producción, que comprende una etapa de mezclar dicho polímero termoplástico y mineral particulado deshidratado que tiene un  $d_{50}$  de menos de o igual a aproximadamente 0.5  $\mu\text{m}$  en donde el mineral particulado deshidratado es caolín calcinado.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para controlar y/o aumentar el rendimiento de cultivos agrícolas y/o cultivos hortícolas al cubrir dichos cultivos con una película polimérica de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

15 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención se proporciona un invernadero que comprende la película polimérica de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un mineral particulado deshidratado que tiene un  $d_{50}$  de menos de o igual a aproximadamente 0.5  $\mu\text{m}$  como un material de carga en combinación con un polímero termoplástico en una película polimérica de absorción de infrarrojo en donde el mineral particulado deshidratado es caolín calcinado.

20 Los valores de  $d_{50}$ , a menos que se indique de otra forma, son como se deriva de mediciones de diámetro esférico equivalente (esd). Las mediciones esd se hacen en una forma bien conocida mediante la sedimentación del material particulado en una condición completamente dispersa en un medio acuoso utilizando una máquina sedigraph 5100 como se suministra por Micromeritics Instruments Corporation, Norcross, Georgia, USA, denominado aquí como una "unidad Micromeritics Sedigraph 5100". Dicha máquina proporciona mediciones y una gráfica de tamaño de partícula versus el porcentaje acumulado en peso de partículas que tienen un esd menor que el tamaño de partícula respectivo.

25 En una realización preferida de la invención, la composición de polímero para uso en el primer aspecto de la invención es tal que por lo menos aproximadamente 95 % por volumen de las partículas de mineral deshidratado tienen un diámetro de partícula de menos de 3  $\mu\text{m}$  y el mineral particulado deshidratado es caolín calcinado. Entre aproximadamente 90 % y 98 % por volumen de las partículas de caolín calcinado pueden tener un diámetro de partícula de menos de 2  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, entre aproximadamente 93 % y aproximadamente 97 % por volumen de las partículas de caolín calcinado pueden tener un diámetro de partícula de menos de 2  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente, menos de aproximadamente 1 % por volumen de las partículas de caolín calcinado pueden tener un diámetro de partícula entre 3 y 5  $\mu\text{m}$  y menos de aproximadamente 40 % por volumen de las partículas de caolín calcinado pueden tener un diámetro de partícula entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ . Un caolín calcinado particulado normal que se puede utilizar en la presente invención puede tener una distribución de tamaño de partícula de tal manera que entre aproximadamente 95 % y aproximadamente 99 % por volumen de las partículas tienen un diámetro de partícula de menos de 3  $\mu\text{m}$ . Para esta realización preferida de la invención, el término "diámetro de partícula" se refiere a una medición de tamaño de partícula según se determina por análisis de tamaño de partícula de luz láser utilizando un instrumento 1064 CILAS (Compagnie Industrielle des Lasers). En esta técnica, el tamaño de las partículas en los polvos, suspensiones y emulsiones se puede medir utilizando la difracción de un rayo láser, con base en la aplicación de la teoría de Fraunhofer.

30 Se prefieren particularmente ejemplos adecuados de polímeros termoplásticos que incluyen poliolefinas tal como polietileno, con polietileno de baja densidad (LDPE). Otros ejemplos de polímeros termoplásticos incluyen Etilen Vinilacetato (EVA). Los ejemplos adecuados de minerales particulados deshidratados se pueden proporcionar mediante arcilla de caolín.

35 Las películas poliméricas de acuerdo con la presente invención exhiben preferiblemente un % de transmisión de radiación PAR de más de aproximadamente 80 %, incluso más preferiblemente más de aproximadamente 85 %. Las películas poliméricas de acuerdo con la presente invención pueden exhibir un % de absorción en la mitad más lejana de la región del infrarrojo, que corresponde a aproximadamente 7  $\mu\text{m}$  a 25  $\mu\text{m}$ , de por lo menos 40 % y hasta aproximadamente 99 % y sustancialmente a través de la región del infrarrojo más lejana, es decir aproximadamente 13 a 25  $\mu\text{m}$ , de aproximadamente 60 % a 95 %. En un rango incidente de longitud de onda utilizada de acuerdo con ASTM D1003, las películas poliméricas de acuerdo con la presente invención pueden poseer ventajosamente una transmisión de más de aproximadamente 80 % y preferiblemente más de aproximadamente 85%, y/o un valor de

turbidez de menos de aproximadamente 40 % y preferiblemente menos de 30 % y/o una claridad que es más de aproximadamente 90 %, preferiblemente más de aproximadamente 95 %.

#### Descripción Detallada de la invención

##### El mineral particulado deshidratado

- 5 El mineral particulado deshidratado se puede seleccionar de minerales de arcilla y es caolín calcinado. Los minerales de arcilla incluyen arcillas de caolín.

El grado en el que estos minerales se deshidratan puede variar. Por ejemplo, solo se pueden deshidratar parcialmente o se pueden deshidratar sustancialmente y efectivamente completamente.

- 10 Preferiblemente, el mineral particulado deshidratado tiene un  $d_{50}$  en el rango de aproximadamente 0.1 a 0.5  $\mu\text{m}$ , por ejemplo aproximadamente 0.1 a aproximadamente 0.4  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente aproximadamente 0.3  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 0.4  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente aproximadamente 0.37  $\mu\text{m}$ . Estos valores de  $d_{50}$  son como se deriva de mediciones de diámetro esférico equivalente (esd). Las mediciones esd se hacen en una forma bien conocida mediante sedimentación del material particulado en una condición completamente dispersa en un medio acuoso utilizando una máquina sedigraph 5100 como se suministra por Micromeritics Instruments Corporation, 15 Norcross, Georgia, USA, denominado aquí como una "unidad Micromeritics Sedigraph 5100". Dicha máquina proporciona mediciones y una gráfica de tamaño de partícula versus el porcentaje acumulado en peso de partículas que tienen un esd de menos del tamaño de partícula respectiva.

- 20 El mineral particulado deshidratado se puede preparar mediante trituración fina, por ejemplo pulverización o molido. La trituración se puede llevar a cabo mediante el uso de glóbulos o gránulos de un plástico, por ejemplo nylon, auxiliar de trituración o molido. El mineral particulado deshidratado se puede refinar para retirar impurezas y mejorar las propiedades físicas utilizando procedimientos bien conocidos. El mineral se puede tratar mediante un procedimiento de clasificación de tamaño de partícula conocido, por ejemplo detección y/o centrifugación, para obtener partículas que tienen el valor  $d_{50}$  deseado.

- 25 El índice refractivo del mineral particulado deshidratado es preferiblemente tal que la cantidad de luz dispersa y la cantidad de turbidez se minimiza o se mantiene a niveles aceptables en la película polimérica en IA que se incorpora el mineral deshidratado.

- 30 El mineral particulado deshidratado se puede tratar con recubrimientos de superficie y/o tratamientos térmicos y/o agentes neutralizantes. Estos tratamientos pueden servir para neutralizar o desactivar los grupos activos de superficie en la superficie del mineral. Un ejemplo de un recubrimiento de superficie adecuado incluye aminos tal como Armeen HT comercialmente disponible. El mineral particulado deshidratado puede ser cubierto en la superficie de acuerdo con los métodos conocidos para recubrir minerales particulados y el recubrimiento se llevaría a cabo normalmente antes de componer el mineral particulado deshidratado en la composición de polímero. El nivel de recubrimiento es normalmente aproximadamente 0.1 a 0.5 % en peso de la cantidad total de material particulado deshidratado, por ejemplo aproximadamente 0.3 % en peso o 0.4 % en peso. Los agentes neutralizantes adecuados 35 incluyen el uso de por lo menos un compuesto orgánico o inorgánico básico, tal como, por ejemplo, oxalato de amonio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, fosfato trisodio, una alcanolamina o un aminoácido.

##### Caolín calcinado

- 40 Las caolinas calcinadas son caolinas que se han convertido del caolín hidratado correspondiente (que ocurren en forma natural) a la forma deshidroxilatada mediante métodos térmicos. La calcinación cambia la estructura de caolín de cristalino a amorfo. El grado en el que el caolín hidratado cambia en forma cristalina puede depender de la cantidad de calor a la que se somete. Inicialmente, la deshidroxilación del caolín hidratado ocurre en la exposición al calor. A temperaturas por debajo de aproximadamente 850-900° C, el producto se considera que se deshidroxilata virtualmente con la estructura amorfa resultante comúnmente denominado como metacaolín. Frecuentemente, la calcinación en esta temperatura se denomina como calcinación parcial y el producto también se puede denominar 45 como un caolín parcialmente calcinado. El calentamiento adicional a temperaturas por encima de aproximadamente 900-950° C resulta en cambios estructurales adicionales tal como densificación. La calcinación de estos a temperaturas mayores se denomina comúnmente como calcinación completa y el producto se denomina comúnmente como caolín completamente calcinado. La calcinación adicional puede provocar la formación de mullita que es silicato de aluminio muy estable.

- 50 Los métodos para elaborar caolines calcinados se establecen y son bien conocidos por aquellos expertos en la técnica. El aparato de calefacción, horno u otro aparato de calentamiento utilizado para efectuar la calcinación del caolín hidratado puede ser de cualquier tipo conocido. Un procedimiento típico involucra calentar caolín en un horno, por ejemplo un horno giratorio convencional. Normalmente, el caolín se puede introducir en el horno como un

extrudido de una amasadora. Cuando el caolín procede a través del horno, normalmente en un contenido de humedad de partida de aproximadamente 25 % en peso para facilitar la extrusión del caolín, el extrudido se descompone en gránulos como un resultado del proceso de calcinación. Se puede agregar una cantidad pequeña de un aglutinante (tal como alumbre) al caolín para proporcionar "resistencia en verde" al caolín con el fin de evitar que el caolín se degrade completamente en forma de polvo durante el proceso de calcinación. La temperatura dentro del horno debe estar dentro de un rango específico, y será, a un cierto grado dependiendo de si se desea hacer caolín calcinado completamente o parcialmente calcinado. Se puede utilizar una temperatura relativamente baja de aproximadamente 800° C que resulta en metacaolín. Una temperatura mayor, por ejemplo, en el rango de 900° C a 1200° C, por ejemplo de aproximadamente 1050° C a aproximadamente 1150° C, resultará en caolín completamente calcinado.

El periodo de calcinación de caolín para producir metacaolín se basa en la temperatura del horno al que se somete el caolín. De manera general, entre mayor sea la temperatura, más corto es el tiempo de calcinación, y por el contrario, entre menor sea la temperatura, mayor es el tiempo de calcinación.

El proceso de calcinación utilizado puede ser calcinación con parada en caliente, es decir en donde el caolín hidratado o arcilla se calcina durante un periodo durante el cual la química del material cambia gradualmente por el efecto del calor. La calcinación puede, por ejemplo, ser un periodo de por lo menos 1 minuto, en muchos casos por lo menos 10 minutos, por ejemplo de 30 minutos a cinco o más horas. Los dispositivos conocidos adecuados para llevar a cabo la calcinación con parada en caliente incluyen hornos de alta temperatura, hornos giratorios y hornos verticales.

Alternativamente, el proceso de calcinación puede ser calcinación flash, en donde normalmente, el caolín hidratado se calienta rápidamente durante un periodo de menos de un segundo, por ejemplo menos de 0.5 segundos. La calcinación flash se refiere a calentar un material a una velocidad extremadamente rápida, casi instantánea. La velocidad de calentamiento en un calcinador flash puede ser del orden de 56,000° C por segundo o más. Se prefiere particularmente que el caolín calcinado se prepare mediante calcinación flash, en donde la arcilla se puede exponer a una temperatura de más de 500° C durante un tiempo no mayor de 5 segundos. Preferiblemente, la arcilla se calcina a una temperatura en el rango de 550° C a 1200° C; durante periodos de microsegundos en la temperatura que puede ser tan alta como 1500° C. Más preferiblemente la arcilla se calcina a una temperatura en el rango de 800° C a 1100° C; incluso más preferiblemente una temperatura en el rango de 900° C a 1050° C; más preferiblemente una temperatura en el rango de 950° C a 1000° C. Preferiblemente, la arcilla se calcina durante un tiempo de menos de 5 segundos; más preferiblemente durante menos de 1 segundo; incluso más preferiblemente durante menos de 0.5 segundos; más preferiblemente durante menos de 0.1 segundos. La calcinación flash de las partículas de caolín da lugar a formación de ampollas relativamente rápida de las partículas provocadas por deshidroxilación relativamente rápida del caolín. Se genera vapor de agua durante calcinación que se puede expandir extremadamente rápido, de hecho de manera general más rápido que el vapor de agua se puede difundir a través de la estructura de cristal de las partículas. Las presiones generadas que son suficientes para producir vacíos sellados como los grupos hidroxilo intercapa se expulsan, y se hinchan los espacios intercapa, vacíos, o formación de ampollas entre las plaquetas de caolín que tipifican los caolines calcinados flash y les da propiedades características.

El proceso de calcinación flash se puede llevar a cabo al inyectar la arcilla de caolín en una cámara de combustión o caldera en donde se puede establecer un vórtice para retirar rápidamente la arcilla calcinada desde la cámara de combustión. Una caldera adecuada sería una en la que una zona de calentamiento de flujo de fluido toroidal se establece tal como el dispositivo descrito en el documento WO 99/24360 y las solicitudes correspondientes US 6334894 y US 6136740.

Con el fin de preparar el caolín hidratado, se puede triturar un caolín hidratado particulado crudo con finura deseada y la distribución de tamaño de partícula. La trituration se logra preferiblemente mediante el uso de técnicas de procesamiento convencionales tal como molido (por ejemplo molido con bolas en seco o molido de energía fluida), centrifugación, clasificación del tamaño de partícula, filtración, secado y similares.

En un método particular para preparar el caolín calcinado, un caolín particulado calcinado fino comercialmente disponible (que puede, por ejemplo, tener una distribución de tamaño de partícula de tal manera que aproximadamente 79 % por volumen de las partículas tienen un diámetro de partícula de menos de 5 µm y/o aproximadamente 57 % por volumen de las partículas tienen un diámetro de partícula menos de 2 µm) se tritura hasta la distribución de tamaño de partícula y finura deseadas. Dicho material de partida de caolín calcinado particulado, por ejemplo, pueden ser las partículas finas recuperadas de gases de escape calientes que salen del calcinador durante el proceso de calcinación normal. Ejemplos de dichas partículas finas se describen en el documento US-5713998 y las publicaciones mencionadas allí. La trituration se logra preferiblemente mediante el uso de técnicas de procesamiento convencionales tal como molido de arena (por ejemplo molido de arena en húmedo en suspensión), molido (por ejemplo molido de bolas en seco o molido de energía fluida), centrifugación, clasificación del tamaño de partícula, filtración, secado y similares. Se prefiere molido de arena en húmedo, en cuyo caso se logra normalmente la reducción del tamaño de partícula deseado después de una entrada de trabajo de

aproximadamente 110 kilovatios-horas por tonelada, y el caolín luego se filtra preferiblemente, se seca a 80° C y se muele para proporcionar el producto final.

5 En otro ejemplo, el caolín hidratado se puede someter a calcinación flash al calentarse rápidamente durante un periodo corto (por ejemplo aproximadamente un segundo), se enfría y luego se muele arena en húmedo, se filtra, se seca y se muele de la misma forma como se describió anteriormente.

El caolín sometido a calcinación flash para uso en las composiciones y películas de acuerdo con la presente invención normalmente tiene una gravedad específica menor que el caolín hidratado, y algunas veces también menor que el caolín calcinado con parada en caliente, tal como, por ejemplo, igual a o menos de 2.4, y deseablemente igual a o menos de 2.2.

10 Las partículas del caolín calcinado que se pueden utilizar en la presente invención tienen preferiblemente un área de superficie específica (como se mide por el método de absorción de nitrógeno líquido BET ISO 5794/1) de por lo menos aproximadamente  $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , por ejemplo por lo menos aproximadamente  $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , por lo menos aproximadamente  $20 \text{ mg}^2\text{g}^{-1}$  o por lo menos aproximadamente  $25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , y de manera general aproximadamente  $15\text{-}40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

#### 15 Polímero Termoplástico

El polímero termoplástico es adecuado para uso en la producción de películas poliméricas de acuerdo con la presente invención. Se prefieren poliolefinas, tal como polietileno. Se prefiere particularmente polietileno de baja densidad (LDPE). El LDPE, por ejemplo, se puede formar utilizando condiciones de polimerización de alta temperatura y alta presión. La densidad es baja debido a estas condiciones de polimerización que surgen de la formación de muchas ramificaciones, que son frecuentemente muy largas y evitan que las moléculas se empaquen cerca para formar estructuras de cristal. Por lo tanto el LDPE tiene baja cristalinidad (normalmente por debajo de 40 %) y la estructura es predominantemente amorfa. La densidad de LDPE está en el rango de aproximadamente  $0.910$  a  $0.925 \text{ g/cm}^3$ .

25 Se prefieren otros tipos de polietileno que incluyen Polietileno de Alta Densidad (HDPE), Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE) y Polietileno de Ultrabaja Densidad (ULDPE), de lo cual, se prefiere LLDPE. De manera general las densidades de estos materiales están dentro de los siguientes rangos: HDPE -  $0.935$  a  $0.960 \text{ g/cm}^3$ ; LLDPE -  $0.918$  a  $0.940 \text{ g/cm}^3$  y ULDPE -  $0.880$  a  $0.915 \text{ g/cm}^3$ .

30 Los ejemplos adicionales de polímeros termoplásticos adecuados incluyen Etilen Vinilacetato (EVA). EVA es un ejemplo de un copolímero de polietileno. La concentración de grupos de vinilacetato en el copolímero puede variar. Las concentraciones comerciales de grupos de vinilacetato tienden a estar en el rango de 5 a 50 % en peso. Para la presente invención, se prefiere una cantidad de aproximadamente 5 a 20 % en peso que es normalmente adecuada con cantidades de 9 a 14 % en peso.

35 Para uso en las películas de acuerdo con la presente invención, se puede utilizar EVA en combinación con una poliolefina termoplástica separada tal como LDPE. Se puede utilizar EVA como una capa intermedia rodeada por LDPE con el fin de dar al EVA las propiedades mecánicas requeridas y el EVA y LDPE estarán normalmente presentes en cantidades casi iguales. También, si se utiliza EVA como la capa externa en la película de polímero final tiende a ser pegajosa y atrapar polvo.

#### Composición de Polímero Termoplástico - Otros Componentes

40 Como se entenderá fácilmente por una persona medianamente versada en esta técnica, la composición de polímero se puede componer normalmente con otros componentes o aditivos conocidos en el polímero termoplástico de la técnica de compuesto, tal como, por ejemplo, estabilizantes y/o otros aditivos que incluyen agentes de acoplamiento, secuestrantes de ácido y desactivadores de metal. Los aditivos de secuestrante de ácido tienen la capacidad de neutralizar especies ácidas en una formulación y se pueden utilizar para mejorar la estabilidad de la película polimérica. Los secuestrantes de ácido adecuados incluyen estearatos metálicos, hidrotalcita, hidrocalumita, óxido de zinc. Los agentes de acoplamiento adecuados incluyen silanos. Los estabilizantes se pueden seleccionar de estabilizantes termo-oxidantes y fotoestabilizantes. Los estabilizantes termo-oxidantes adecuados incluyen antioxidantes y estabilizantes de proceso. Los fotoestabilizantes adecuados incluyen absorbentes UV y estabilizantes UV. Algunos estabilizantes UV, tal como estabilizantes de luz de amina impedidos (HALS) por ejemplo Tinuvin 494 comercialmente disponible, también se pueden clasificar como estabilizantes termo-oxidantes.

50 El nivel de estabilizante u otro aditivo es normalmente aproximadamente 0.1 a 0.5 % en peso del peso total de la composición de polímero, por ejemplo aproximadamente 0.3 % en peso o 0.4 % en peso. Ventajosamente, la interacción entre el mineral particulado deshidratado y el aditivo estabilizante en la composición de polímeros de acuerdo con la presente invención, se puede reducir, dando a lugar a aumentos de las vidas útiles de la película.

## Preparación de Películas y Composiciones de Polímeros

5 El mineral particulado deshidratado, que puede tener o no superficie tratada, se incorpora en la composición de polímeros y está normalmente presente en una concentración de hasta aproximadamente 1 a 15 % en peso por peso de la película polimérica final, por ejemplo, aproximadamente 2 a 10 % en peso, por ejemplo, aproximadamente 4 a 7 % en peso, por ejemplo aproximadamente 5 % en peso. La composición de polímero comprende por lo menos un polímero, que se denomina como resina polimérica. El término resina significa un material polimérico, sólido o líquido, antes de formarse en un artículo plástico tal como la película polimérica.

10 En el caso de polímeros termoplásticos, la resina polimérica se fusiona (o de otra forma se suaviza) antes de la formación del artículo final, por ejemplo la película, y el polímero no se someterá normalmente a cualesquier transformaciones químicas adicionales. Después de la formación de la película polimérica, la resina polimérica se enfría y se deja endurecer.

15 La composición de polímero termoplástica se puede hacer mediante métodos que se conocen bien en la técnica de manera general en los que el material de carga mineral particulado deshidratado y la resina polimérica se mezclan en relaciones adecuadas para formar una mezcla (así llamada "compuesto"). En general, la resina polimérica debe estar en forma líquida para permitir que las partículas del material de carga se dispersen allí. Cuando la resina polimérica es sólida a temperaturas ambiente, por lo tanto, la resina polimérica puede necesitar ser fusionada antes que se pueda llevar a cabo la formación del compuesto. En algunas realizaciones, el material de carga de mineral particulado se puede mezclar en seco con partículas de la resina polimérica, la dispersión de las partículas en la resina luego se lleva a cabo cuando se obtiene fusión antes de formar un artículo de la fusión, por ejemplo en un extrusor propiamente dicho.

20 En realizaciones de la invención, la resina polimérica y el material de carga de mineral particulado deshidratado y, si es necesario, cualesquier otros aditivos opcionales, se pueden formar en una tanda maestra adecuada mediante el uso de un formador de compuesto/mezclador adecuado en una forma conocida per se, y se pueden peletizar, por ejemplo mediante el uso de un extrusor de tornillo único o un extrusor de tornillo gemelo que forma cadenas que se pueden cortar o romper en gránulos. El formador de compuesto puede tener una entrada única para introducir el material de carga y el polímero. Alternativamente, se pueden proporcionar entradas separadas para el material de carga y la resina polimérica. Los formadores de compuesto adecuados están disponibles comercialmente, por ejemplo de Werner & Pfleiderer.

25 La composición de polímeros para uso de acuerdo con la presente invención se puede procesar para formar, o se incorpora en, artículos de comercio en cualquier forma adecuada. Dicho procesamiento puede incluir moldeo por compresión, moldeo por inyección, moldeo por inyección asistida por gas, calandrado, formación de vacío, termoformación, extrusión, moldeo por soplado, extracción, centrifugado, formación de película, laminación o cualquier combinación de los mismos. Se puede utilizar cualquier aparato adecuado, como será evidente para una persona medianamente versada en la técnica.

30 Los artículos que se pueden formar de la composición de polímeros son muchos y varían, que incluyen las películas de acuerdo con la presente invención.

35 Los métodos para hacer películas poliméricas se conocen bien por aquellas personas medianamente versadas en la técnica y se pueden preparar en una forma convencional. Los métodos conocidos incluyen el uso de procesos de moldeo, extrusión y soplado. Por ejemplo, se pueden utilizar películas de soplado por extrusión. Para aquellos casos en donde se utilizan combinaciones de polímeros, tal como EVA y LDPE, luego se pueden utilizar técnicas de co-extrusión. Se conocen bien métodos de co-extrusión por la persona medianamente versada en la técnica. Normalmente, dos o más corrientes de resina polimérica fusionada se unen a una corriente de extrudido única de tal manera que las resinas se unen pero no se mezclan. De manera general, se requiere un extrusor separado para cada corriente y los extrusores se unen de tal manera que los extrudidos pueden fluir de una forma apropiada para la aplicación deseada. Para elaborar películas en capas, se pueden utilizar diversos extrusores en combinación y se cargan en una boquilla de complejo que fusionará cada una de las corrientes de resina en una película en forma de capas o material intercalado.

40 Las películas hechas de acuerdo con la presente invención pueden ser de cualquier tamaño y espesor apropiado para aplicación final. Para uso como películas para cubrimiento de cultivos agrícolas y/o hortícolas y en invernaderos, el espesor promedio de la película es aproximadamente 100 a 400 relleno  $\mu\text{m}$  y preferiblemente aproximadamente 200 a 300  $\mu\text{m}$ . Para aquellas realizaciones en donde se utilizan combinaciones de polímero, por ejemplo tal como LDPE y EVA, entonces para una película, por ejemplo, aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  de espesor, una capa intermedia de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de espesor EVA se puede intercalar entre capas LDPE de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  de espesor.

Las películas para uso en aplicaciones de invernadero incluyen películas difusas, películas de alta claridad, películas blancas y películas térmicas.

Breve Descripción de los Dibujos

5 Las realizaciones de la invención ahora se describirán, solo por vía de ejemplo y sin limitación, con referencia a los dibujos que acompañan, en los que:

La Figura 1 es una gráfica de barras que ilustra las Propiedades Ópticas (transmisión, turbidez y claridad) de películas poliméricas hechas de acuerdo con la presente invención y una serie de películas poliméricas cargadas o no cargadas presentes para el propósito de comparación.

10 La Figura 2 es una gráfica del % de transmisión versus la longitud de onda para una película polimérica hecha de acuerdo con la presente invención y películas poliméricas cargadas o no cargadas presentes para el propósito de comparación.

La Figura 3 es una vista a escala magnificada de la gráfica ilustrada en la Figura 2 de la parte media hasta la región del infrarrojo más lejana con muestras adicionales.

15 La Figura 4 es una gráfica de retención de temperatura de una película polimérica hecha de acuerdo con la presente invención y una serie de películas poliméricas cargadas o no cargadas presentes para el propósito de comparación.

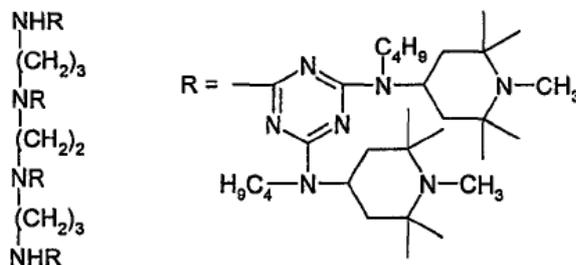
La Figura 5 es una gráfica de termicidad versus tiempo de enfriamiento de una película polimérica hecha de acuerdo con la presente invención y una serie de películas poliméricas cargadas o no cargadas presentes para el propósito de comparación.

Ejemplos

20 Las realizaciones de la presente invención ahora se describirán solo por vía de ejemplo, con referencia a los siguientes ejemplos.

Materiales de Prueba

25 Se prepara una serie de películas LDPE sopladas de aproximadamente 100 mm de espesor que contiene un rango de arcillas calcinadas y arcillas calcinadas tratadas de acuerdo con la Tabla 1. Están presentes las muestras A a F para propósitos de comparación. El polímero base utilizado es ExxonMobil LD100BW y los materiales se estabilizan con 0.15 % en peso de Estabilizante de Luz de Amina Impedido Tinuvin 494 (HALS). Tinuvin 494 comprende Chimassorb 119F2 y co-aditivos y es comercial disponible de Ciba Specialty Chemicals. Chimassorb 119F2 es de la siguiente fórmula:



30 Las muestras son tandas maestras a 10 % en peso en un extrusor de tornillo gemelo Baker Perkins MP2030 con una boquilla a temperatura de 180° C antes de ser soplado en una línea de película del Dr Collin con una temperatura de procesamiento de 220° C, una velocidad de tornillo de 75 rpm y un recorrido de 5.45 m min<sup>-1</sup>. Todas las películas se acondicionan durante 48 horas a 23° C y 50 % rh antes de prueba.

Tabla 1

Muestra de relleno	Descripción de relleno	d <sub>50</sub> /mm (sedigraph)	Carga de relleno/ % en peso
A	Arcilla de caolín calcinada	2.12	10
B	0.4 % en peso de Muestra A recubierta con Armeen HT	2.12	10
C	Metacaolín (arcilla sometida a calcinación flash)	1.9	10
D	0.9 % en peso de Muestra C recubierto con Armeen HT	1.9	10
E	Metacaolín calcinado secundario (calcinado con parada en caliente)	1.9	10
F	Metacaolín calcinado secundario (calcinado con parada en caliente)	1.9	5
G	Arcilla de caolín calcinada	0.37	10
H	Arcilla de caolín calcinada	0.37	5

Para los propósitos de comparación, y además de las Muestras A a F en la Tabla 1, se preparan una película gruesa de 100 µm de Etileno Vinilacetato (EVA) (9 % de grupos de vinil acetato) y una película gruesa de 100 µm de LDPE. Las muestras A y C a F todas están comercialmente disponibles de Imerys Minerals Ltd. Las muestras de material de carga G y H que están de acuerdo con la presente invención, son la misma arcilla de caolín calcinado de arena fina (Polestar 400™, comercialmente disponible de Imerys), cuyas partículas tienen un área de superficie específica (como se mide por el método de absorción de nitrógeno líquido BET ISO 5794/1) de aproximadamente 21 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Las muestras de material de carga E y F son el mismo metacaolín calcinado secundario. Armeen HT es una amina de sebo hidrogenada que está comercialmente disponible de Akzo Nobel.

Las muestras de película se cortan de diferentes áreas de la parte plana y el calibre promedio calculado de la masa de seis muestras. Se seleccionan tres muestras sin fallas de superficie u ópticas obvias y las mediciones de transmisión, turbidez y claridad y se promedian de diferentes áreas de la película. Las películas con calibres laterales y cerca al calibre promedio se seleccionan para este proceso permitiendo una interpolación adicional que se va a hacer en un estándar de 100 µm.

#### Métodos de Prueba

##### Color

Se mide el color con un Espectrofotómetro Minolta DM3610d. El iluminante primario tiene 6500K de radiación con un ángulo de observación de 10°. Se llevan a cabo mediciones en inyección LDPE de 4 mm de espesor de placas moldeadas que contienen 10 % en peso de material de carga.

##### Turbidez, Claridad y Transmitancia

Cada uno de turbidez, claridad y transmitancia de las muestras se mide con un espectrofotómetro BYK-Gardner Haze-Gard Plus de acuerdo con ASTM D1003.

##### Análisis Espectral

El comportamiento de transmisión de las muestras de película sobre el rango de longitud de onda de 0.25 a 25 mm se mide utilizando un espectrómetro ATI Unicam UV/VIS con una esfera que integra labsphere, un espectrómetro Buchi NIRflex N-400 cerca a IR y un espectrómetro Nicolet Nexus FTIR.

Las muestras de película se montan en la esfera integrante para el instrumento UV/VIS y se montan tan cerca al detector como sea posible con el fin de minimizar los efectos de dispersión. Las muestras para el espectrómetro Buchi NIRflex N-400 cerca a IR se intercalan entre el puerto de reflectancia y un estándar de reflectancia de 100 %, dando una medición de transmisión a través de una ruta de doble longitud.

- 5 Se utiliza una integral de la curva FTIR entre 7 y 25  $\mu\text{m}$  para calcular un valor de termicidad de cada película.

#### Retención de Temperatura

La retención de la temperatura de las muestras de película, debido a su efecto de barrera infrarrojo, se mide al supervisar la temperatura que se eleva y decae de un volumen confinado de aire entre las dos capas de la película de muestra. El aparato se ilumina con una bombilla de 60W a una distancia de 13 cm de la superficie de película, la temperatura del volumen de aire se registra cada 30 segundos con una termocupla in situ y se alcanza una temperatura de 45° C. En este punto, la fuente de iluminación se retira y la temperatura pierde registro a intervalos de 30 segundos, hasta que se alcanza de nuevo temperatura ambiente.

#### Resultados

##### Propiedades Ópticas

- 15 Las propiedades ópticas se visualizan en la Figura 1. Las muestras LDPE y EVA no cargadas se denominan como LDPE y EVA respectivamente. La transmisión para las Muestras G y H es aproximadamente 90 %. El tamaño de partícula fino de las Muestras G y H da mejoras adicionales sobre las muestras comercialmente disponibles y produce un método de claridad de película que el LDPE no cargado. El efecto de concentración, y por lo tanto los eventos de dispersión, se pueden observar con el valor ligeramente mayor de claridad y valor reducido de turbidez para la Muestra H.

##### Datos Espectrales

Los datos espectrales completos para películas cargadas con arcilla calcinada, y LDPE no cargado se muestran en la Figura 2. Se muestra una vista a escala magnificada desde la mitad hasta la región del infrarrojo más lejana en la Figura 3 en la que el espectro para EVA no cargado también se muestra.

- 25 Desde el espectro, se puede ver que las características de transmisión de las muestras preparadas de acuerdo con la presente invención son comparables con aquellas de LDPE para la región PAR.

En la Figura 3, claramente se demuestra la absorción fuerte de las arcillas calcinadas en la región de 7 -25  $\mu\text{m}$ .

#### Retención de Temperatura

Los resultados para los experimentos de retención de temperatura se muestran en la Tabla 2 adelante y la Figura 4.

- 30 Tabla 2

Muestra	Retención de Temperatura s
LDPE	1170
A	1350
E	1350
G	1350
EVA	1470

La gráfica de los datos experimentales se puede dividir en dos regiones, la región de calentamiento y la región de enfriamiento. La región de enfriamiento muestra que el enfriamiento más rápido se logra con LDPE no cargado. Se logra enfriamiento más lento con la película EVA con un contenido de vinil acetato de 19 %, cuyo contenido es

considerablemente mayor que aquel utilizado para películas agrícolas. Las arcillas calcinadas se muestran aproximadamente al mismo tiempo para alcanzar ambiente. Las películas cargadas de arcilla calcinadas muestran un aumento en la retención de calor sobre la película LDPE no llena de 15.4 %.

5 La región de calentamiento en la Figura 4 muestra diferentes comportamientos entre las arcillas. La muestra E muestra un calentamiento muy lento que se puede atribuir probablemente al grado de retrodispersión de esta muestra, que evita que la energía entre en la cavidad y provoque calentamiento. El índice de calentamiento de la Muestra G es muy similar a aquel del LDPE no cargado que es atribuible a un efecto de dispersión provocado por el diseño del equipo. Debido a su tamaño de partícula fino, la Muestra G tiende a tener un grado mayor de retrodispersión que la Muestra A, restringiendo así la cantidad de energía que entra a la cavidad, que resulta en un  
10 calentamiento menor.

#### Conclusiones

15 Las películas poliméricas que comprenden minerales particulados deshidratados de acuerdo con la presente invención se pueden utilizar como barreras infrarrojas efectivas. La alta claridad y baja turbidez de las películas poliméricas se puede obtener parcialmente como un resultado del índice refractivo emparejado del mineral particulado deshidratado al polímero en combinación con el valor de  $d_{50}$  del mineral particulado deshidratado. El análisis del espectro de transmisión de las películas poliméricas de acuerdo con la presente invención revela que exhiben una absorción fuerte en la región de 7 – 25  $\mu\text{m}$ , el rango de longitud de onda deseado para una buena barrera térmica, y una alta transmisión en la región PAR necesaria para fotosíntesis.

**REIVINDICACIONES**

1. Una película polimérica formada de una composición de polímero que comprende un polímero termoplástico y un mineral particulado deshidratado que tiene un  $d_{50}$  de menos de o igual a aproximadamente  $0.5 \mu\text{m}$  y en donde el mineral particulado deshidratado es caolín calcinado.
- 5 2. Una película polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el caolín calcinado particulado tiene un  $d_{50}$  en el rango de aproximadamente  $0.1$  a  $0.5 \mu\text{m}$ .
3. Una película polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero termoplástico comprende una poliolefina.
4. Una película polimérica de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la poliolefina es polietileno.
- 10 5. Una película polimérica de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el polietileno es polietileno de baja densidad (LDPE).
6. Una película polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de polímero comprende EVA.
- 15 7. Una película polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el caolín calcinado particulado tiene la superficie tratada.
8. Una película polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente uno o más de los siguientes aditivos: estabilizantes, secuestrantes de ácido, agentes de acoplamiento y deactivadores de metal, en donde el aditivo está presente en una cantidad de  $0.1$  a  $0.5 \%$  en peso de la composición de polímero total.
- 20 9. Una película polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde por lo menos aproximadamente  $95 \%$  por volumen de las partículas de caolín calcinado tienen un diámetro de partícula de menos de  $3 \mu\text{m}$ .
10. Una película polimérica de acuerdo con la reivindicación previa, en donde entre aproximadamente  $90 \%$  y  $98 \%$  por volumen de las partículas de caolín calcinado tienen un diámetro de partícula menos de  $2 \mu\text{m}$ .
- 25 11. Una película polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el caolín calcinado particulado está presente en una cantidad de aproximadamente  $1$  a  $15 \%$  en peso de la película polimérica total.
12. Una película polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la película polimérica tiene un espesor de aproximadamente  $100$  a  $400 \mu\text{m}$ .
- 30 13. Una película polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde los índices refractivos del polímero termoplástico y el caolín calcinado particulado varían mediante una cantidad en el rango de  $0$  a  $0.15$ .
14. Una película polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la película polimérica transmite más de aproximadamente  $80 \%$  de radiación PAR.
- 35 15. Una película polimérica de acuerdo con la reivindicación previa, en donde la película polimérica transmite más de aproximadamente  $85 \%$  de radiación PAR.
16. Una película polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde la película polimérica absorbe por lo menos  $40 \%$  en la mitad más lejana de la región del infrarrojo del espectro electromagnético.
- 40 17. Una película polimérica de acuerdo con la reivindicación previa en donde la película polimérica absorbe hasta  $99 \%$  en la mitad más lejana de la región del infrarrojo del espectro electromagnético.
18. Una película polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en donde la película polimérica absorbe  $60 \%$  a  $95 \%$  a través de la región del infrarrojo más lejana de la región electromagnética.

19. Una película polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en donde la película polimérica tiene un valor de turbidez de menos de 40 % en una longitud de onda incidente utilizada de acuerdo con ASTM D1003.
- 5 20. Una película polimérica de acuerdo con la reivindicación previa, en donde la turbidez es menor de aproximadamente 30 %.
21. Una película polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en donde la claridad es más de aproximadamente 90 % en una longitud de onda incidente utilizada de acuerdo con ASTM D1003.
22. Una película polimérica de acuerdo con la reivindicación previa, en donde la claridad es más de aproximadamente 95 %.
- 10 23. El uso de un mineral particulado deshidratado que tiene un  $d_{50}$  de menos de o igual a aproximadamente 0.5  $\mu\text{m}$  como un material de carga en combinación con un polímero termoplástico en una película polimérica de absorción de infrarrojo en donde el mineral particulado deshidratado es caolín calcinado.
24. Un método para controlar y/o aumentar el rendimiento de cultivos agrícolas y/o hortícolas al cubrir dichos cultivos con una película polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.
- 15 25. Un invernadero que comprende una película polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.

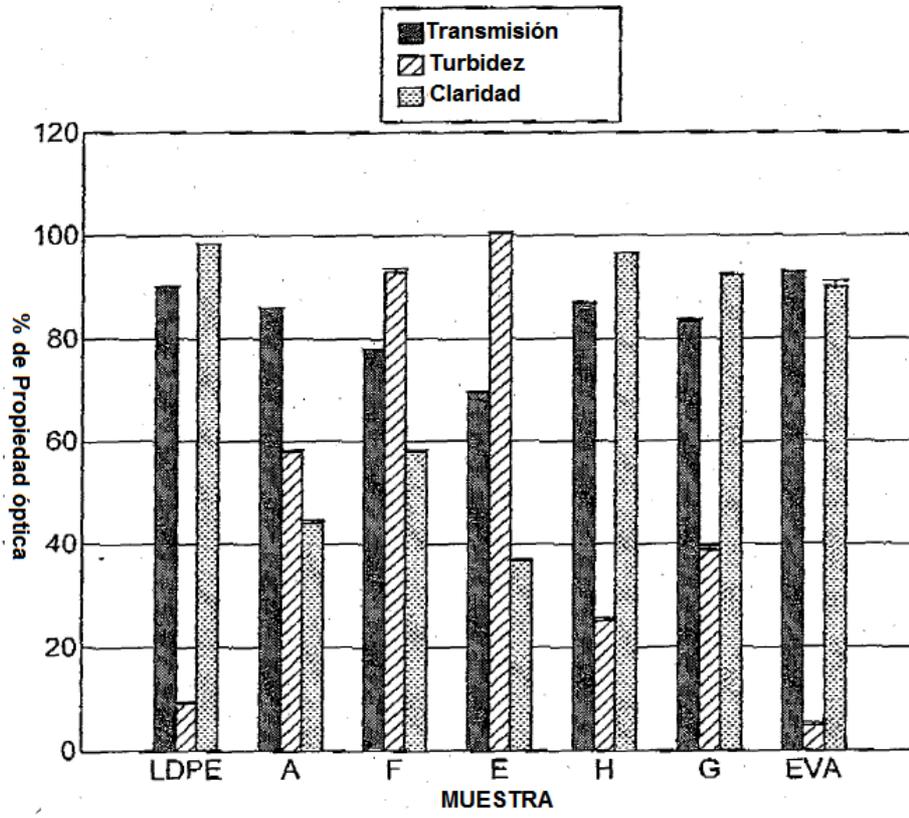


FIG. 1

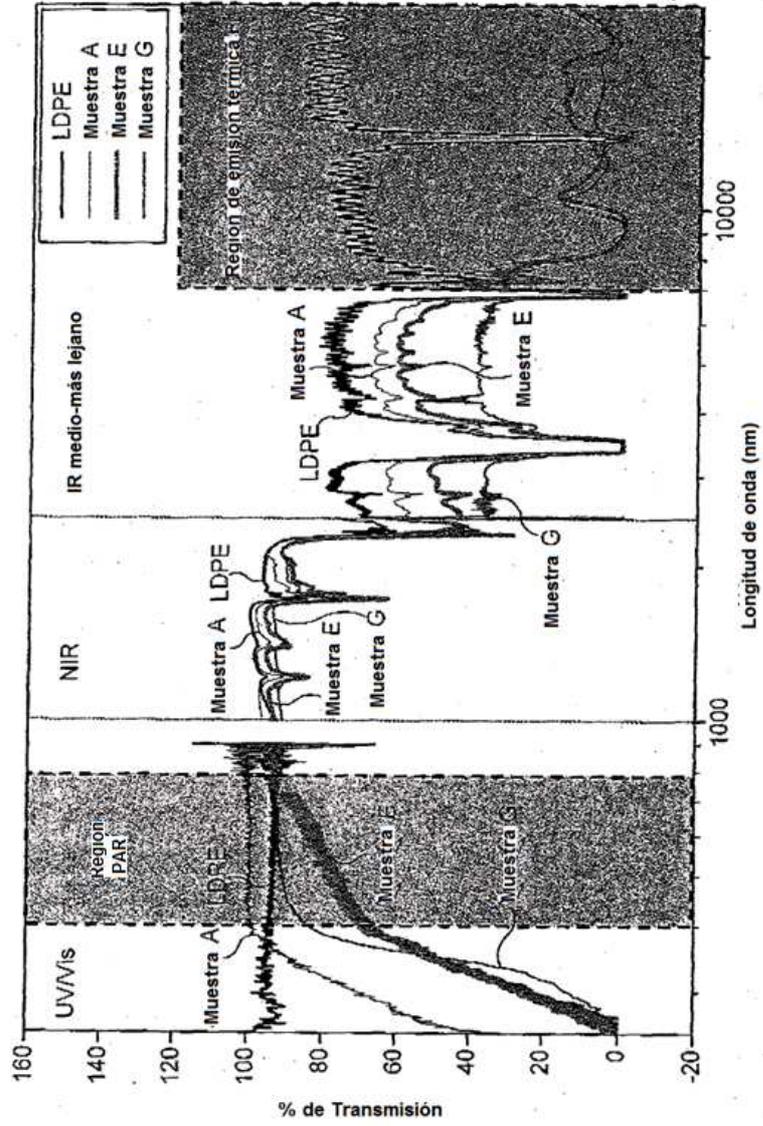


FIG. 2

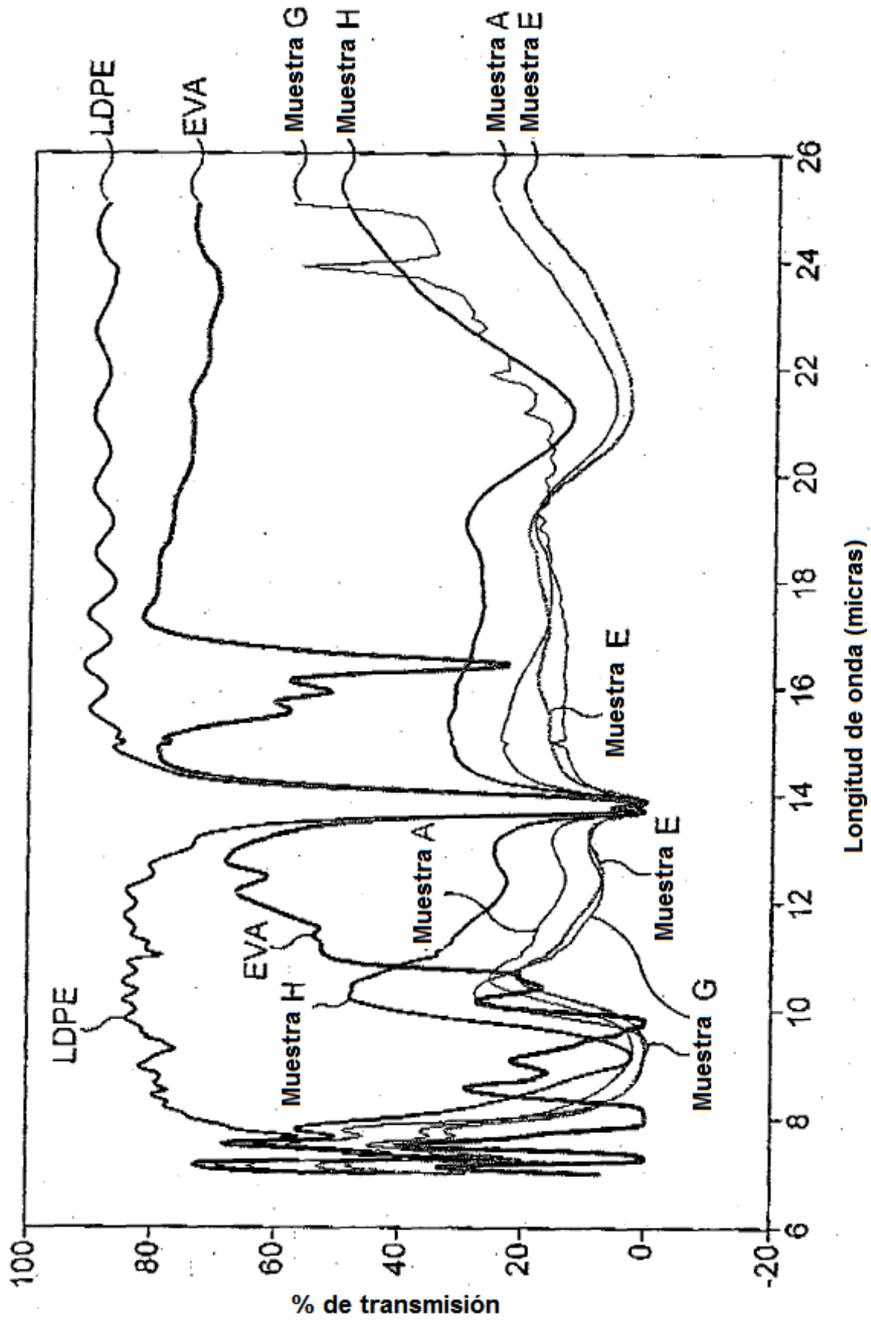


FIG. 3

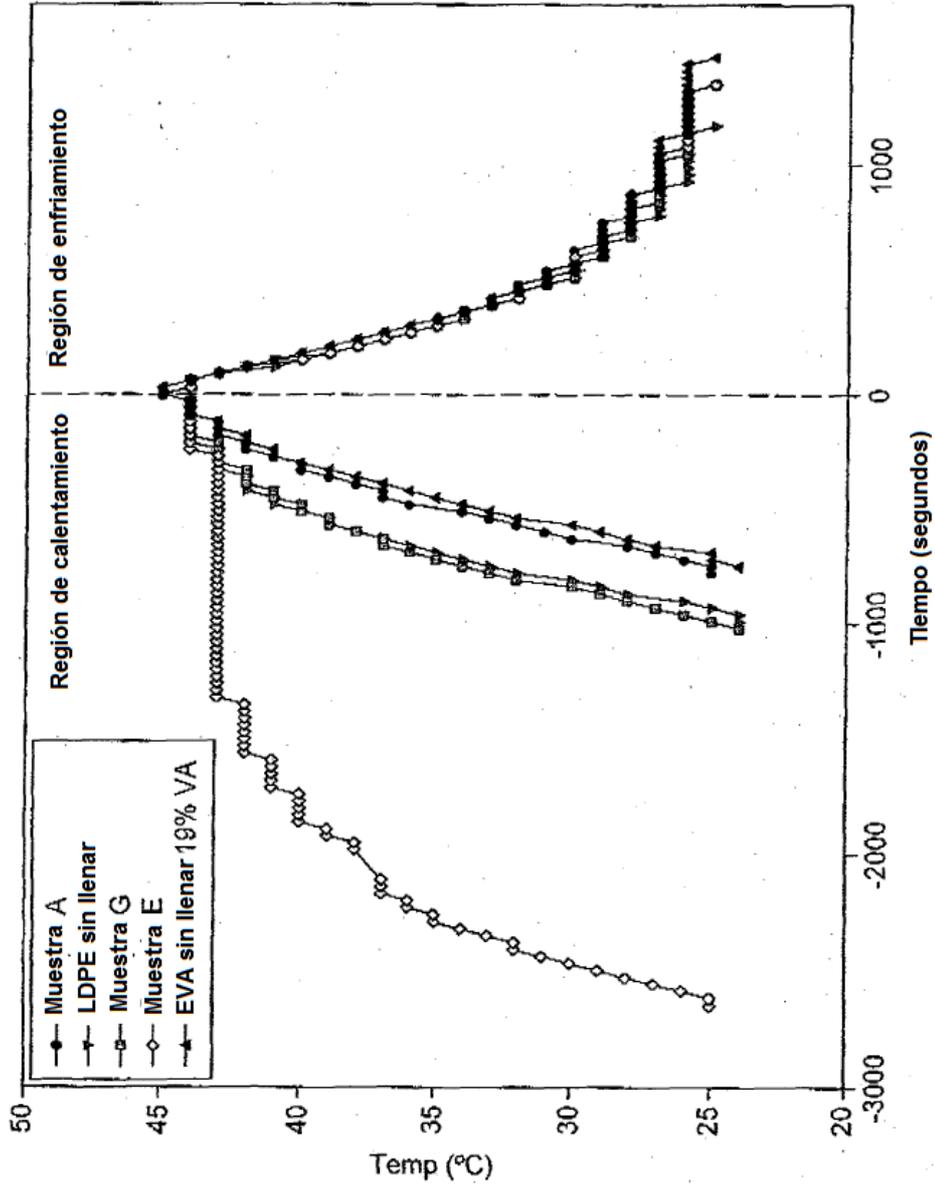


FIG. 4

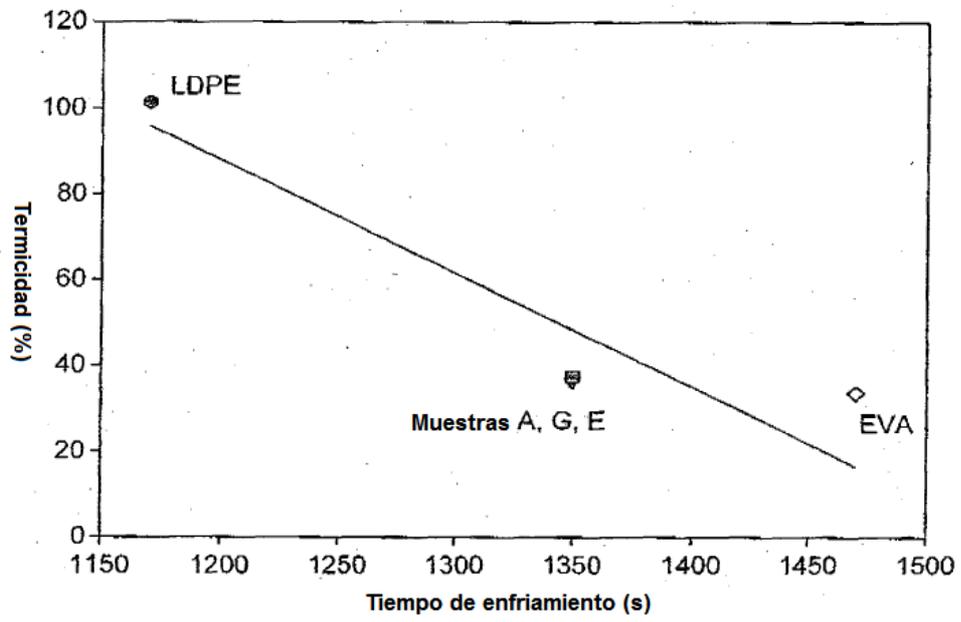


FIG. 5