

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 855 823**

21 Número de solicitud: 202030239

51 Int. Cl.:

**G01N 31/22** (2006.01)

**G01N 21/78** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**23.03.2020**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**24.09.2021**

Fecha de concesión:

**17.03.2022**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**24.03.2022**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA  
(50.0%)**

**Ed. "La Milagrosa" Plaza Cronista Isidoro  
Valverde, s/n**

**30202 CARTAGENA (Murcia) ES y  
ASOCIACIÓN EMPRESARIAL DE  
INVESTIGACIÓN, CENTRO TECNOLÓGICO DEL  
CALZADO Y DEL PLÁSTICO DE LA REGIÓN DE  
MURCIA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ARRIBAS AGÜERO, Alejandro;  
MONZÓ SÁNCHEZ, Fuensanta;  
PAMIES PORRAS, Ramón Francisco y  
PLAZA HERNÁNDEZ, José Antonio**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

54 Título: **Lámina indicadora**

57 Resumen:

Lámina indicadora aplicable a las cubiertas plásticas de invernaderos que comprende:

Un polímero aglomerante, transparente o traslúcido.

Uno o más pigmentos halocrómicos sensibles al pH del medio con cambio de color en el pH inferior a 7.

Por ejemplo, mezcla de azul de bromotímol y amarillo de metilo.

Un material higroscópico.

Aditivos absorbedores de la radiación UV.

Opcionalmente, una o más sustancias tampón o buffer.

Los absorbedores ultravioletas y los pigmentos halocrómicos pueden estar añadidos o incorporados a hidrotalcitas, hidróxidos dobles laminares o arcillas aniónicas.

ES 2 855 823 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.  
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

## DESCRIPCIÓN

### Lámina indicadora

#### 5 SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se refiere a una lámina indicadora, especialmente aplicable en invernaderos, que permite conocer el estado de degradación de los plásticos controlando la presencia de óxidos de azufre.

10

#### ESTADO DE LA TÉCNICA

Los plásticos usados para la fabricación de cubierta de invernadero están formulados para soportar más de tres años de exposición a la intemperie en regiones con alto índice de radiación solar y altas temperaturas. Son plásticos con una elevada resistencia a la radiación ultravioleta y a la termooxidación. Los aditivos utilizados para conseguir esta elevada estabilización pertenecen a la familia de las aminas impedidas también llamadas HALS, son aditivos que además mantienen la transparencia del plástico, requisito indispensable para esta aplicación. La naturaleza básica de estas aminas hace que reaccionen con cualquier sustancia ácida que entre en contacto con el plástico, quedando anulado el efecto estabilizante y dando lugar a una degradación prematura del plástico.

20

Dada la implantación de la agricultura integrada que limita el uso de pesticidas, es el azufre elemental en polvo o sublimado el único tratamiento permitido y por tanto el principal enemigo de las cubiertas. El azufre elemental que llega a la cubierta de invernadero en forma de gas se oxida por el contacto con el aire transformándose en  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ , gases que en contacto con la humedad ambiente se transforman en ácidos como el sulfúrico, que reaccionan con los estabilizantes UV de la cubierta.

25

Estudios realizados por CEPLA (Comité Español de Plásticos en Agricultura), en los que participó CETEC, mostraron que acumulaciones de azufre en las cubiertas plásticas superiores a 3000 ppm y cloro por encima de 200 ppm podían dar lugar a degradación prematura y rotura de los filmes de invernadero antes de las fechas garantizadas.

30

Algunos pesticidas organosulfurados u organohalogenados, los óxidos de azufre formados a partir del azufre sublimado y ciertos tratamientos de desinfección a partir de compuestos

35

halogenados son ácidos y pueden acelerar esa degradación. Estas sustancias se difunden a través del plástico y se van acumulando en su interior, anulando la acción de los estabilizantes ultravioleta.

- 5 Los agricultores saben que han de controlar esos tratamientos, para evitar la degradación, pero desconoce qué margen de maniobra posee, salvo que realice muestreos para detectar la acumulación. Para determinar la cantidad de azufre que se acumula en la cubierta de invernadero se utilizan tres técnicas:
- 10 • Análisis por pirólisis/combustión de la muestra y detección de óxidos de azufre por fluorescencia ultravioleta. Son analizadores muy utilizados para análisis de azufre en derivados del petróleo. Una porción de muestra se quema en un horno de manera que el azufre elemental es oxidado a óxidos de azufre y estos detectados mediante fluorescencia ultravioleta.
  - 15 • Análisis por espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP). Una porción del plástico se digiere en medio ácidos y posteriormente el azufre contenido en el líquido de digestión es analizado por ICP.
  - 20 • Fluorescencia de rayos X (XRF). El azufre se analiza bombardeando la muestra con rayos X que genera un estado excitado del material que a su vez produce un espectro de emisión. En este análisis la muestra no tiene que ser preparada previamente, no requiere de digestión o pirólisis. Es la única técnica aplicable *in situ* ya que existen detectores portátiles. Sin embargo, es complicado el acceso a las zonas de mayor relevancia (cubiertas...) y requiere personal muy cualificado.

Aun así, se destacan como documentos más cercanos en el estado de la técnica, las patentes 25 EP3168616 y US2012052310.

El sensor de la patente EP3168616 se considera el más cercano a la invención, pero presenta una matriz reticulada, y su fabricación implica reticulación por polimerización del polímero a partir de los monómeros. El film de nuestro invento corresponde a una mera mezcla 30 termoplástica. Además, no comprende otros elementos como estabilizadores UV o arcillas aniónicas o hidrotalcitas que sirven de soporte y protección a los pigmentos e impiden su migración. La medida de la concentración de SO<sub>2</sub> de la patente EP3168616 requiere la conexión del sensor a un equipo de medida óptico-electrónico como espectrofotómetros.

Por su parte, US2012052310 divulga un film con estabilizador UV y polímeros hidrofílicos como el PVAL. Sin embargo, no es sensible al pH sino que corresponde a un film selectivo a los rayos UV (deja pasar los UVA e impide el paso de los UVB).

5 En los documentos anteriores, los sensores se utilizan para analizar el contenido de SO<sub>2</sub> en medio gaseoso o en disoluciones acuosas, donde la concentración de SO<sub>2</sub> es menor. En las matrices sólidas donde la capacidad de absorción de agua es menor, la concentración de SO<sub>2</sub> es muy elevada y el cambio de color se tiene que hacer a valores de pH muy ácidos. El rango de pH en las soluciones anteriores es más amplio y menos sensible, y la sensibilidad la  
10 consiguen usando detectores ópticos electrónicos.

El solicitante no conoce ningún dispositivo similar a la invención y que logre la misma sensibilidad.

## 15 **BREVE EXPLICACIÓN DE LA INVENCION**

La invención consiste en un film o lámina indicadora según las reivindicaciones.

Es un film que permite medir con precisión dentro del pH muy ácido y es sensible al SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>  
20 generado por la oxidación del azufre vaporizado en el invernadero. Igualmente puede ser sensible a la presencia de ácido clorhídrico.

Es una herramienta muy útil para el agricultor ya que permite generar etiquetas adhesivas indicadoras, que colocadas en diferentes zonas de la cubierta, indiquen a simple vista el nivel  
25 de acumulación de sustancias ácidas y por tanto el nivel de tratamiento al que se puede llegar sin dañar la cubierta.

En esta patente se describe la composición de un film indicador colorimétrico, que experimentará una variación de color vinculada a la acumulación de azufre en las cubiertas  
30 de invernadero, mediante pigmentos que reaccionan a los cambios de pH. La composición del sensor permite cambios de color que se aprecian a simple vista con una sensibilidad de 0,1 punto de pH en un rango de pH de 0 a 2.(rango muy ácido).

La invención consiste en un film o lámina polimérica que contiene pigmentos halocrómicos  
35 capaces de cambiar de color en un estrecho rango de pH ácido, correspondiente a una acumulación de azufre en la cubierta de invernadero que va desde 500 ppm hasta 5000 ppm

(rango de pH de 0 a 2). Este indicador tiene como potencial aplicación aportar información al agricultor para evitar la degradación prematura de la cubierta plástica del invernadero, de manera que el color del indicador le avise de acumulación excesiva de azufre y pueda actuar de forma preventiva, moviendo los sublimadores dentro del invernadero o disminuyendo la  
5 dosis de azufre sublimado en determinadas zonas del invernadero.

Mediante la incorporación de pigmentos halocrómicos, de un par buffer para ampliar la sensibilidad en el rango de pH en la zona ácida, de un material o materiales higroscópicos para absorber la humedad ambiente a un soporte polimérico, se prepara un film indicador que  
10 varía de color según se va acumulando azufre oxidado ( $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ ) en su interior. Este film va adherido a la cubierta del invernadero y sus cambios de color van asociados a la concentración de azufre acumulada en la cubierta del invernadero.

Así, la lámina indicadora aplicable a las cubiertas plásticas de invernaderos comprende:

- 15 - Un polímero aglomerante, transparente o traslúcido.
- Uno o más pigmentos halocrómicos sensibles al pH del medio con cambio de color en el pH inferior a 7.
- Un material higroscópico.
- Aditivos absorbedores de la radiación UV, para proteger los pigmentos halocrómicos  
20 de la luz UV solar y de la luz reflejada. La luz solar directa se puede bloquear con una lámina negra u otro cuerpo opaco.

Además puede comprender una o más sustancias tampón o buffer para aumentar la sensibilidad. Por ejemplo, pueden ser tampón bicarbonato o tampón fosfato.

25

La lámina indicadora puede comprender una capa preaplicada de adhesivo para facilitar la colocación.

Como primer ejemplo de polímero aglomerante se puede utilizar un polímero termoplástico,  
30 por ejemplo seleccionado entre poliestireno, copolímero etileno acetato de vinilo, poliuretano termoplástico, polimetilmetacrilato, policarbonato, polietileno, polipropileno, elastómero termoplástico (TPE) o poliéster.

El polímero aglomerante también puede ser un polímero termoestable, en este caso, por  
35 ejemplo seleccionado entre cauchos natural o sintético (IR, SBR, NR), poliuretano, resinas de poliéster o epoxi.

Los pigmentos halocrómicos preferidos se seleccionan entre amarillo de metilo, rojo de metilo, azul de bromotimol, azul de bromofenol, azul de timol, verde de leucomalaquita, violeta de genciana, rojo del congo, naranja de metilo, verde de bromocresol, púrpura de bromocresol, rojo fenol, rojo neutro y rojo cresol. Una solución especialmente ventajosa es el amarillo de metilo con azul de bromotimol, opcionalmente con rojo de metilo.

Como ejemplos de material higroscópico se cita un polímero superabsorbente (SAP), polivinil alcohol (PVOH, PVAL), fibras naturales o polietilenglicol.

Preferiblemente, los absorbedores ultravioletas y los pigmentos halocrómicos están añadidos o incorporados a hidrotalcitas, hidróxidos dobles laminares o arcillas aniónicas que aportan estabilidad en la fabricación de la lámina.

Otras variantes se describen en el resto de la memoria.

## **DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

No son necesarias figuras para la comprensión de la invención.

## **MODOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION**

A continuación, se pasa a describir de manera breve un modo de realización de la invención, como ejemplo ilustrativo y no limitativo de ésta.

La invención está constituida por una lámina o film indicador colorimétrico que puede ser adherido o fijado a las cubiertas plásticas de los invernaderos, y que cambia de color según el nivel de azufre y/o cloro acumulado en la cubierta del invernadero.

El film de la invención está compuesto de varios componentes mezclados en una única lámina:

- Un polímero aglomerante o soporte polimérico permeable a los gases, y preferiblemente transparente o traslúcido, como puede ser:
  - o Un polímero termoplástico; como poliestireno, copolímero etileno acetato de vinilo, poliuretano termoplástico, polimetilmetacrilato, policarbonato, polietileno, polipropileno, elastómero termoplástico (TPE), poliéster y otros termoplásticos transparentes y permeables al SO<sub>2</sub>.

- Polímero termoestable como cauchos natural o sintético (IR, SBR, NR), poliuretano, resinas de poliéster o epoxi y similares.
- Uno o varios pigmentos halocrómicos sensibles al pH del medio con cambio de color en el pH inferior a 7, por ejemplo amarillo de metilo, rojo de metilo, azul de bromotimol, azul de bromofenol, azul de timol, verde de leucomalaquita, violeta de genciana, rojo del congo, naranja de metilo, verde de bromocresol, púrpura de bromocresol, rojo fenol, rojo neutro, rojo cresol. Preferiblemente se utilizarán pigmentos inocuos y respetuosos con el medio ambiente.
- Una o más sustancias tampón o buffer, como tampón bicarbonato o tampón fosfato u otros similares.
- Un material higroscópico, absorbente de humedad, como polímeros superabsorbentes (SAP), polivinil alcohol (PVOH, PVAL), fibras naturales, polietilenglicol, etc.
- El film posee también aditivos absorbedores ultravioleta para aumentar la resistencia de la lámina polimérica y de sus componentes a la radiación solar acumulada en el invernadero.

Las proporciones de los diferentes componentes se buscarán para lograr un viraje en el rango de pH muy ácido, con sensibilidad alta, por ejemplo de hasta 0,1 pH.

- 20 La permeabilidad de la lámina es relevante pero sólo en comparación con la permeabilidad de la cubierta. Si la permeabilidad de la lámina es mucho menor (hasta 20 veces menor que la de la cubierta), será necesario definir los cambios de color en un pH más amplio (entre 0-4 pH). Si la permeabilidad es similar, el rango de pH a considerar será menor (0-2 pH).
- 25 Esta lámina está prevista para acoplarse a la cara interior de una cubierta de invernadero, ya sea por un elemento externo como puede ser una pinza, una capa de adhesivo aplicable in situ o por una capa preaplicada de adhesivo en la cara interna para fijación a la cubierta del invernadero protegido por una lámina de parafina o similar.
- 30 Los absorbedores ultravioletas y los pigmentos pueden ser añadidos o incorporados a hidrotalcitas, hidróxidos dobles laminares o arcillas aniónicas, para mejorar su dispersión en la matriz polimérica y para evitar la migración a la superficie del polímero y su pérdida por lavado con el tiempo, estas arcillas también van a mejorar la estabilidad térmica de estas sustancias al moldeo a altas temperaturas.

35

El indicador también se puede desarrollar, alternativamente, para detectar la acumulación de cloro en las cubiertas de invernadero debido al uso de técnicas de limpieza o desinfección. En este caso, las proporciones de pigmentos halocrómicos y de sustancias tampón para adaptarse a la acidez del ácido clorhídrico resultante de la reducción del cloro en presencia  
5 de humedad, que se acumularía en la cubierta en proporciones de hasta 200 ppm.

La lámina indicadora se fija o adhiere en diferentes zonas de la cubierta de invernadero cuándo ésta se instala. El azufre elemental sublimado en el invernadero, así como el  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  formado por su calentamiento que alcanza la cubierta, se difunde a través de la lámina del  
10 indicador, acumulándose y oxidándose a lo largo del tiempo. Los óxidos de azufre generan ácido sulfúrico al final de su oxidación. El indicador reacciona a los cambios de pH experimentados por la lámina cambiando de color. Cada color estará relacionado con la cantidad de azufre acumulado en la lámina y en la cubierta del invernadero, estando la formulación diseñada para que el cambio de color sea sensible al rango de pH relacionado  
15 con acumulaciones de azufre en la cubierta que van de 500 ppm a 5000 ppm (pH de 0 a 2). El componente higroscópico tiene como finalidad la absorción de humedad necesaria para el cambio de color de los pigmentos con el pH.

Si la permeabilidad de la lámina es baja, se podrá aceptar que el rango de pH a detectar sea  
20 entre 0 y 4, ya que el azufre se acumulará más despacio.

Las sustancias tampón/buffer van a ampliar el rango de pH de la lámina para aumentar la sensibilidad del indicador a los cambios de pH. Así se permite apreciar diferentes cambios de color pese a operar en un rango de pH tan estrecho. Por lo tanto, se dispone de un aviso del  
25 estado y del avance de la acidez en la cubierta antes de alcanzar los valores de concentración perjudiciales.

El soporte polimérico va a aglutinar los diferentes componentes, y permitir la fabricación de la lámina por métodos industriales de moldeo de láminas o por métodos de aplicación de  
30 polímeros disueltos, preferiblemente en emulsiones acuosas, mediante spray o rodillo y posterior evaporación del disolvente. El soporte polimérico será transparente o translúcido para permitir la correcta percepción del cambio de color experimentado por el indicador.

La fabricación de la película indicadora puede ser mediante:



1. El moldeo a alta temperatura de la mezcla de componentes en soporte de polímero termoplástico o termoestable, como puede ser extrusión cast, extrusión por soplado, moldeo por inyección, moldeo en prensa o spinning de fibras.

2. Mediante disolución del soporte polimérico y formación de la lámina por evaporación del disolvente.

Por ejemplo, todos los ingredientes de la lámina indicadora se pueden mezclar en una extrusora de doble husillo corrotante, con el fin de que los pigmentos y los tintos aditivos queden homogéneamente dispersos en la matriz plástica. El material se introduce en la extrusora a alta temperatura, 160°C-190°C, de manera que el componente plástico se funde y se amasa con los demás ingredientes. Este material fundido se hace pasar por la boquilla de la extrusora, y se enfría a la vez que forma un hilo o espagueti que posteriormente será conducido a una cortadora para hacerlo grano o granza.

Este grano se seca si el enfriamiento se ha realizado en baño de agua. Posteriormente se introduce en una extrusora para la obtención del film. Esta extrusora puede ser:

1. Una extrusora de film cast, en la que la boquilla es plana y da salida al material fundido en forma de lámina que es recogida en cilindros calandra que la estiran y la llevan a una bobinadora.

2. Extrusora de film soplado o blown, en la que el material fundido pasa por una boquilla circular y el film que se forma es elevado y enfriado con aire, formando un globo que se recoge en la parte superior y se lleva a través de cilindros/calandra a la bobinadora.

### **Ejemplo**

25

Se dispone una mezcla de amarillo de metilo y azul de bromotimol. Con estos pigmentos se logra que para una concentración de hasta 1000 ppm de azufre en el plástico la lámina toma un color verde, pasando al rojo con 5000 ppm. Entre medias se pasan por tonos amarillentos y anaranjados. Esta regulación es especialmente apreciable por la variedad de colores, todos ellos muy apreciables. Como sustancias tampón se añadió la pareja fosfato monosódico-fosfato disódico, que tiene un pKa de 7,2. Se utilizó un polímero de EVA (28% de vinil acetato). El polímero super absorbente seleccionado es poliacrilato de sodio reticulado, que se mezcla con glicerol para aumentar su compatibilidad con el EVA. El absorbedor UV podría ser una benzofenona, un benzotriazol o nanopartículas de óxido de titanio u óxido de silicio, en cualquier caso no debe anular el color del pigmento halocrómico, no deben aportar opacidad.

35

La composición, en peso, final fue:

<b>Sustancia</b>	<b>% masa</b>
EVA 28 (en polvo)	61
Poliacrilato de sodio reticulado	28
Glicerol	6
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2,2
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1,1
Azul de bromotimol	0,04
Amarillo de metilo	0,02
Benzofenona	2

Un segundo ejemplo, de menor permeabilidad es:

<b>Sustancia</b>	<b>% masa</b>
PP (en polvo)	61
Poliacrilato de sodio reticulado	28
Glicerol	6
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,61
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,31
Azul de bromotimol	0,04
Amarillo de metilo	0,02
Benzofenona	2,00

## REIVINDICACIONES

1- Lámina indicadora aplicable a las cubiertas plásticas de invernaderos, caracterizado por que comprende:

- 5 un polímero aglomerante, transparente o traslúcido;  
uno o más pigmentos halocrómicos sensibles al pH del medio con cambio de color en el pH inferior a 7;  
un material higroscópico;  
aditivos absorbedores de la radiación UV.

10

2- Lámina indicadora, según la reivindicación 1, caracterizada por que además comprende una o más sustancias tampón o buffer.

15

3- Lámina indicadora, según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende una capa preaplicada de adhesivo.

4- Lámina indicadora, según la reivindicación 1, caracterizada por que el polímero aglomerante es un polímero termoplástico.

20

5- Lámina indicadora, según la reivindicación 4, caracterizada por que el polímero aglomerante se selecciona entre poliestireno, copolímero etileno acetato de vinilo, poliuretano termoplástico, polimetilmetacrilato, policarbonato, polietileno, polipropileno, elastómero termoplástico (TPE), o poliéster.

25

6- Lámina indicadora, según la reivindicación 1, caracterizada por que el polímero aglomerante es un polímero termoestable.

30

7- Lámina indicadora, según la reivindicación 6, caracterizada por que el polímero aglomerante se selecciona entre cauchos natural o sintético (IR, SBR, NR), poliuretano, resinas de poliéster o epoxi.

35

8- Lámina indicadora, según la reivindicación 1, caracterizada por que los pigmentos halocrómicos se seleccionan entre amarillo de metilo, rojo de metilo, azul de bromotimol, azul de bromofenol, azul de timol, verde de leucomalaquita, violeta de genciana, rojo del congo, naranja de metilo, verde de bromocresol, púrpura de bromocresol, rojo fenol, rojo neutro y rojo cresol o sus combinaciones.

9- Lámina indicadora, según la reivindicación 2, caracterizada por que las sustancias tampón son tampón bicarbonato o tampón fosfato.

5 10- Lámina indicadora, según la reivindicación 1, caracterizada por que el material higroscópico es un polímero superabsorbente (SAP). polivinil alcohol (PVOH, PVAL), fibras naturales o polietilenglicol.

10 11- Lámina indicadora, según la reivindicación 1, caracterizada por que los absorbedores ultravioletas y los pigmentos halocrómicos están añadidos o incorporados a hidrotalcitas, hidróxidos dobles laminares o arcillas aniónicas.

15 12- Lámina indicadora, según la reivindicación 8, caracterizada por que los pigmentos halocrómicos es una combinación de amarillo de metilo y azul de bromotimol en proporción 1:2.

13- Lámina indicadora, según la reivindicación 1, caracterizada por que está configurada para cambiar de color en el rango de 0-4 pH.

20 14- Lámina indicadora, según la reivindicación 13, caracterizada por que está configurada para cambiar de color en el rango de 0-2 pH