



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 613**

51 Int. Cl.:
C08J 9/12 (2006.01)
B29C 49/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01104415 .3**
86 Fecha de presentación : **26.02.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1130048**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.09.2001**

54 Título: **Películas alveolares de resina de poliéster moldeadas por soplado.**

30 Prioridad: **02.03.2000 IT MI00A0417**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **COBARR S.p.A.**
Via Anticolana Km. 1
03012 Anagni, Frosinone, IT

72 Inventor/es: **Al Ghatta, Hussein y**
Severini, Tonino

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

ES 2 267 613 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).

ES 2 267 613 T3

DESCRIPCIÓN

Películas alveolares de resina de poliéster moldeadas por soplado.

5 La presente invención se refiere a películas alveolares de resina de poliéster moldeadas por soplado y a un método para prepararlas.

10 Las películas de resina de poliéster, particularmente las estiradas biaxialmente, son ampliamente utilizadas en varios campos tecnológicos en virtud de sus propiedades de alto nivel en términos mecánicos y eléctricos, así como en términos de resistencia a los compuestos químicos.

Las películas estiradas biaxialmente son superiores a otras películas tanto en sus propiedades de tracción, particularmente su alto módulo elástico, como en su estabilidad dimensional.

15 Sin embargo, las películas tienen desventajas, principalmente debido a su alta densidad relativa y a la falta de opacidad, lo cual para algunas aplicaciones, por ejemplo en el campo de la tecnología informática y fotográfica, requiere que las películas se hagan opacas utilizando grandes cantidades de pigmentos blancos.

20 Las películas alveolares de resina de poliéster estiradas mono o biaxialmente permiten resolver los problemas de las películas no alveolares y al mismo tiempo permiten tener propiedades completamente nuevas con respecto a las películas no alveolares tales como, por ejemplo, alta resistencia al impacto y un encogimiento por calentamiento considerable.

25 Las películas alveolares de resina de poliéster estiradas mono y biaxialmente se describen en una solicitud de patente previa a nombre del Solicitante (documento n° EP-A-1055698).

30 Las películas se preparan por extrusión, bajo condiciones alveolares (extrusión alveolar), una resina de poliéster que tiene características reológicas adecuadas para formar productos celulares alveolares, y sometiendo entonces las láminas o películas alveolares a estiramiento mono o biaxial, utilizando relaciones de estiramiento que pueden ser tan altas como 5:1.

El documento US-A-5321052 describe la extrusión de una película alveolar tubular de resina de poliéster alifático y su inflado sucesivo.

35 Se ha encontrado ahora, inesperadamente, que es posible obtener a partir de resinas de poliésteres aromáticos que tienen características reológicas específicas indicadas en la reivindicación 1, que son adecuadas para formar materiales alveolares, películas alveolares sopladas (no orientadas u orientadas biaxialmente), por moldeo por soplado de una lámina tubular alveolar de resina de poliéster a la salida del extrusor alveolar, utilizando el procedimiento de burbuja simple o doble y de manera que se obtengan respectivamente películas estiradas que sustancialmente no están orientadas y películas estiradas orientadas biaxialmente.

40 La resina de poliéster adecuada para el proceso de acuerdo con la invención tiene una viscosidad en fundido de más de 2000 Pa.s a 280°C con una velocidad de cizalladura que tiende a cero y una resistencia en fundido de más de 10cN a 280°C.

45 Los valores preferidos de la viscosidad en fundido están entre 5.000 y 20.000 Pa.s; la viscosidad en fundido es preferiblemente mayor que 50 cN y puede alcanzar 150 cN o más.

La viscosidad intrínseca está generalmente entre 0,8 y 1,5 dl/g.

50 Las resinas de poliéster que tienen las propiedades reológicas indicadas anteriormente son obtenibles preferiblemente por policondensación en estado sólido (SSP) de una resina de poliéster que tiene una viscosidad intrínseca generalmente inferior a 0,7-0,8 dl/g, con la adición de un dianhídrido de un ácido aromático tetracarboxílico, de forma representativa dianhídrido piromelítico, en cantidades desde 0,05 a 2% en peso, trabajando bajo condiciones de temperatura (generalmente entre 80 y 220°C) y con duraciones que llevan la resistencia en fundido y la viscosidad en fundido a los valores deseados.

55 La policondensación en estado sólido se lleva a cabo de acuerdo con procedimientos conocidos, tales como por ejemplo el método descrito en el documento USP 5.243.000, cuya descripción se incorpora al presente documento como referencia.

Otros procedimientos se describen en los documentos USP 5.288.764 y 5.229.432.

65 Las resinas de poliéster de partida que pueden ser utilizadas para obtener las propiedades reológicas anteriormente descritas son preparadas por policondensación, de acuerdo con métodos conocidos, de ácidos aromáticos dicarboxílicos con dioles de 2-12 átomos de carbono o por transesterificación de ésteres de alquilos inferiores de ácidos dicarboxílicos con dioles de 2 a 12 átomos de carbono y la subsiguiente policondensación de los estéres de diol.

ES 2 267 613 T3

Ácidos aromáticos preferidos son el ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácidos naftaleno-dicarboxílicos.

Resinas preferidas son poli(tereftalato de etileno) y sus copolímeros en los cuales desde 1 hasta 20-25, preferiblemente 2-15 unidades derivadas del ácido tereftálico son sustituidas con unidades derivadas de ácidos isoftálicos y/o naftaleno-dicarboxílicos.

Las resinas de poliéster pueden ser utilizadas mezcladas con otras resinas, particularmente poliamidas, utilizadas en una cantidad del 2 al 50% en peso de resina de poliéster.

Una poliamida que es particularmente adecuada, especialmente para conferir propiedades mejoradas de barrera al gas (frente al oxígeno y CO₂) es poli-m-xilidenadipamida.

Esta poliamida es mezclada en estado fundido con la resina de poliéster que está premezclada, del mismo modo en estado fundido, con un dianhídrido de un ácido aromático tetracarboxílico, preferiblemente dianhídrido piromelítico, en una cantidad de 0,05 a 2% en peso de resina de poliéster.

La adición de la resina de poliamida (la cual puede ser alifática o aromática, con alto o bajo peso molecular medio) también permite reducir considerablemente el contenido de dianhídrido sin reaccionar en la película alveolar.

Otras resinas que pueden ser añadidas a la resina de poliéster aromático son resinas de poliéster alifático obtenibles a partir de ácidos alifáticos dicarboxílicos con 4 a 22 átomos de carbono, tales como ácido adípico, y de dioles alifáticos con 2 a 22 átomos de carbono, o de hidroxiacidos alifáticos o de las correspondientes lactonas o lactidas.

Una de las resinas preferidas es poliépsilon-caprolactona.

Las resinas de poliésteres alifáticos (que son altamente biodegradables) son añadidas con objeto de conferir a la resina de poliéster aromático características de biodegradabilidad o biocompostaje.

La lámina tubular alveolar adecuada para preparar las películas sopladas es extruida desde cabezas anulares con una abertura generalmente entre 0,1 y 0,5 mm.

La cantidad de agente formador de alvéolos (nitrógeno, dióxido de carbono o hidrocarburos líquidos u otros agentes) es tal que permite obtener densidades aparentes de la lámina alveolar no moldeada por soplado entre aproximadamente 50 y 700 kg/m³.

El proceso de extrusión-formación de alvéolos para formar la lámina alveolar se lleva a cabo de acuerdo con métodos conocidos.

De manera similar, el moldeo por soplado de la lámina tubular se lleva a cabo de acuerdo con métodos conocidos, utilizando el procedimiento de burbuja única o doble dependiendo de si se desea producir películas no orientadas o biorientadas, moldeadas por soplado.

Las propiedades de tracción de las películas moldeadas por soplado biorientadas son muy superiores a las de las películas no orientadas.

Una característica común de ambos tipos de películas es su gran encogimiento por calentamiento, que las hace particularmente adecuadas para aplicaciones tales como el etiquetado y envasado de unidades embandejadas.

Otra característica que es particularmente evidente en las películas biorientadas es su elevada birefringencia, que las hace particularmente adecuadas para la impresión holográfica y aplicaciones similares.

El buen ligado de tintas de las películas moldeadas por soplado las hace particularmente adecuadas en aplicaciones de sustitución de papel.

El biocompostaje de estas películas cuando son preparadas a partir de composiciones que comprenden un poliéster alifático biodegradable, al cual puede añadirse opcionalmente almidón, las hace adecuadas para producir bolsas compostables para la recogida de basura.

En la preparación de la película, la relación entre la velocidad de extrusión de la lámina tubular y la velocidad de arrollamiento de la película moldeada por soplado es mayor que 1 y está generalmente entre 2 y 8; la relación entre el diámetro de la cabeza de extrusión y el diámetro de la burbuja es mayor que 2 y generalmente está entre 4 y 6.

La densidad de las películas moldeadas por soplado es generalmente de 0,05 a 0,5 g/cm³.

El espesor de las películas es generalmente de 10 a 100 micras.

ES 2 267 613 T3

Métodos de medida

La viscosidad intrínseca fue medida en una solución 60/40 en peso de fenol y tetracloroetano a 25°C de acuerdo con el estándar ASTM D 4603-86.

Las medidas reológicas se hicieron de acuerdo con el estándar ASTM D 3835, utilizando un reómetro Goettfert a 280°C.

La resistencia en estado fundido se determinó midiendo la fuerza en cN (centinewtons) requerida para estirar el material extruído desde el capilar de un reómetro Goettfert Rheograph 2002.

Para las medidas, se aplicó una unidad Rheotens a la salida del capilar de un reómetro Goettfert Rheograph 2002.

Las condiciones de extrusión son las siguientes:

Velocidad de émbolo: 0,2 mm/s

Diámetro de boquilla: 2 mm

Longitud del capilar: 30 mm

Temperatura de ensayo: 280°C

Las medidas se llevan a cabo fijando una aceleración de 2,4 cm/sg². Cada medida se repite y se toma la media de las dos medidas.

Ejemplo 1

80 kg/h de material copolímero de poli(tereftalato de etileno), conteniendo un 2% en peso de ácido isoftálico, con una resistencia en estado fundido de 150cN a 280°C, viscosidad en estado fundido de 1.800 Pa.s medida a 300°C con una velocidad de cizalladura de 10 rad/s y una viscosidad intrínseca de 1,25 dl/g, obtenido por reclasificación del polímero en estado sólido a una temperatura de 210°C en presencia de 0,4% en peso de dianhídrido piromelítico, se alimentaron de forma continua después de un secado a 140°C durante 10 horas, en un extrusor de doble hélice de rotación conjunta que tiene un diámetro de hélice de 90 mm.

Abajo de las hélices estaba un mezclador estático con objeto de mejorar la homogenización de los distintos componentes de la mezcla.

Las temperaturas fijadas en el extrusor fueron de 280°C en la sección de fundido, 280°C en la sección de mezclado, 270°C en la sección de enfriamiento y 265°C en la cabeza de extrusión.

Las hélices giraron a 30 rpm.

Se añadió un 1% en peso de nitrógeno (agente formador de alvéolos) al PET en la sección del extrusor situada después del fundido del polímero y meticulosamente mezclada con la matriz polimérica.

La composición de PET/nitrógeno, una vez mezclada, fue extruída a través de una cabeza anular con una circunferencia de 70 mm y una abertura de 0,3 mm.

La mezcla de polímero fundido conteniendo el agente formador de alvéolos fue forzada a pasar a través de la cabeza de extrusión a una presión de aproximadamente 70 bares.

La lámina tubular que abandonaba la cabeza de extrusión fue moldeada por soplado con aire a 23°C.

La película resultante en forma de burbuja fue procesada en una posición vertical y, después del enfriamiento fue encerrada en un bastidor de colapso por medio de dos cilindros de compresión y arrollada entonces en bobinas.

Las condiciones de funcionamiento del ensayo y los resultados fueron los siguientes:

- temperatura de extrusor: 280°C en las hélices y la sección de mezclado; 270°C en la sección de enfriamiento; 260°C en la cabeza de extrusión;
- velocidad de rotación de hélice de extrusor: 30 rpm;
- velocidad de flujo de polímero: 80 kg/h;
- tipo de agente formador de alvéolos: nitrógeno;

ES 2 267 613 T3

- cantidad de agente formador de alvéolos: 1% en peso de polímero;
- presión de extrusión medida en la cabeza: 71 bares;
- 5 - relación de expansión RO/RL: 5;
- relación de estiramiento VL/VO: 6;

10 (donde VL = velocidad de extrusión; VO = velocidad de arrollamiento; RL = diámetro de la cabeza de extrusión; RO = diámetro de burbuja).

- espesor final: 110 μm ;
- tamaño de célula > 200 micras.

15

la película moldeada por soplado tuvo las siguientes propiedades de resistencias a impactos:

- fuerza de ruptura referida al comienzo de la fractura: 10 N;
- 20 - energía total de ruptura referida al extremo de la propagación de fractura: 0,01 J/mm.

Ejemplo 2

25 Se repitió el ejemplo 1, con la única diferencia de que la cabeza anular de extrusión para la mezcla de polímero/nitrógeno tuvo un diámetro de 50 mm y una abertura de 0,21 mm y la presión a la que se hizo pasar la mezcla fundida a través de la cabeza anular fue 68 bares.

Las condiciones de funcionamiento del ensayo fueron las siguientes:

30

- temperatura de extrusor: 280°C en las hélices y sección de mezclado; 270°C en la sección de enfriamiento y mezclado; 260°C en la cabeza de extrusión;
- velocidad de rotación de hélice de extrusor: 60 rpm;
- 35 - velocidad de flujo de polímero: 60 kg/h
- tipo de agente formador de alvéolos: nitrógeno;
- cantidad de agente formador de alvéolos: 1% en peso de polímero;
- 40 - presión de extrusión medida en la cabeza: 69 bares;
- relación de expansión a RO/RL: 5;
- 45 - velocidad de estiramiento VL/VO: 6;
- espesor final: 90 μm ;
- tamaño de celda: >200 micras.

50

Esta solicitud reivindica prioridad de la descripción de la Solicitud Italiana de Patente n°. MI200A00417.

55

60

65

ES 2 267 613 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una película alveolar de resina de poliéster soplada obtenida por moldeo por soplado de una lámina tubular alveolar a la salida de un extrusor formador de alvéolos y **caracterizada** porque dicha resina de poliéster es aromática y tiene una resistencia en fundido mayor de 10 cN a 280°C.
- 10 2. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la viscosidad en estado fundido de la resina de poliéster es mayor de 2000 Pa.s a 280°C, con una fuerza de cizalladura que tiende a cero.
- 15 3. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la viscosidad en fundido es desde 5.000 a 20.000 Pa.s y la resistencia en fundido es mayor de 50cN.
- 20 4. La película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la cual el espesor de la película es desde 10 a 100 μm y la densidad es desde 0,05 a 0,5 g/cm^3 .
- 25 5. La película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, obtenida utilizando la técnica de moldeo por soplado de burbuja única.
- 30 6. La película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 obtenida utilizando la técnica de moldeo por soplado de burbuja doble.
- 35 7. La película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la cual la resina de poliéster se selecciona del grupo que consiste en copolímeros de poli(tereftalato de etileno), en el cual de 1 a 20% de las unidades monoméricas derivadas del ácido tereftálico están sustituidas por unidades derivadas de ácido isoftálico y/o ácidos naftaleno-dicarboxílicos.
- 40 8. Uso de películas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para embalaje y en aplicaciones en las que se requiere el encogimiento por calentamiento de la película.
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65