(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 602 499**

(51) Int. CI.:

B65D 63/10 (2006.01)
B65D 65/46 (2006.01)
B29D 29/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2011 E 11153390 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2484602**

(54) Título: **Flejes de materias primas renovables**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.02.2017

(73) Titular/es:

MOSCA GMBH (100.0%)
Gerd-Mosca-Strasse 1
69429 Waldbrunn

(72) Inventor/es:

EBERLE, ULRICH, DR.

(74) Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

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

Flejes de materias primas renovables.

La invención se refiere a un fleje extrusionado y que puede soldarse consigo mismo realizado a partir de un material que contiene materia prima renovable, así como a un procedimiento para su fabricación y a un procedimiento para flejar un objeto.

A mediados de la década de 1990 se desarrollaron cintas para fines de embalaje que estaban constituidas por materiales totalmente biodegradables. Estas cintas contenían principalmente almidón. En principio, estas cintas podían soldarse consigo mismas. No obstante, debido a la mala resistencia térmica del almidón, estas cintas eran totalmente inadecuadas como flejes, dado que el punto de soldadura se rompía bajo la carga de tracción habitual para flejes. Debido a que el almidón pertenece a los polisacáridos, estas cintas de aquel entonces no eran tampoco resistentes a la hidrólisis y tenían una resistencia a la deformación por calor reducida. Además, al almidón técnico está mezclado habitualmente con una proporción muy elevada de otros componentes tales como poli(ácido hidroxibutírico), lo que acarrea desventajas adicionales. Las cintas desarrolladas en aquel entonces eran inadecuadas como flejes (véanse los documentos DE 295 20 448 U1, DE 295 20 449 U1 o también el documento EP 0 799 335 B1).

El documento DE 196 54 030 C2 describe un soporte de cultivo textil en el que está prevista una estructura de malla tridimensional de tipo cable fabricada de polietileno. Este polietileno se describe en la columna 2, línea 35, como un material de flejes típico para máquinas automáticas de embalaje. Adicionalmente a este material para la estructura de malla, el soporte de cultivo reivindicado presenta también una estructura textil que servirá como superficie de cultivo para microorganismos. Esta estructura textil puede estar constituida por sustancias orgánicas degradables (columna 1, línea 18). Al experto de aquel entonces, a pesar del objeto técnico claramente establecido, no se le ocurrió utilizar también como material para la estructura de malla de tipo cable un material orgánico degradable. Esto demuestra que, evidentemente, existía un prejuicio contra la utilización de materiales orgánicos degradables para flejes.

El documento DE 44 46 054 A1 describe hilos altamente resistentes fabricados de materias primas renovables a base de almidón. Como posible aplicación se menciona en la página 4, en la línea 46, también, entre otras aplicaciones, flejes. Los flejes tejidos tienen, no obstante, además de su modo de fabricación caro, distintas desventajas, así que no pudieron imponerse.

El documento JP-A-2001019027 describe un fleje extrusionado y que puede soldarse consigo mismo fabricado de un material que contiene materia prima renovable tal como poli(ácido láctico).

El documento WO-A-9300210 describe un fleje extrusionado y que puede soldarse consigo mismo fabricado de un material en el que la materia prima renovable está modificada con derivados de acetato de vinilo.

Los documentos JP 2002 358445 A, DE 94 19 475 U1, JP 2004 034994 A, DE 295 20 449 U1 describen un fleje extrusionado y que puede soldarse consigo mismo.

Un objeto de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un fleje que pueda soldarse consigo mismo de modo que después aporte también la resistencia a la tracción necesaria para su utilización como fleje y la resistencia a la deformación por calor y la resistencia a la hidrólisis necesarias y que, por otra parte, sea lo más biodegradable posible.

El objeto en el que se basa la invención se logra en una primera forma de realización mediante un fleje extrusionado y que puede soldarse consigo mismo fabricado de un material que contiene una materia prima renovable y que dado el caso es biodegradable, en el que por lo menos el 90% del poli(ácido láctico) está realizado a partir de ácido L-láctico y en el que la materia prima renovable está modificada con un reactivo de acoplamiento, que está seleccionado de entre el grupo de derivados de ácido maleico, derivados de metacrilato de glicidilo, derivados de ácido metacrílico, compuestos de organosilicio, derivados de acetato de vinilo o mezclas de los mismos.

Por primera vez pudieron proporcionarse de este modo flejes biodegradables que proporcionaban la resistencia a la hidrólisis y la resistencia a la deformación por calor necesarias para su utilización como flejes, así como resistencia a la tracción.

Preferentemente, la materia prima renovable se selecciona de entre el grupo de celulosa, poliésteres alifáticos, poliamida, poliesteramida alifática, polihidroxialcanoato, poli(alcohol vinílico), polialquilenglicol, lignina o un copolímero que contenga por lo menos uno de los compuestos, o mezclas o derivados de los mismos. A diferencia de las cintas para empaquetar basadas en almidón conocidas hasta la fecha pudieron obtenerse de este modo por primera vez flejes biodegradables que presentaban una resistencia a la hidrólisis particularmente elevada y una resistencia a la deformación por calor elevada. El almidón tenía como polisacárido también la desventaja adicional de que, por ejemplo, las cintas para empaquetar fabricadas de almidón se descomponían térmicamente al soldarlas

y, por lo tanto, los puntos de soldadura se podían considerar puntos de rotura controlada. Estas desventajas pudieron superarse con esta forma de realización preferida. Por lo tanto, la proporción de almidón en el fleje según la invención es preferentemente como máximo del 10% en peso, en particular como máximo del 5% en peso. De forma muy particularmente preferida el fleje según la invención no contiene nada de almidón. Una desventaja adicional de cintas para embalaje basadas en almidón y conocidas por el estado de la técnica era también que el almidón técnico está constituido habitualmente en más del 50% en peso, por ejemplo, por poli(ácido polihidroxibutírico).

Preferentemente, la materia prima renovable es un poliéster alifático, de forma particularmente preferida poli(ácido láctico) (PLA), poli(succinato de butileno) (PBS) o mezclas o derivados de los mismos. Se ha demostrado que estos poliésteres alifáticos especiales son particularmente adecuados, dado que los flejes obtenidos de esta forma presentan una resistencia a la hidrólisis particularmente buena y una resistencia a la deformación por calor elevada.

El poli(ácido láctico) está producido en por lo menos el 90% en peso a partir de ácido L-láctico. Sorprendentemente se ha demostrado, de hecho, que se pudo lograr de este modo un grado de cristalización particularmente alto, de modo que estas cintas pudieron estirarse de forma particularmente buena. Las cintas con una proporción más elevada de ácido D parecieron proporcionar más bien un polímero amorfo, lo que no era tan adecuado para el estirado.

La materia prima renovable está modificada con un reactivo de acoplamiento que se selecciona de entre el grupo de derivados de ácido maleico, derivados de metacrilato de glicidilo, derivados de ácido metacrílico, compuestos de organosilicio, derivados de acetato de vinilo o mezclas de los mismos. Los compuestos de organosilicio pueden ser, sobre todo, derivados de silano tales como, por ejemplo, VTMS (viniltrimetoxisilano). Con los mismos puede obtenerse una materia prima totalmente nueva que es muy adecuada, sorprendentemente, para la aplicación como fleje. Sobre todo, de esta forma puede modificarse el almidón asociado de otro modo con desventajas de modo que pueda ser adecuado incluso para la aplicación como fleje.

Preferentemente, el material del fleje contiene por lo menos el 10% en peso, de forma particularmente preferida por lo menos el 70% en peso, de materias primas renovables. Con ello se puede garantizar que el fleje sea de forma particularmente buena biodegradable.

Preferentemente el fleje está estirado, en particular está estirado monoaxialmente, de forma muy particularmente está estirado por lo menos en una relación de 1:3. Con ello puede influirse de forma particularmente favorable en las propiedades particularmente importantes para un fleje tales como resistencia a la tracción, resistencia a la rotura o comportamiento de alargamiento. La anchura del fleje según la invención se encuentra por ejemplo en un intervalo de 3 mm a 50 mm, en particular en un intervalo de 4 mm a 32 mm. El grosor del fleje según la invención se encuentra por ejemplo en un intervalo de 0,2 mm a 2 mm, en particular en un intervalo de 0,4 mm a 1,5 mm. A este respecto la superficie de la cinta, por ejemplo, o bien puede ser lisa o bien puede habérsele dado rugosidad con un perfil de estampado. El fleje se enrolla en un rodillo con como máximo 1000 m a 8000 m de longitud de cinta. Estas dimensiones hacen que el fleje sea particularmente adecuado para su utilización prevista, es decir, el flejado automático de objetos por medio de un dispositivo de flejado semiautomático o totalmente automático.

El índice de fluidez de masa fundida (MVR) según la norma DIN EN ISO 1133 se encuentra a 190 ºC y 2,16 kg, por ejemplo, en un intervalo de 3 a 8. La temperatura de transición vítrea de la materia prima renovable se encuentra, por ejemplo, en un intervalo de 50 ºC a 80 ºC. La densidad de la materia prima renovable se encuentra preferentemente en un intervalo de 1,1 g/cm^3 a 1,4 g/cm^3. El punto de fusión de la materia prima renovable se encuentra, por ejemplo, en un intervalo de 130 ºC a 200 ºC. Se ha demostrado que estas propiedades de la materia prima renovable son particularmente adecuadas para obtener un fleje que se puede producir fácilmente con buenas propiedades mecánicas.

Preferentemente, el promedio en peso del peso molecular M_w de la materia prima renovable se encuentra en un intervalo de 20.000 g/mol a 300.000 g/mol, en particular en un intervalo de 100.000 g/mol a 220.000 g/mol. Dichas materias primas renovables producen sorprendentemente flejes con una relación particularmente equilibrada entre fragilidad reducida y resistencia a la tracción elevada.

Pueden estar contenidos agentes de adición habituales, aditivos y otros modificadores, por ejemplo, en del 0% en peso al 10% en peso, en particular en del 0,5% en peso al 2% en peso.

El material del fleje puede contener además de la materia prima renovable en del 10% en peso al 90% en peso otros materiales termoplásticos y dado el caso biodegradables.

La materia prima renovable puede ser también un copolímero, en particular un copolímero de poli(ácido láctico). A este respecto, la proporción de monómeros de ácido L-láctico en el precursor de poli(ácido láctico) es preferentemente superior al 10%, en particular superior al 50%, de forma muy particularmente preferida superior al 90%.

Preferentemente, el contenido en fibra del fleje según la invención es como máximo del 10% en peso, en particular de como máximo el 1% en peso. De forma muy particularmente preferida el fleje según la invención no contiene ninguna fibra. Con ello pueden evitarse inhomogeneidades de las propiedades en particular en el procesamiento de fibras conjuntamente con materiales termoplásticos, por ejemplo, debidas a inclusiones de aire.

El fleje según la invención se puede soldar, por ejemplo, mediante soldadura por ultrasonidos, soldadura por láser, soldadura por fricción y/o soldadura por contacto.

El fleje según la invención, por ejemplo, puede estar estampado o también ser liso.

En otra forma de realización se logra el objeto en el que se basa la invención mediante un procedimiento para la fabricación de un fleje según la invención caracterizado por que se llevan a cabo por lo menos las etapas siguientes:

a) fundir y extrusionar un material que contiene materia prima renovable y

b) enfriar la masa fundida en un fluido y

c) estirar, fijar y/o enfriar la banda obtenida.

A este respecto, la temperatura de extrusión se encuentra, por ejemplo, en un intervalo de 170 ºC a 250 ºC, de modo particularmente preferente en un intervalo de 190 ºC a 220 ºC. Como materia prima puede utilizarse un granulado. Puede utilizarse una extrusora de tornillo único o de doble tornillo. En la extrusión puede utilizarse para la conformación una boquilla ranurada.

Preferentemente, el extrusionado se conduce inmediatamente después de la extrusión a un baño de agua. Este baño de agua tiene por ejemplo una temperatura en el intervalo de 5 ºC a 75 ºC. A modo de ejemplo, el fleje puede estirarse después monoaxialmente en diferentes fluidos. De forma particularmente preferida el estirado tiene lugar al aire o en agua. Por ejemplo, el fleje se estira en una relación de 1:3 a 1:8. A continuación el fleje producido puede, dado el caso, estamparse.

A continuación el fleje puede fijarse al aire y enfriarse al aire o en agua y a continuación, dado el caso, bobinarse.

En otra forma de realización el objeto en el que se basa la invención se logra mediante un procedimiento para flejar un objeto con un fleje según la invención, caracterizado por que el fleje se dispone alrededor del objeto de modo que el fleje se solape por lo menos en un punto consigo mismo y a continuación los puntos solapados del fleje se sueldan entre sí en este punto.

La soldadura puede realizarse por medio de soldadura por fricción, soldadura por láser o soldadura con cuña caliente. De forma particularmente preferida los puntos solapados se sueldan entre sí mediante soldadura por ultrasonidos.

Hasta la fecha era prácticamente imposible soldar, sobre todo, materias primas renovables estiradas y en particular poliésteres alifáticos tales como, por ejemplo, poli(ácido láctico). Existía el prejuicio de que las materias primas renovables se degradarían térmicamente y las propiedades mecánicas empeorarían significativamente, de modo que no sería ya posible una aplicación como fleje. Se ha hallado actualmente, sorprendentemente, que las materias primas renovables se pueden soldar por medio de soldadura por ultrasonidos sin perder su idoneidad básica como fleje con la resistencia a la tracción elevada suficiente para este fin, por ejemplo.

Ejemplo de realización

Se fundió granulado de poli(ácido láctico) (polímero PLA 4032D de la empresa NatureWorks), que es un poli(ácido L-láctico), y se extrudió a 220 ºC a través de una boquilla ranurada con una extrusora de tornillo único. El material extrusionado se condujo a un baño de agua con una temperatura de 50 ºC y a continuación se estiró al aire con una relación de 1:4. A continuación la cinta producida se fijó al aire y se enfrió y después se bobinó. Con este fleje producido se realizó el flejado a continuación, a modo de prueba, de una caja de mudanza habitual, disponiendo la cinta alrededor de la caja de mudanza de modo que se solaparan ambos extremos del fleje 2 cm. Los extremos solapados del fleje se soldaron por medio de soldadura por ultrasonidos entre sí. En total se eligieron los parámetros de producción y en particular el grosor y la anchura de la boquilla ranurada en la extrusión de modo que después del estirado se produjera un fleje con un grosor de 0,7 mm y una anchura de 12 mm.

El fleje fabricado según la invención estaba estampado en la superficie y tenía una resistencia a la rotura superior a 145 N/mm^2 (según la norma DIN 53504). El alargamiento de rotura fue inferior al 20% (según la norma DIN 53504). No se pudo observar ninguna degradación por hidrólisis. El fleje obtenido era resistente a la hidrólisis. Además, el fleje obtenido era resistente a la deformación por calor hasta por lo menos 70 ºC.

REIVINDICACIONES

1. Fleje extrusionado y que puede soldarse consigo mismo realizado a partir de un material, que contiene poli(ácido láctico) como materia prima renovable, en el que por lo menos el 90% del poli(ácido láctico) está realizado a partir de ácido L-láctico, y la materia prima renovable está modificada con un reactivo de acoplamiento, que está seleccionado de entre el grupo de derivados de ácido maleico, derivados de metacrilato de glicidilo, derivados de ácido metacrílico, compuestos de organosilicio, derivados de acetato de vinilo y mezclas de los mismos.

2. Fleje según la reivindicación 1, caracterizado por que está estirado, en particular está estirado monoaxialmente, de forma muy particularmente preferida está estirado por lo menos de 1 a 3.

3. Fleje según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el promedio en peso del peso molecular M_w de la materia prima renovable se encuentra en un intervalo comprendido entre 20.000 y 300.000 g/mol, en particular en un intervalo comprendido entre 100.000 y 220.000 g/mol.

4. Fleje según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el contenido en fibra es de como máximo el 10% en peso, en particular de como máximo el 1% en peso.

5. Procedimiento para la fabricación de un fleje según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que se llevan a cabo por lo menos las etapas siguientes:

a) fundir y extrusionar un material que contiene materia prima renovable, y

b) enfriar la masa fundida en un fluido, y

c) estirar, fijar y/o enfriar la banda obtenida.

6. Procedimiento para flejar un objeto con un fleje según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el fleje se dispone alrededor del objeto de modo que el fleje se solape consigo mismo por lo menos en un punto y a continuación, los puntos solapados del fleje están soldados entre sí en este punto.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que los puntos solapados están soldados entre sí por medio de soldadura con cuña caliente, soldadura por fricción o soldadura por láser y de forma particularmente preferida mediante soldadura por ultrasonidos.