

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 341**

51 Int. Cl.:

B29C 43/24 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2006 E 08158586 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 1992468**

54 Título: **Métodos de moldeo de películas encogibles de ácido poliláctico**

30 Prioridad:

21.11.2005 US 738029 P

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

06.06.2017

73 Titular/es:

**PLASTIC SUPPLIERS, INC. (100.0%)
2400 Marilyn Lane
Columbus, OH 43219, US**

72 Inventor/es:

**TWEED, EDWARD CARL y
MCDANIEL, JOSEPH BRADLEY**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 615 341 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

Métodos de moldeo de películas encogibles de ácido poliláctico

5 Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere generalmente a películas termoencogibles. Más particularmente, la presente invención se refiere a películas termoencogibles de ácido poliláctico que muestran una contracción que depende de la temperatura por un lado, es decir, "dirección transversal" con poca o ninguna contracción, por otro lado, es decir, "dirección de la máquina".

Antecedentes de la invención

[0002] Las películas termoencogibles se han usado mucho en varias aplicaciones industriales, tales como, por ejemplo, con películas de envoltura por contracción, etiquetas encogibles y juntas de cobertura, haciendo uso de su propiedad de contracción dependiendo del calor.

Las películas se han aplicado a una variedad de superficies, incluyendo plástico y superficies de vidrio.

Se han fabricado películas encogibles de cloruro de vinilo, resinas de poliestireno o resinas de poliéster; sin embargo, en muchos casos, la contracción de película es concomitante con una "retracción" indeseable de los bordes externos de la película (también conocido como "sonrisa" o "fruncimiento").

La retracción indeseable de los bordes externos ha limitado la aplicación de películas encogibles.

Por lo tanto, hay una necesidad de películas encogibles que tengan poca o ninguna retracción.

[0003] También ha aumentado inmensamente el interés en polímeros convertibles en abono, es decir, biopolímeros y muchas compañías han dirigido sus esfuerzos a negociar, por ejemplo, materiales de embalaje, productos higiénicos, bolsas y películas con polímeros convertibles en abono.

El ácido poliláctico (PLA), es decir, poliláctido o polímeros de condensación que se basan en ácido láctico por muchos motivos son un grupo muy atractivo de biopolímeros.

Su producto de degradación principal, ácido láctico, es un producto común en la naturaleza, no es tóxico y se usa mucho en las industrias alimenticias y farmacéuticas.

[0004] Las películas PLA se pueden fabricar por técnicas de moldeo por soplado o por colada (por ejemplo, colada e inyectada).

Mientras cada método tiene ventajas e inconvenientes, la película colada es generalmente más adecuada para ciertas aplicaciones de usuario final, tales como aquellas que requieren "manguitos" de película antes que película "envolvente".

Además, la película colada generalmente tiene una óptica mucho mayor que una película soplada y se puede producir a velocidades de línea más altas.

Sin embargo, las películas PLA que se fabrican por métodos corrientes de moldeo por colada muestran una contracción excesiva en la dirección de máquina, que contribuye sustancialmente al enrollamiento y limita su rango de aplicación.

Así, hay una necesidad de películas encogibles PLA fabricadas por métodos de moldeo por colada que muestren poca o ninguna contracción en la dirección de máquina.

[0005] EP1491585 divulga un método para la producción de una película encogible de una mezcla de PLA que muestra una contracción del 40-70 % en dirección transversal y una contracción del 3-8 % en la dirección de máquina al exponerse al agua caliente a 80 °C durante 10 segundos, que comprende: extrusión de la resina a través de una boquilla-T; enfriamiento de la película extrudida en un rollo de enfriamiento; recalentamiento de la película; extensión de la película en dirección transversal y, en menor medida, en la dirección de máquina.

Resumen de la invención

[0006] La presente invención se define por las reivindicaciones anexas.

Las necesidades anteriormente mencionadas se reúnen, en cierto modo, por la presente invención, donde en una forma de realización se proporciona la película encogible compuesta por una película de mezcla de polímero PLA orientada en dirección transversal que, tras la exposición al calor, muestra una contracción en dirección transversal y una contracción menor de aproximadamente el 10 % en la dirección de máquina.

En una forma de realización preferida, la contracción en la dirección de máquina no excede aproximadamente el 5 %.

La película encogible puede mostrar una contracción en dirección transversal en el rango de aproximadamente 10 % a aproximadamente 80 % y mostrar una contracción de la dirección de máquina en el rango de aproximadamente 0 % a aproximadamente 5 % cuando se somete a aproximadamente 60 °C de calor durante aproximadamente 10 segundos.

En algunas formas de realización, la película encogible puede mostrar una contracción en dirección transversal de aproximadamente 30 % a aproximadamente 80 % y mostrar una contracción en la máquina de aproximadamente 0 % a aproximadamente 3 % cuando se somete aproximadamente a 60 °C de calor durante aproximadamente 10

segundos.

En otras formas de realización, la película encogible puede mostrar una contracción en dirección transversal de aproximadamente 25 % y mostrar una contracción en la dirección de máquina de aproximadamente 0 % o menos (un valor negativo indica crecimiento) cuando se somete aproximadamente a 60 °C de calor durante aproximadamente 10 segundos.

[0007] Las películas encogibles PLA pueden comprender además uno o más aditivos, tales como un aditivo antibloqueo, un aditivo de lubricación, un intensificador de viscosidad o una combinación de los mismos.

El aditivo antibloqueo puede ser sílice natural, sílice sintético, talco, magnesio lleno de talco, carbonato cálcico y N,N'-Etileno Bis(estearamida) (EBS).

En algunas formas de realización, el aditivo antibloqueo preferido es magnesio lleno de talco.

El aditivo de lubricación puede ser de oleamida, erucamida, estearamida, behenamida, oleil palmitamida, erucamida de estearilo, bis-oleamida de etileno, EBS o una combinación de las mismas y, preferiblemente, EBS en algunas formas de realización.

Los potenciadores de viscosidad pueden incluir, por ejemplo, estabilizadores o agentes de acoplamiento.

Un agente de acoplamiento preferido es CESA®-extend.

[0008] Las películas encogibles de mezclas de polímero PLA descritas aquí pueden incluir dos o más "grados" de polímero PLA.

Por ejemplo, el polímero PLA puede comprender aproximadamente de 1 a aproximadamente 2 por ciento en peso de d-lactida; aproximadamente de 3 a aproximadamente 5 por ciento en peso de d-lactida; o aproximadamente de 11 a aproximadamente 13 por ciento en peso de d-lactida.

En algunas formas de realización, las películas encogibles pueden comprender aproximadamente de un 50 por ciento en peso a aproximadamente un 90 por ciento en peso de polímero PLA con aproximadamente 11 a aproximadamente 13 por ciento en peso de d-lactida; y aproximadamente de un 10 por ciento en peso a aproximadamente un 50 por ciento en peso de un polímero PLA con aproximadamente de 1 a aproximadamente 2 por ciento en peso de d-lactida.

En otras formas de realización, las películas encogibles pueden comprender aproximadamente de un 60 por ciento en peso a aproximadamente 80 por ciento en peso de polímero PLA con aproximadamente de un 11 a aproximadamente un 13 por ciento en peso de d-lactida; y aproximadamente de un 20 por ciento en peso a aproximadamente un 40 por ciento en peso de un polímero PLA con aproximadamente de 1 a aproximadamente 2 por ciento en peso de d-lactida.

Todavía en otras formas de realización, las películas encogibles pueden comprender aproximadamente de un 65 por ciento en peso a aproximadamente un 75 por ciento en peso de polímero PLA con aproximadamente de un 11 a aproximadamente un 13 por ciento en peso de d-lactida; y aproximadamente de un 25 por ciento en peso a aproximadamente un 35 por ciento en peso de un polímero PLA con aproximadamente de un 1 a aproximadamente un 2 por ciento en peso de d-lactida.

[0009] Además, la presente invención proporciona películas que comprenden aproximadamente un 50 por ciento en peso a aproximadamente un 90 por ciento en peso de polímero PLA con aproximadamente de un 11 a aproximadamente un 13 por ciento en peso de d-lactida; aproximadamente de un 10 por ciento en peso a aproximadamente un 50 por ciento en peso de un polímero PLA con aproximadamente de un 1 a aproximadamente un 2 por ciento en peso de d-lactida; menos de aproximadamente el 3 por ciento en peso de un aditivo antibloqueo; menos de aproximadamente el 1 por ciento de un aditivo de lubricación y menos de aproximadamente el 0,5 por ciento de un intensificador de viscosidad.

Las películas también pueden comprender aproximadamente de un 50 por ciento en peso a aproximadamente un 90 por ciento en peso de polímero PLA con aproximadamente de 11 a aproximadamente 13 por ciento en peso de d-lactida; aproximadamente de un 10 por ciento en peso a aproximadamente un 50 por ciento en peso de un polímero PLA con aproximadamente de un 1 a aproximadamente un 2 por ciento en peso de d-lactida; menos de aproximadamente el 2 por ciento en peso de un aditivo de antibloqueo; menos de aproximadamente el 0,5 por ciento de un aditivo de lubricación; y menos de aproximadamente el 0,25 por ciento de un intensificador de viscosidad.

Preferiblemente, en algunas formas de realización, las películas encogibles inventivas comprenden aproximadamente de un 50 por ciento en peso a aproximadamente un 90 por ciento en peso de polímero PLA con aproximadamente de un 11 a aproximadamente un 13 por ciento en peso de d-lactida; aproximadamente de un 10 por ciento en peso a aproximadamente un 50 por ciento en peso de un polímero PLA con aproximadamente de un 1 a aproximadamente un 2 por ciento en peso de d-lactida; menos de aproximadamente el 1 por ciento en peso de un aditivo antibloqueo; menos de aproximadamente el 0,25 por ciento de un aditivo de lubricación y menos de aproximadamente el 0,1 por ciento de un intensificador de viscosidad.

[0010] Conforme a otra forma de realización de la presente descripción, se proporciona un artículo empaquetado que comprende un artículo consumible y un manguito tratado con calor sobre al menos una porción del artículo consumible, cuyo manguito tratado con calor se obtiene exponiendo al calor una película encogible PLA compuesta por una mezcla de polímero PLA que muestra una contracción en dirección transversal y menos de aproximadamente el 10 %, preferiblemente, menos de aproximadamente el 5 % de contracción en la dirección de máquina al exponerse al calor.

El artículo empaquetado puede ser un artículo consumible, incluyendo baterías, latas, botellas, encendedores

desechables, bolígrafos y artículos decorativos.

El manguito puede formar una banda de cuello perforado o no perforado alrededor del artículo consumible y puede ser claro, mate, translúcido u opaco.

5 El artículo empaquetado con el manguito tratado con calor puede incluir una etiqueta de embalaje y el marcador puede estar impreso sobre la película.

[0011] En otra forma de realización de la presente descripción, se proporciona un método para hacer una película encogible que comprende: (a) provisión de gránulos secos PLA, (b) fusión de los gránulos para formar una masa fundida, (c) extrusión de la masa fundida resultante, (d) fundición de la extrusión entre al menos tres rodillos de fundición para formar una película, (e) ajuste de la temperatura de la película y (f) extensión de la película en dirección transversal.

El método puede incluir opcionalmente el secado de los gránulos, por ejemplo, en una tolva de deshumidificación, antes de la fusión de los gránulos para formar una masa fundida.

15 [0012] La etapa de fusión se puede realizar a una temperatura que puede variar de aproximadamente 165 °C a aproximadamente 230 °C, preferiblemente, de aproximadamente 170 °C a aproximadamente 200 °C y, más preferiblemente, a alrededor de 175 °C.

La extrusión se puede producir por una boquilla estilo T y la preparación de temperatura de la película puede ocurrir en una máquina de orientación en dirección de máquina ("MDO"), que puede además estar equipada con uno o más rodillos móviles.

La extensión se puede realizar en una máquina de inyección, preferiblemente, a una temperatura que varía aproximadamente de 70 °C a aproximadamente 90 °C, más preferiblemente, en alrededor de 80 °C.

En algunas formas de realización de la invención descrita, el método puede incluir además el recocimiento de la película.

25 El recocimiento se puede realizar a una temperatura que varía de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 90 °C, preferiblemente, a alrededor de 70 °C con una contracción en general de 1 % - 5 %

[0013] En otra forma de realización de la presente descripción, se proporciona una lingotera con tres o más rodillos. Los tres o más rodillos se pueden motorizar y/o controlar de temperatura.

30 [0014] Así se han descrito, más bien en términos generales, determinadas formas de realización de la invención para que la descripción detallada de las mismas se pueda entender mejor y para que la presente aportación a la técnica se pueda apreciar mejor.

Por supuesto, hay formas de realización adicionales de la invención que se describirán abajo y que formarán el objeto de las reivindicaciones aquí anexas.

[0015] En este aspecto, antes de explicar al menos una forma de realización de la invención en detalle, debe entenderse que la invención no está limitada en su aplicación a los detalles de construcción y a las disposiciones de los componentes expuestos en la siguiente descripción o ilustrados en los dibujos.

40 La invención es capaz de formas de realización además de aquellas descritas y practicadas, y realizadas de varias maneras.

También, debe entenderse que la fraseología y terminología empleada aquí, al igual que el resumen, son para fines descriptivos y no deberían ser considerados una limitación.

45 [0016] Como tal, los expertos en la técnica apreciarán que la concepción sobre la que se basa esta divulgación puede utilizarse fácilmente como una base para el diseño de otras estructuras, métodos y sistemas para la realización del diferentes fines de la presente invención.

Por lo tanto, es importante que las reivindicaciones se consideren como que incluyen tales construcciones equivalentes en la medida en que estas no se alejan del alcance de la presente invención.

50 Breve descripción de los dibujos

[0017]

55 FIG. 1 es un diagrama esquemático del movimiento de película de polímero a partir de una fundición por boquilla y máquinas MDO y luego a una máquina de inyección conforme a una forma de realización de la presente invención.

La vía a través de la lingotera y máquina de inyección se ilustra con flechas.

Se proporciona un perfil general de las máquinas respectivas por líneas discontinuas.

Los círculos representan rodillos.

60 FIG. 2 es un gráfico que describe el porcentaje de contracción de una película colada PLA ("TDO") de la presente invención a una temperatura dada durante diez segundos en comparación con la película soplada PLA ("MDO").

Se proporciona tanto la contracción en dirección de máquina (MD) como en en dirección transversal (TD).

65 FIG. 3 es un gráfico que describe el porcentaje de contracción TD de las películas inventivas PLA TDO en relación con películas no PLA TDO.

PLA: ácido poliláctico; TMOPS: poliestireno mono-orientado transversal; PETG: tereftalato de polietileno

modificado de glicol; PVC: cloruro de polivinilo.

FIG. 4 es un gráfico que describe el porcentaje de contracción MD de las películas inventivas PLA TDO en relación con películas no PLA TDO.

5 Descripción detallada

[0018] En una forma de realización de la presente invención, se describen las películas plásticas y un método de su producción.

10 Las películas poliméricas están generadas de manera que cuando el calor se trata, se contrae en la dirección transversal y muestra poca o ninguna contracción en la dirección de máquina.

En una forma de realización preferida, las películas encogibles de la invención muestran una contracción, tras calentarse, en la dirección transversal de no menos de aproximadamente el 40 %, preferiblemente no menos de aproximadamente el 50 % y de la forma más preferible no menos de aproximadamente el 60 %.

15 De forma similar, en una forma de realización preferida, las películas encogibles de la invención muestran una contracción, tras calentarse, en la dirección de máquina no mayor de aproximadamente el 10 %, preferiblemente no mayor de aproximadamente el 5 %, aún más preferiblemente no mayor de aproximadamente el 3 % y de la forma más preferible aproximadamente 0 % o menos (un valor negativo indica crecimiento).

La contracción en cada dirección ocurre preferiblemente sustancialmente de forma simultánea.

20 [0019] La dirección de máquina será definida aquí como la dirección "longitudinal" o de "longitud".

La "dirección transversal, también denominada "dirección cruzada" o "dirección web cruzada" se definirá aquí como la dirección perpendicular a la dirección de la máquina.

Las formas de realización de películas descritas aquí muestran características reducidas de enrollamiento de borde y se pueden producir en colores claros, mates, translúcidos y opacos.

25 Las películas de la presente invención se pueden adecuar al lado posterior y/o a la impresión de lado frontal.

[0020] Las películas de la presente invención pueden comprender varios polímeros y grados poliméricos de ácido poliláctico ("PLA") conocidos en la técnica. Preferiblemente, en algunas formas de realización, los polímeros se seleccionan de manera que, cuando se usan solos o en una mezcla, permiten que la "memoria" se almacene a partir de un proceso de orientación aquí descrito.

30 Muchos de los determinantes para selección polimérica se conocen por un experto en la técnica y/o serán aparentes de las instrucciones de aquí.

Por ejemplo, cuando se desea el tratamiento de alta temperatura, los polímeros con puntos de reblandecimiento más altos pueden ser seleccionados, tales como, por ejemplo, polímeros de peso molecular relativamente alto.

35 [0021] Las películas encogibles de la presente invención comprenden PLA y pueden incluir opcionalmente aditivos conocidos en la técnica, por ejemplo, aditivos antibloqueo, aditivos de deslizamiento, plastificantes e "intensificadores de viscosidad". Estos aditivos se emplean generalmente para mejorar el tratamiento, rendimiento y aspecto del producto final como se comentará después.

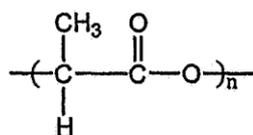
40 Se entiende que en cada una de las clases anteriormente mencionadas, se incluyen varios grados de los polímeros respectivos.

Cada una de estas clases de polímeros y aditivos ahora se expondrán, sucesivamente, como pertinentes para la presente invención.

45 PLA

[0022] Ya que tanto ácido láctico como lactida pueden conseguir la misma unidad de repetición, el término general ácido poliláctico, como se utiliza en este caso, se refiere a polímeros con la unidad de repetición de fórmula I sin ninguna limitación en cuanto a la realización del polímero (por ejemplo, de lactidas, ácido láctico u oligómeros) y sin referencia al grado de polimerización.

50



[I]

[0023] El poliláctido usado en la invención puede estar hecho de L-, D- o D,L-lactida o mezcla de los mismos, por cualquier proceso de polimerización.

55 Un polímero de alto peso molecular se puede producir por polimerización por apertura de anillo de dímero de ácido láctico, lactida.

El ácido láctico es activo ópticamente y así su dímero aparece en cuatro formas diferentes: L,l-lactida; D,d-lactida; L,d-lactida ("mesolactida"); y una mezcla racémica de L,L- y D,d-lactidas.

60 Por la polimerización de estos dímeros bien como compuestos puros o a proporciones de mezcla diferentes, se obtienen polímeros que tienen diferentes estructuras estereoquímicas que afectan a su resiliencia y cristalinidad y, consecuentemente, también a sus propiedades mecánicas y térmicas.

Los polímeros obtenidos son normalmente duros y claros ópticamente.

[0024] Los copolímeros o mezclas poliméricas también se pueden usar en películas PLA de la presente invención. El peso molecular medio en peso (Pm) de polímeros adecuado para la invención es aproximadamente 10,000-400,000, preferiblemente 40,000-250,000.

[0025] El poliláctido está en equilibrio con su monómero, lactida.

Esta propiedad química puede llevar a una hidrólisis rápida y a causar problemas de adhesión en el procesamiento del polímero.

Además, la presencia del monómero baja la termoestabilidad durante el tratamiento por fusión.

Por lo tanto, la lactida residual típicamente y preferiblemente se retira del polímero.

El contenido de monómero preferible está preferiblemente por debajo aproximadamente del 2 % y, más preferiblemente, por debajo aproximadamente del 1 %.

[0026] El calor, durante los pasos de tratamiento de película, también puede contribuir a la degradación polimérica.

Además de la eliminación del monómero de lactida, otra vía para retardar la hidrólisis prematura del polímero es reducir el contenido en agua del polímero por debajo de 500 ppm y, más preferiblemente, por debajo de 200 ppm.

Aquí abajo se describen métodos para reducir adicionalmente y/o mantener el contenido de estiaje.

[0027] PLA está disponible de proveedores múltiples y las mezclas de polímeros y/o poliméricas de la presente invención no se limitan a cualquier grado o proveedor del mismo.

Sin embargo, polímeros de NatureWorks®, como se han suministrado por Cargill, Inc. se prefieren en algunas formas de realización de la presente invención (por ejemplo, grados 4060D, 4042D, 4032D).

Mientras cada uno de los grados 4060D, 4042D y 4032D tiene un promedio de peso molecular 200,000 a aproximadamente 400,000, estos se preparan con porcentajes que difieren de d-lactida.

El grado 4042D se prepara con aproximadamente 3 a aproximadamente 5 por ciento en peso de d-lactida.

El grado 4060D comprende aproximadamente 11 a aproximadamente 13 por ciento de d-lactida; el grado 4032D polimérico comprende aproximadamente 1 a aproximadamente 2 por ciento de d-lactida.

Estos polímeros se suministran con una concentración de lactida de menos de aproximadamente 1 por ciento, un nivel de mesolactida de aproximadamente 10 por ciento a aproximadamente 20 por ciento y un nivel de humedad inferior a aproximadamente 500 ppm.

[0028] Mientras la presente invención se puede adecuar con cualquier polímero PLA de cualquier grado y composición, la concentración de d-lactida, en particular, puede afectar a las propiedades físicas del polímero PLA resultante.

Por medio de ejemplo, el aumento del porcentaje de d-lactida en un polímero o una mezcla polimérica reduce la capacidad del polímero resultante para cristalizar, lo que, sucesivamente, aumenta una degradación indeseable del polímero a temperaturas más altas.

Dicho de otro modo, la reducción del porcentaje en peso de d-lactida en una composición polimérica aumenta la resistencia de temperatura del polímero y, por lo tanto, también la viscosidad de la fusión resultante a una temperatura dada.

[0029] Los polímeros y/o mezclas poliméricas con niveles más altos de d-lactida pueden producir películas que comienzan a contraerse a bajas temperaturas cuando se exponen al calor; estas películas también tienden a mostrar curvas de contracción más "suaves", es decir, menos contracción por elevación de temperatura.

Por el contrario, los polímeros que comprenden películas con concentración relativamente baja de d-lactida generalmente requieren una exposición a mayores temperaturas para contraerse.

También debe observarse que, típicamente, los polímeros PLA con concentraciones inferiores de d-lactida son más costosos que de otros polímeros equivalentes con mayor d-lactida.

Por lo tanto, puede haber un incentivo económico para maximizar el uso de PLA con niveles más altos de d-lactida; sin embargo, este incentivo se debería y se podría equilibrar con las propiedades físicas deseadas de las películas.

Aditivos antibloqueo

[0030] Los aditivos antibloqueo (llamados también "antiadhesivos") sirven para mejorar el tratamiento y la aplicación de películas poliméricas.

Específicamente, esta clase de aditivos se utiliza para reducir la adhesión entre películas.

Los agentes antibloqueo, minerales sólidos típicamente finamente divididos, pero también ceras, actúan produciendo una rugosidad ligera de la superficie.

Los agentes antibloqueo se usan principalmente en la extrusión de película e incluyen sílice natural, sílice sintética, talco, carbonato cálcico y N,N'-Etileno Bis(estearamida) (EBS).

[0031] Los aditivos antibloqueo están típicamente "cargados" con un compuesto portador.

Aunque no es en absoluto un requisito, es preferible que el polímero portador sea similar o equivalente a uno o todos los polímeros en la mezcla maestra PLA.

En la presente invención, por ejemplo, se prefiere que el polímero portador sea un polímero PLA.

Como "sustancia activa" en un antibloqueo comprende solo una fracción pequeña de la composición final, la adición de un compuesto portador proporciona facilidad y consistencia a las mediciones.

Un técnico en la materia reconocería tener en cuenta la concentración de relleno cuando se calcula la concentración final de antibloqueo en el producto final.

5 Por ejemplo, si una composición que comprende el 10 por ciento de antibloqueo consiste en 10 por ciento "sustancia activa" la concentración final de la "sustancia activa" es 1,0 por ciento del total.

Los valores de a continuación, incluyendo aquellos de las tablas 1 y 2 se proporcionan como un porcentaje de la "sustancia activa" en la formulación final.

10 [0032] En la presente invención, la concentración final de antibloqueo es inferior a aproximadamente 3 por ciento en peso, preferiblemente, menos de aproximadamente el 2 por ciento en peso y, más preferiblemente, menos de aproximadamente el 1 por ciento en peso.

En una forma de realización de la presente invención, se prefiere el antibloqueo 2100D de Cargill. 2100D Comprende un 10 % de silicato de magnesio lleno de talco en el portador PLA de grado 4032D y tiene un tamaño medio de partícula inferior a aproximadamente 1 micra.

15 [0033] En la selección de un agente de antibloqueo apropiado, el tamaño de partícula del mismo es un factor para considerar.

20 De hecho, el tamaño de partícula de un agente antibloqueo puede contribuir directamente a la suavidad en general de la película resultante.

Siendo los otros factores iguales, un tamaño de partícula antibloqueo menor dará lugar a una película más suave.

Otro factor para considerar es la concentración del antibloqueo.

La concentración de antibloqueo preferiblemente se minimiza particularmente, como en algunos casos, porque los aditivos de antibloqueo pueden introducir neblina en la película.

25 Por lo tanto, particularmente en aplicaciones donde la neblina es indeseable (por ejemplo, ventanas de revestimiento, etc.), la concentración de antibloqueo se puede minimizar.

Aditivos de lubricación/ayudas de procesamiento

30 [0034] Las ayudas de procesamiento se refieren a una clase de agentes que generalmente ayudan en la fabricación aguas abajo (es decir, operaciones de post-extrusión) de los varios productos de película.

Los aditivos de lubricación, por ejemplo, son modificadores que actúan como un lubricante interno para reducir el coeficiente de rozamiento (COF) entre dos películas de superposición, por ejemplo, en películas laminadas después de la producción.

35 De hecho, COFs inferiores son deseables especialmente para aplicaciones de película.

Estos aditivos migran a la superficie del plástico durante e inmediatamente después del tratamiento.

Esto es, unos "velos" de recubrimiento no visibles en la superficie para proporcionar una "capa" microscópica de aire entre dos hojas de película adyacentes.

De esta manera, se proporciona una lubricidad mejorada y características de deslizamiento.

40 [0035] Por consiguiente, los aditivos de lubricación se pueden considerar similares a los aditivos antibloqueo en la medida en que ambos sirven para bajar el COF entre dos películas de superposición.

La película de la presente invención puede comprender una, ambas o ninguna clase de aditivos.

45 Los agentes de deslizamiento típicos son, por ejemplo, oleamida, erucamida, estearamida, behenamida, oleil palmitamida, estearilo erucamida, bis-oleamida de etileno, EBS, incluyendo más grados de su refinamiento respectivo.

En algunas formas de realización, EBS es un agente de deslizamiento preferido y EBS con portador 4032D es más preferido.

50 Estos y otros aditivos de lubricación y ayudas de procesamiento están disponibles comercialmente bajo los siguientes nombres de marcas: Adogen 42, Armid 18, Crodamida VRX, E, ER y BR, Danimer 9205, Freeflow Z100 y Z200, Incromold, Incroslip, Kemamides, Kemamide P-181, MoldWiz Int - 33CRS, Paraloid EXL, Uniwax 1750 y Viton. EBS se vende bajo los nombres comerciales Advawax, Lubrol EA y Micotomic 280.

55 [0036] Como con agentes antibloqueo, la "sustancia activa" de aditivos de lubricación se suministra generalmente con un portador.

Las películas de la presente invención comprenden menos de aproximadamente el 1 por ciento en peso de un aditivo de lubricación (en referencia solo a la "sustancia activa") y, más preferiblemente, menos de aproximadamente el 0,5 por ciento en peso.

60 Debe observarse que cantidades excesivas de aditivo de lubricación pueden producir películas que son excesivamente lisas, que pueden comprometer la capacidad de sustancias (por ejemplo, tinta, adhesivos, etc.) para adherir a la superficie.

Así, para mejorar, por ejemplo, las propiedades de impresión de películas encogibles de la presente invención, la cantidad de aditivo de lubricación puede requerir el ajuste respectivo.

Plastificantes

[0037] Mientras la práctica de la presente invención no requiere el uso de modificadores de impacto (también conocidos como "plastificantes"), su uso puede ser beneficioso en el tratamiento.

5 Por ejemplo, algunos plastificantes pueden reducir la fragilidad.

Muchos plastificantes se conocen en la técnica y la presente invención no está limitada en su uso aquí.

Los ejemplos no limitativos incluyen: plastificantes comúnmente disponibles comercialmente, por ejemplo, ésteres ácidos mono- y policarboxílicos, poliésteres poliméricos, éteres de polialquilo, glicerol y ésteres de glicol (por ejemplo, triacetato de glicerol y tripropionato de glicerol), alifáticos de bajo peso molecular y poliésteres aromáticos, y

10 mezcla de los mismos.

También son adecuados varios plastificantes poliméricos tales como ésteres de citrato, ésteres de adipato, aceites de soja epoxidada, aceite de coco acetilado, aceite de linaza y sus mezclas derivadas.

También, se aprecia comúnmente que la adición de ácido láctico, lactidas (incluyendo, D- y L-lactida, D,L-lactida meso y racémica), oligómeros de ácido láctico, oligómeros de lactida y sus mezclas derivadas, en una mezcla PLA puede actuar como plastificantes del polímero.

15

Potenciadores de viscosidad

[0038] Aunque se conocen y están disponibles métodos numerosos para aumentar la viscosidad de polímeros durante el procesamiento de películas coladas o sopladas, el término "potenciador de viscosidad" se define aquí para abarcar cualquier agente químico que aumente o mantenga la viscosidad de un polímero a una temperatura dada.

20

Los potenciadores de viscosidad se pueden introducir en la mezcla polimérica en cualquier momento hasta que el polímero entra en la boquilla (expuesta abajo), sin embargo, los potenciadores de viscosidad se introducen preferiblemente antes de la extrusión y, más preferiblemente, durante la mezcla de los gránulos poliméricos.

25

[0039] Los potenciadores de viscosidad pueden mejorar las propiedades finales de películas evitando y/o invirtiendo la degradación encontrada durante el procesamiento de películas poliméricas.

Algunos potenciadores de viscosidad son "estabilizantes". Es decir, que estos se usan en plástico virgen para bien (1) proteger contra la degradación en el tratamiento y/o (2) invertir la degradación provocada por el reciclaje, y devolver el plástico para casi sus propiedades de rendimiento originales.

30

Otra clase de potenciadores de viscosidad, "agentes de acoplamiento" por ejemplo, mejora la procesabilidad de polímero extrudido por hilos de polímero individual de "acoplamiento", aumentando así la fuerza de fusión del plástico.

35

[0040] Los potenciadores de viscosidad se conocen y están disponibles generalmente para un experto en la materia y tienen su aplicación más amplia con poliésteres, poliamidas (nilón) y policarbonatos.

Aunque la identidad química de potenciadores de viscosidad generalmente es propietaria, los productos están disponibles de vendedores tales como polímero de Johnson LLC (EE.UU) y Clariant Internacional Ltd. (Suiza).

40

Los potenciadores de viscosidad adecuados en la presente invención no se limitan a los ejemplificados y/o aquellos con mecanismos similares.

De hecho, puede bastar cualquier agente químico que aumente o mantenga la viscosidad de un polímero a una temperatura dada.

45

[0041] En una forma de realización preferida de la invención, se generan películas encogibles que comprenden un agente de acoplamiento para el aumento de viscosidad.

Tal agente de acoplamiento, CESA®-extend, está disponible de Clariant.

Estos potenciadores de viscosidad contienen un copolímero propietario de estireno, metacrilato metílico y metacrilato de glicidil.

50

Sin estar limitado o ligado a la teoría, se piensa que los potenciadores de viscosidad CESA®-extend reparan el daño (por ejemplo, descomposición polimérica) que pueden causar el calor y la humedad a las resinas PLA por el acoplamiento individual de polímeros PLA.

De esta manera, el intensificador de viscosidad puede "extender" cadenas poliméricas en presencia de alguna degradación y así atenuar la pérdida en general de peso molecular y viscosidad del polímero fundido.

55

[0042] La reactividad óptima de CESA®-extend se puede conseguir con un nivel de uso preferible inferior a aproximadamente 0,15 por ciento en peso y, preferiblemente, menos de aproximadamente el 0,75 por ciento en peso de la sustancia activa.

Nuevamente, la "sustancia activa" de potenciadores de viscosidad se suministra generalmente con un portador.

60

Los potenciadores de viscosidad CESA®-extend pueden sufrir un periodo de permanencia de proceso de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 minutos, dependiendo de la humedad de inicio y/o viscosidad de inicio inherente del polímero.

También, los periodos de permanencia del proceso se minimizan preferiblemente para atenuar la degradación polimérica del calor requerido en el proceso.

65

Abajo se proporciona una exposición detallada de las condiciones de tratamiento.

De cualquier manera, un técnico en la materia apreciaría que puede ser necesario ajustar la concentración de

ES 2 615 341 T3

cualquier intensificador polimérico basado, al menos, en alguno de los factores enumerados arriba.

[0043] En algunas formas de realización, los polímeros para películas se pueden seleccionar de unos o más de cinco grupos (es decir, PLA, aditivos antibloqueo y de lubricación, plastificantes, potenciadores de viscosidad) y combinar para crear películas poliméricas mezcladas.

5 Las tablas 1 y 2 de abajo proporcionan ejemplos no limitativos de formulaciones que se pueden adecuar a la preparación de películas de la presente invención.

Para claridad en la descripción, un experto en la materia debería apreciar desde las instrucciones de aquí que el porcentaje de aditivos calculado es solo la "sustancia activa". En otras palabras, mientras se debería apreciar que los aditivos se suministran generalmente como una combinación de "sustancia activa" y portador, el porcentaje de portador, si hay, no se ha enumerado.

10

Tabla 1. Formulaciones de polímero

No.	Composición (porcentaje en peso)					
	4060D	4042D	4032D	Antibloqueo	Lubricación	Intensificador de visc.
1	69,58 %	0 %	30 %	0,15 %	0,18 %	0,09 %
2	97,50 %	0 %	0 %	1,50 %	0,50 %	0,50 %
3	0 %	0 %	99,58 %	0,15 %	0,18 %	0,09 %
4	0 %	0 %	97,50 %	1,50 %	0,50 %	0,50 %
5	0 %	98,58 %	0 %	0,15 %	0,18 %	0,09 %
6	0 %	98 %	0 %	1,50 %	0,50 %	0,50 %
7	98,58 %	0 %	0 %	0,15 %	0,18 %	0,09 %
8	59,58 %	10 %	30 %	0,15 %	0,18 %	0,09 %
9	49,58 %	20 %	30 %	0,15 %	0,18 %	0,09 %
10	39,58 %	30 %	30 %	0,15 %	0,18 %	0,09 %
11	48,61 %	30 %	20 %	1,12 %	0,18 %	0,09 %
12	48 %	30 %	20 %	1,00 %	0,50 %	0,50 %
13	30 %	20 %	48 %	1,00 %	0,50 %	0,50 %
14	30 %	30 %	39,58 %	0,15 %	0,18 %	0,09 %
15	30 %	0 %	68,85 %	0,15 %	0,50 %	0,50 %
16	68,85 %	0 %	30 %	0,15 %	0,50 %	0,50 %
17	0 %	68,85 %	30 %	0,15 %	0,50 %	0,50 %
18	30 %	68,85 %	0 %	0,15 %	0,50 %	0,50 %
19	29,58 %	30 %	40 %	0,15 %	0,18 %	0,09 %
20	70 %	0 %	29 %	0,50 %	0,25 %	0,25 %
21	29 %	0 %	70 %	0,50 %	0,25 %	0,25 %
22	99 %	0 %	0 %	0,50 %	0,25 %	0,25 %
23	0 %	99 %	0 %	0,50 %	0,25 %	0,25 %
24	0 %	0 %	99 %	0,50 %	0,25 %	0,25 %
25	100 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
26	0 %	100 %	0 %	0 %	0 %	0 %
27	0 %	0 %	100 %	0 %	0 %	0 %
28	0 %	0 %	0 %	100 %	0 %	0 %
29	99,63 %	0 %	0 %	0,10 %	0,18 %	0,09 %
30	0 %	99,63 %	0 %	0,10 %	0,18 %	0,09 %
31	0 %	0 %	99,63 %	0,10 %	0,18 %	0,09 %
32	99,68 %	0 %	0 %	0,05 %	0,18 %	0,09 %
33	0 %	99,68 %	0 %	0,05 %	0,18 %	0,09 %
34	0 %	0 %	99,68 %	0,05 %	0,18 %	0,09 %
35	30 %	30 %	39,68 %	0,05 %	0,18 %	0,09 %
36	39,68 %	30 %	30 %	0,05 %	0,18 %	0,09 %
37	0 %	39,68 %	30 %	0,05 %	0,18 %	0,09 %
38	70 %	0 %	29,3 %	0,1 %	0,6 %	0 %

Tabla 2. Formulaciones de polímero

No.	Composición (porcentaje en peso)					
	4060D	4042D	4032D	Antibloqueo	Lubricación	Plastificante
39	70 %	0 %	24, 3 %	0,10 %	0,60 %	5 %
40	70 %	1 %	24, 3 %	0,10 %	0,60 %	4 %
41	65 %	5 %	26, 3 %	0,10 %	0,60 %	3 %
42	68 %	2 %	28, 3 %	0,10 %	0,60 %	1 %
43	70 %	5 %	24, 3 %	0,10 %	0,60 %	0 %
44	70 %	0 %	29, 3 %	0,10 %	0,60 %	0 %
45	70 %	0 %	24, 5 %	0,10 %	0,40 %	5 %
46	70 %	0 %	24, 7 %	0,10 %	0,20 %	5 %
47	70 %	0 %	24, 3 %	0,05 %	0,65 %	5 %
48	70 %	0 %	24, 3 %	0,15 %	0,55 %	5 %
49	70 %	0 %	24, 3 %	0,25 %	0,45 %	5 %

[0044] Las mezclas en las tablas de arriba se pueden elegir o preparar para crear el "tacto" o flexibilidad de la película para vincular a una aplicación de uso final.

5 Mientras todos los otros parámetros de tratamiento son iguales, la proporción de polímeros PLA se puede ajustar conforme a las instrucciones de la presente invención para proporcionar películas encogibles con propiedades físicas deseables.

10 Por ejemplo, reduciendo la concentración de d-lactida (es decir, aumento de porcentaje en peso 4032D) produce polímeros con un punto de reblandecimiento más alto y películas que requieren una temperatura superior para contraerse, que mueve la curva de contracción a la derecha.

[0045] Mientras las formulaciones enumeradas en las tablas de arriba han sido categorizadas basándose en la presencia de un intensificador de viscosidad (tabla 1) o un plastificante (tabla 2), las formulaciones de la presente invención pueden incluir un intensificador de viscosidad y un plastificante.

15 Además, todas las formulaciones (es decir, mezclas de polímero PLA) pueden incluir uno o más colorantes de "corrección de color".

Tales colorantes, conocidos y disponibles para los expertos en la técnica, se añaden típicamente a películas de tintura (por ejemplo, de un índice amarillo a uno azul) así para hacerlas más adecuadas para la impresión sobre las mismas.

20 La concentración de colorantes de corrección de color generalmente varía de aproximadamente 0,002 % - ,009 %, preferiblemente, aproximadamente 0,006 % en peso.

[0046] En una forma de realización preferida, las películas se producen con una mezcla de aproximadamente el 94 por ciento en peso de polímero PLA y menos de aproximadamente el 6 por ciento en peso de aditivos y en el cual el componente de polímero PLA es aproximadamente un 70 por ciento de 4060D PLA y 24 por ciento de 4032D en peso.

En otra forma de realización preferida, se producen películas con una mezcla polimérica según la fórmula n.º 39.

Tratamiento

30 [0047] Después de seleccionar la composición polimérica de la película, el polímero es luego procesado para generar una película con propiedades de contracción deseables.

Generalmente, los polímeros se procuran en gránulos o granos.

En casos donde los polímeros múltiples se deben incluir, los gránulos de polímeros se mezclan primero en seco.

35 Esto es, los gránulos se mezclan unidos.

En una forma de realización preferida de la invención, los gránulos son luego procesados en la película mediante la tecnología de colada e inyección.

[0048] Los tratamientos de moldeo por colada e inyección implican la extrusión de polímeros derretidos a través de una ranura o boquilla plana para formar hoja o película fina fundida.

Esta película primero se "pule" por la superficie de un rodillo de enfriamiento (típicamente regulado de temperatura y cromado).

Luego la película se lamina a través de una máquina de orientación de dirección de la máquina ("MDO") para el acondicionamiento de temperatura y se estira a través de un bastidor de inyección.

45 Finalmente, los bordes de película se separan antes de la envoltura.

[0049] Así, el método de colada e inyección se puede caracterizar por cuatro pasos esenciales: extrusión, fundición, acondicionamiento de temperatura y extensión.

Se prefiere un paso preliminar del secado de los gránulos poliméricos, pero no se requiere.

50 También, se puede preferir un paso terminal de recocimiento, pero no se requiere según las instrucciones actuales.

Un ensamblaje para cada paso de tratamiento generalmente se representa en la FIG. 1 y se describirá ahora en

detalle.

Secado

- 5 [0050] Los polímeros PLA se suministran generalmente en bolsas selladas del fabricante y en una condición relativamente seca.
Típicamente, el contenido de humedad de estos polímeros PLA como se suministran es inferior a aproximadamente 500 ppm y, preferiblemente, menos de aproximadamente 200 ppm.
Puesto que el nivel de humedad se considera deseable, no puede ser necesario o requerido otro secado.
- 10 Sin embargo, PLA absorbe fácilmente la humedad de la atmósfera y, por lo tanto, los gránulos de polímero mezclados opcionalmente y preferiblemente primero secados calentándolos en un secador para eliminar la humedad de la superficie.
Sin estar ligado o limitado a la teoría, se cree que la eliminación del contenido de humedad puede ayudar a controlar la pérdida de viscosidad relativa debido a la hidrólisis.
- 15 Como se ha mencionado anteriormente, las temperaturas más altas y la presencia de incluso una pequeña cantidad de humedad puede hidrolizar PLA en la fase de fusión resultante.
- [0051] PLA se produce generalmente por una reacción de condensación reversible, que produce agua; cuando el PLA no-secado se calienta, se puede producir la hidrólisis y se pueden comprometer las propiedades mecánicas claves del PLA.
Por ejemplo, la viscosidad del polímero, cuando se derrite es proporcional inversamente al porcentaje de monómero libre de esta.
Por lo tanto, en un intento de minimizar la variación entre lotes en viscosidad, preferiblemente, la humedad significativa se quita de los gránulos poliméricos.
- 20 En algunas formas de realización, un contenido en humedad inferior a aproximadamente 200 ppm es preferible y más preferible, menos de aproximadamente 50 ppm (medido por el método Karl Fisher).
- [0052] Se puede usar una tolva de deshumidificación con aire caliente a un punto de condensación relativamente bajo; Sin embargo, una variedad de secadores de aire se conocen en la técnica y muchos de estos se pueden adecuar al secado.
La presente invención no necesita estar limitada solo a secadores, pero puede incluir otros tipos de secadores, incluyendo hornos de cocción.
Una tolva de deshumidificación puede ser deseable en algunas formas de realización en las que aire deshumidificado pasa a través de un lecho de PLA para extraer la humedad de la resina.
- 30 Un material de desecante, tal como sílice, absorbe humedad del aire circulante.
Los sistemas de lecho de desecante dobles son comunes, de modo que un lecho está en funcionamiento mientras un lecho en modo de espera se regenera.
Bien un ciclo de tiempo o una reducción predeterminada en el punto de condensación de aire se utiliza para desviar corriente de aire de un lecho al otro.
- 40 Se piensa que tal metodología es eficaz en la eliminación de alguna humedad que puede residir por debajo de la superficie de los gránulos poliméricos además de la humedad de superficie.
- [0053] Los secadores preferibles de la presente invención para el PLA de secado pueden tener una o varias de las siguientes características:
- 45 1. Lechos de desecante capaces de la realización de un punto de condensación de aproximadamente -40 °C en el aire de suministro
2. Un medio, por ejemplo, una unidad de enfriamiento posterior, para eliminar o reducir la probabilidad de un aumento de temperatura en el aire de suministro
3. Regulación de la temperatura superior en el rango de secado de PLA
- 50 [0054] La temperatura y duración del secado puede depender de la cantidad total y la condición del polímero(s) (es decir, la cantidad de la humedad de superficie de inicio), y puede necesitar ajustarse sobre la base de lote por bote.
Preferiblemente, los polímeros experimentan poca o ninguna fusión en este paso.
Por medio de ejemplo, las condiciones de secado típicas requieren que las temperaturas varíen de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 110°C y, preferiblemente, de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 90 °C para periodos de tiempo variables.
Por medio del ejemplo específico, el periodo de permanencia para el secado de polímero con aire (punto de condensación, -40 °C) a un caudal mayor que aproximadamente 0.5 ft³/min. requiere aproximadamente 4 horas a alrededor de 40 °C y, aproximadamente, 2 horas en alrededor de 90 °C.
- 60 Temperaturas de secado más altas pueden llevar al reblandecimiento y bloqueo del polímero, mientras las temperaturas de secado inferiores pueden resultar en tiempos de secado extensos y/o secados incompletos.
- [0055] El punto de condensación es una medida absoluta de humedad de aire y es independiente de la temperatura del aire.
El punto de condensación se puede utilizar para controlar el rendimiento de secado.
La corriente de aire es otro componente para el secado, ya que este calienta la resina y absorbe su humedad.

Una corriente de aire suficiente puede mantener la resina a una temperatura apropiada durante su periodo entero de permanencia.

En formas de realización, donde se usaron colorantes adicionales, aditivos o ingredientes de otro modo, puede ser preferible minimizar la degradación relativa a la humedad, secando además la misma.

5

Extrusión

[0056] La extrusión es, por lo cual, que los gránulos se derriten en una masa fundida de viscosidad baja, combinando así las perlas de polímero individuales de aquí o granos en una masa fundida.

10 La viscosidad de la fusión dependerá de la temperatura.

Las temperaturas pueden variar de la temperatura aproximada a la que los polímeros permanecerán derretidos a la temperatura aproximada donde se empieza a producir la degradación de los polímeros.

Por medio de ejemplo, las temperaturas de fusión por extrusión se pueden mantener entre aproximadamente 165 °C a aproximadamente 230 °C para ciertas mezclas de polímero PLA, pero en última instancia puede depender de los

15 polímeros diferentes que se han mezclado y sus puntos de fusión respectivos.

En algunas formas de realización, se prefiere aproximadamente 175 °C.

[0057] El plástico fundido luego se extrude por una boquilla estilo T con una abertura de ranura plana.

La abertura debería ser ajustada para alojar el grosor de la película final.

20 En otras palabras, una abertura superior se debería usar donde se desean películas más espesas y viceversa.

Generalmente, la abertura variará entre aproximadamente 0,01 pulgadas a aproximadamente 0,10 pulgadas y, preferiblemente, entre aproximadamente 0,05 pulgadas a aproximadamente 0,07 pulgadas.

La distancia de retracción (es decir, la distancia de la boquilla a los rodillos de colada) también puede afectar al grosor de la película resultante.

25 Generalmente, cuanto más larga sea la distancia, más fina será la película y viceversa.

Sin estar limitado o sin imponer ninguna teoría, se cree que las distancias de retracción mayores introducen una orientación de la dirección de máquina indeseable en la película resultante.

Así, mientras las distancias de retracción pueden variar de 0,75 pulgadas a aproximadamente 1,5 pulgadas, se prefieren distancias más cortas.

30 Una distancia de retracción de aproximadamente 0,750 pulgadas generalmente es apropiada.

Fundición

[0058] El plástico relativamente caliente (por ejemplo, aproximadamente 175 a aproximadamente 190 °C) del extrusor luego se moldea por "colada" entre al menos dos rodillos.

35 Sin estar limitado o ligado a la teoría, la temperatura de los rodillos de colada debería ajustarse para conseguir un enfriamiento rápido sobre el exterior del extrudido para formar un "revestimiento" que provoque que el extrudido se adhiera a los rodillos

Al mismo tiempo, la temperatura de los rodillos se debería mantener suficientemente alta de modo que el "núcleo" del extrudido permanezca plegable, para permitir el curvado alrededor de los rodillos sin rotura o agrietamiento.

40

[0059] Las máquinas de fundición típicas en la técnica se equipan con uno o dos rodillos, donde el plástico se mueve desde la boquilla, entre un rodillo grande único o dos rodillos y luego en la máquina de orientación de dirección de máquina.

45 Sin embargo, los presentes inventores han descubierto que mientras las lingoteras típicas se adecuan para preparar las películas inventivas descritas aquí, el uso nuevo de un tercer rodillo en la lingotera es preferible en la producción de las películas, particularmente, donde se desea una calidad de superficie mejorada de las películas.

De hecho, se cree que no se ha llevado a cabo el uso de tres o más rodillos en la producción de película PLA, más particularmente, indicador de película fino PLA (por ejemplo, menos de aproximadamente 0,002 pulgadas de película).

50

[0060] Se cree que el uso de un tercer o más rodillo(s) es una razón para una velocidad de producción significativamente mejorada, mientras que la película típicamente se moldea por colada a alrededor de 130 pies/minuto, el proceso descrito aquí proporciona una velocidad de transmisión de aproximadamente 250

55

pies/minuto. Sin estar limitado o sin imponer ninguna teoría, se cree que el rodillo(s) adicional ayuda al equilibrado de la temperatura de núcleo más caliente con la temperatura de revestimiento más fría.

Por consiguiente, este tercer rodillo(s) se mantiene preferiblemente a una temperatura más alta que los dos primeros rodillos.

60

[0061] Por medio de ejemplo, todos los rodillos de fundición se pueden establecer a unas temperaturas relativamente frías (por ejemplo, aproximadamente 20 a aproximadamente 45 °C, preferiblemente, aproximadamente 30 °C a aproximadamente 40 °C, para los dos primeros rodillos y aproximadamente 40 a aproximadamente 65 °C, preferiblemente, aproximadamente 55 a aproximadamente 60 °C, para el tercer rodillo).

65

La temperatura de los rodillos se puede mantener con líquidos, tales como agua, aceite.

El agua es un refrigerante preferible para los rodillos de colada debido a su capacidad térmica superior a líquidos

más convencionales.

Típicamente, el agua puede eliminar tres veces más calor (BTU) que los aceites para este propósito.

5 [0062] Un técnico en la materia debería apreciar de las instrucciones aquí presentadas, que la temperatura absoluta de los rodillos dependerá de diferentes factores, incluyendo la temperatura inicial y grosor del plástico extrudido. Así, las temperaturas de rodillo proporcionadas aquí no deberían ser interpretadas como una limitación para todas las formas de realización de la presente invención, sino más bien ejemplares de una gama de ciertas formas de realización.

10 Más bien, la temperatura de los rodillos se puede y se debería ajustar basándose en el grosor de la abertura de boquilla, proporción de extensión y similar.

En una forma de realización, por ejemplo, el primer rodillo se fija a alrededor de 40 °C, el segundo a alrededor de 32 °C y el tercero a alrededor de 57 °C.

15 [0063] De hecho, más significativa que la temperatura absoluta de cualquier rodillo de colada es la temperatura de la película extrudida ya que esta sale de la lingotera.

La temperatura de la película como esta sale la lingoteadora es preferiblemente entre aproximadamente 55 °C y aproximadamente 75 °C y, más preferiblemente, aproximadamente 60 °C.

20 [0064] Además del ajuste de la temperatura del plástico como este llega desde la boquilla, los rodillos de colada también se pueden usar para ajustar el grosor del plástico.

Este ajuste se hace preajustando el espacio entre el rodillo al grosor deseado.

Por ejemplo, el espacio entre los dos primeros rodillos es, preferiblemente, 2 - 10 veces, más preferiblemente, 5 - 7 veces, el grosor deseado final de la película.

25 De forma similar, el espacio entre los segundos y terceros rodillos es, preferiblemente, 3 - 9 veces, más preferiblemente, 4 - 6 veces, el grosor deseado final de la película.

Preparación de temperatura

30 [0065] El siguiente paso en la preparación de películas de la presente invención es un paso de acondicionamiento de temperatura. "Acondicionamiento de temperatura" se refiere al proceso del equilibrio de la temperatura de la película de material plástico de manera que la diferencia de temperatura entre el núcleo y piel, si hay alguna, se minimiza.

Mientras una máquina MDO se puede utilizar en este proceso, la orientación (es decir; extensión) en la dirección de máquina ("MD") se minimiza preferiblemente porque la extensión MD lleva a una contracción MD indeseable.

35 [0066] Se puede tomar una variedad de medidas para limitar o evitar la extensión MD cuando se usa una máquina MDO.

Por ejemplo, la velocidad de los rodillos MDO se puede ajustar para minimizar "la tracción" de la película de un rodillo al siguiente.

40 Por ejemplo, los rodillos se pueden mantener a velocidades similares. (Una película está en riesgo de expulsión cuando un rodillo posterior gira más rápido que el anterior.) Alternativamente, la distancia entre y ubicación de los rodillos MDO puede contribuir a la extensión MD.

Por ejemplo, el movimiento lateral de la película típicamente expulsa menos que el movimiento horizontal.

45 [0067] Los presentes inventores han encontrado el uso nuevo de rodillos "libres" para evitar algunos rodillos MDO como beneficio para reducir la extensión MD.

Los rodillos libres no se conducen de forma motorizada y, por lo tanto, son "libres" a menos que la película se pase sobre estos.

Rodillos libres pueden, pero no necesitan tener la temperatura controlada.

50 El número y ubicación de rodillos libres no son limitados y se pueden ajustar para adaptar parámetros de tratamiento específicos.

En una forma de realización de la presente invención, dos rodillos libres se instalan para evitar dos rodillos centrales en una máquina MDO (figura 1, A y B).

55 [0068] Como con los rodillos de colada, más significativa que la temperatura absoluta de cualquier rodillo MDO es la temperatura de la película ya que esta sale de la máquina MDO.

De hecho, la temperatura de rodillo puede tenerse que ajustar conforme al grosor de película, extensión deseada, etc. Preferiblemente, la temperatura de la película se equilibra entre aproximadamente 60 °C a aproximadamente 90 °C y, más preferiblemente, aproximadamente 70 °C.

60 En una forma de realización de la invención, una máquina MDO con 6 motorizado y dos rodillos libres se usa como se muestra en la figura 1: el rodillo 4 está a aproximadamente 72 °C, el rodillo 5 está a aproximadamente 85 °C, los rodillos libres 6 y 7 no tienen la temperatura controlada, el rodillo 8 está a aproximadamente 85 °C y el rodillo 9 está a aproximadamente 60 °C.

Inyección

[0069] Una vez se haya acondicionado la temperatura del extrudido, este entra en la máquina de inyección. Esta máquina está equipada con un clip de inyección que sujeta sobre el borde de las películas de material plástico, que generalmente tiene una amplitud de aproximadamente 20 pulgadas.
 La máquina de inyección está equipada con una "estructura A" que extiende la película de material plástico aproximadamente 4 veces su ancho de acceso (por ejemplo, de 20 pulgadas a 80 pulgadas).

[0070] La máquina de inyección consiste además en tres zonas controladas de temperatura a lo largo de la estructura en A.

La zona de precalentamiento se proporciona para aumentar uniformemente la temperatura del polímero y asegurar que la temperatura de núcleo de película se haya equilibrado con la temperatura de revestimiento.

La zona de extensión mantiene la temperatura de extensión apropiada.

Se debe apreciar desde las instrucciones aquí que la temperatura de extensión necesitará ser ajustada basándose en la mezcla de PLA particular, prácticas y experiencia disponible para un experto habitual en la materia. Sin embargo, en una forma de realización, esta temperatura se comparte con la zona de precalentamiento, que está entre aproximadamente 70 °C y aproximadamente 90 °C, más preferiblemente, aproximadamente 80 °C.

La zona final es la zona de recocimiento.

Recocimiento

[0071] Recocimiento, también llamado cristalización o reposo es típicamente el paso final en la preparación de películas de la presente invención.

Según las instrucciones aquí, el paso de recocimiento es opcional.

Cuando se desea, el recocimiento concluye generalmente post-extensión y se realiza a temperaturas entre aproximadamente 49 °C a aproximadamente 90 °C, preferiblemente, aproximadamente 70 °C.

Durante el recocimiento, la película " reposa" en una extensión pequeña.

Los índices de reposo de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 5 % son típicos y, aproximadamente, se prefiere un 3 % o menos.

Finalmente, los bordes de la película extendida se recortan y enrollan sobre rodillos por medios convencionales.

[0072] Las propiedades de película que utilizan el protocolo anteriormente mencionado se pueden manipular como se desee con tanteo y error nominal por un experto habitual en la técnica. Tales variaciones están previstas y se incorporan en el ámbito de la invención.

Las películas de la presente invención pueden tener generalmente características que se incuyen en los tipos siguientes:

Contracción de película en alrededor de 60 °C durante aproximadamente 10 segundos:

En dirección transversal: aproximadamente 10 % a aproximadamente 70 %, con un promedio de aproximadamente 25 %.

Dirección de máquina: acerca de -2 % a aproximadamente 1 %, con un promedio de aproximadamente 0 %.

[0073] En una forma de realización de la presente invención, se estudió el porcentaje de contracción en función de la temperatura con, por ejemplo, película de calibre 200; calibre 200 (0,002 pulgadas) sometida a 10 segundos de exposición al calor (figura 2).

Las películas evaluadas aquí se prepararon a partir de una mezcla de aproximadamente 70 % de calidad 4060D PLA, aproximadamente 26 % de calidad 4032D PLA, aproximadamente, 1 % de calidad 2100D antibloqueo de la cual el 10 % es "sustancia activa," y aproximadamente el 3 % deslizamiento EBS, del cual el 20 % es sustancia activa. (El término "aproximadamente" se ha usado aquí y a través de esta especificación para responder de las variaciones habituales en mediciones de masa, temperatura y porcentaje de contracción común y previsto por un experto ordinario en la práctica de la materia.)

[0074] Utilizando el proceso anteriormente descrito, la mezcla polimérica, sin secado adicional, fue extrudida en alrededor de 190 °C, y fue extrudida posteriormente a través de una boquilla estilo T con una abertura de aproximadamente 0,070 pulgadas.

La película fue luego colada entre tres rodillos a alrededor de 40 °C, 32 °C y 57 °C en la secuencia que produce una temperatura de película de aproximadamente 65 °C.

Luego se acondicionó la temperatura de la película en una máquina MDO equipada con seis rodillos motorizados y dos rodillos libres como se muestra en la figura 1.

Este paso produjo una temperatura de película de aproximadamente 70 °C.

Finalmente, la película fue 4x estirada en una máquina de inyección, templada a alrededor de 70 °C, recortada y enrollada.

[0075] La película se colocó en un baño de agua caliente a la temperatura mostrada durante los tiempos indicados y se fijó la contracción en la dirección de máquina (MD) y en la dirección transversal (TD) como un porcentaje de las dimensiones originales.

Mientras las películas encogibles estudiadas en este ejemplo se sometieron a agua caliente, la exposición al calor

en cualquier forma (por ejemplo, aire calentado de un secador de aire caliente) puede inducir a la contracción de las películas inventivas.

Como es evidente de los resultados, las películas descritas muestran una contracción en la TD y poca o ninguna contracción en la MD.

5 A alrededor de 60 °C, por ejemplo, la película inventiva se contrae más del 25 % en la TD y menos del 1 % en la MD.

[0076] Las propiedades de contracción de las películas inventivas fueron también comparadas con película soplada PLA (figura 2) y las películas coladas/inyectadas que comprenden polímeros diferentes de PLA (figuras 3 y 4).

10 La Figura 2 muestra que las películas instantáneas ("TDO") exponen una contracción superior que las películas sopladas "MDO" en el TD a una temperatura dada.

La Figura 3 demuestra que la curva de contracción TD de las películas instantáneas PLA, mientras se compara en magnitud, se produce a una temperatura inferior que las películas no PLA TDO.

15 Por ejemplo, TDO PLA puede contraerse sobre un 60 % en la TD en alrededor de 70 °C mientras que TDO PETG se debe calentar a aproximadamente 80 °C para contraerse la misma cantidad.

La contracción eficaz a temperaturas inferiores es particularmente deseable en aplicaciones donde el calor puede ser perjudicial para el producto empaquetado, tal como, por ejemplo, con productos lácteos.

Así, las películas inventivas PLA TDO superan a PETG TDO donde las botellas pre-etiquetadas (por ejemplo, leche y/o productos lácteos empaquetados) se mantienen preferiblemente a la temperatura operativa más fresca.

20 Finalmente, la Figura 4 muestra que (1) las películas instantáneas tienen una contracción en la concomitante MD con contracción en la MD y (2) esta contracción se puede producir a temperaturas relativamente bajas.

PETG TDO, por ejemplo, se contrae en la MD antes de contraerse en la TD, que resulta en una retracción indeseable en los bordes.

25 [0077] Este crecimiento en la dirección de cruce puede prevenir el tiquetado del enrollamiento en los bordes durante el proceso de contracción.

Por consiguiente, en una forma de realización, las películas de la presente invención pueden tener aplicación en el etiquetado de manguito (es decir; tubo) de varios cilindros conformados y conos tales como, por ejemplo, baterías, latas, botellas, encendedores desechables, bolígrafos, envolturas florales y otros artículos decorativos.

30 Sin embargo, el alcance de aplicaciones no debería limitarse a los productos de consumo anteriormente mencionados o usos.

[0078] Las películas de la presente invención tienen otras innumerables aplicaciones.

35 Por ejemplo, estas películas también pueden usarse en la aplicación impresas/no impresas para retener los embalajes dobles unidos, conexiones, bandas de cuello y bandas de cuello perforadas para la decoración o uso sensible a la manipulación, por nombrar algunas opciones.

40 [0079] Las muchas características y ventajas de la invención son aparentes desde la especificación detallada y así se intenta cubrir todas tales características y ventajas de la invención, que se incluyen dentro del campo de la invención, mediante las reivindicaciones anexas.

Además, ya que se producirán fácilmente modificaciones y variaciones numerosas para los expertos en la técnica, no se desea limitar la invención a la construcción exacta y operación ilustrada y descrita, y por consiguiente, todas las modificaciones adecuadas y equivalentes que se pueden reclasificar se incluyen dentro del campo de la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de colada de una película encogible orientada en dirección transversal PLA que, tras la exposición a aproximadamente 60 °C de calor durante aproximadamente 10 segundos, muestra una contracción en la dirección transversal en el rango de aproximadamente 10 % a aproximadamente 80 % y una contracción en la dirección de máquina en el rango de aproximadamente 0 % a aproximadamente 5 %, que comprende (a) la provisión de gránulos secos de polímero PLA, (b) la colada de los gránulos para formar una masa fundida, (c) la extrusión de la masa fundida resultante, (d) la colada de la extrusión entre tres o más rodillos de colada para formar una película, (e) acondicionamiento de temperatura de la película y (f) la extensión de la película en la dirección transversal.
- 10 2. Método, según la reivindicación 1, donde la película encogible muestra una contracción en la dirección transversal en el rango de aproximadamente 30 % a aproximadamente 80 % y muestra una contracción en la dirección de máquina en el rango de aproximadamente 0 % a aproximadamente 3 % cuando se somete a aproximadamente 60 °C de calor durante aproximadamente 10 segundos.
- 15 3. Método, según la reivindicación 1 o reivindicación 2, donde la película encogible muestra una contracción en la dirección transversal en el rango de aproximadamente 50 % a aproximadamente 70 % y muestra una contracción en la dirección de máquina en el rango de aproximadamente 1 % o menos cuando se somete a aproximadamente 60 °C de calor durante aproximadamente 10 segundos.
- 20 4. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, donde el polímero PLA es una mezcla de polímero PLA que incluye dos o más grados de polímero PLA.
- 25 5. Método, según la reivindicación 4, donde la mezcla polimérica comprende aproximadamente de un 65 por ciento en peso a aproximadamente un 75 por ciento en peso de polímero PLA con aproximadamente de un 11 a aproximadamente un 13 por ciento en peso de d-lactida; y aproximadamente de un 25 por ciento en peso a aproximadamente un 35 por ciento en peso de un polímero PLA con aproximadamente de un 1 a aproximadamente un 2 por ciento en peso de d-lactida.
- 30 6. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, donde la película comprende además uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en aditivo antibloqueo, aditivo de lubricación, plastificante e intensificador de viscosidad.
- 35 7. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, donde la película comprende aproximadamente de un 50 por ciento en peso a aproximadamente un 90 por ciento en peso de polímero PLA con aproximadamente de un 11 a aproximadamente un 13 por ciento en peso de d-lactida; aproximadamente de un 10 por ciento en peso a aproximadamente un 50 por ciento en peso de un polímero PLA con aproximadamente de un 1 a aproximadamente un 2 por ciento en peso de d-lactida; menos de aproximadamente el 3 por ciento en peso de un aditivo antibloqueo; menos de aproximadamente el 1 por ciento de un aditivo de lubricación y menos de aproximadamente el 0,5 por ciento de un intensificador de viscosidad.
- 40 8. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, donde la etapa de fusión se realiza a una temperatura que varía de aproximadamente 165 °C a aproximadamente 230 °C.
- 45 9. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8, donde la etapa de fusión se realiza a una temperatura que varía de aproximadamente 170 °C a aproximadamente 200 °C.
- 50 10. Método, según la reivindicación 9, donde la etapa de fusión se realiza a una temperatura de aproximadamente 175 °C.
- 55 11. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 10, donde la extrusión tiene lugar a través de una boquilla estilo T.
12. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 11, donde el acondicionamiento de temperatura de la película tiene lugar en una máquina de orientación en la dirección de máquina.
- 60 13. Método, según la reivindicación 12, donde la máquina está equipada con uno o más rodillos libres.
14. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 13, donde la extensión se realiza en una máquina de inyección.
- 65 15. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 14, donde la extensión se realiza a una temperatura que varía de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 90 °C.
16. Método, según la reivindicación 15, donde la extensión se realiza a una temperatura de alrededor de 80 °C.

17. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 16, que comprende además el recocimiento de la película.

18. Método, según la reivindicación 17, donde el recocimiento se realiza a una temperatura que varía de aproximadamente 49 °C a aproximadamente 90 °C.

5

19. Método, según la reivindicación 17 o 18, donde el recocimiento se realiza a una temperatura de aproximadamente 70 °C.

Figura 1

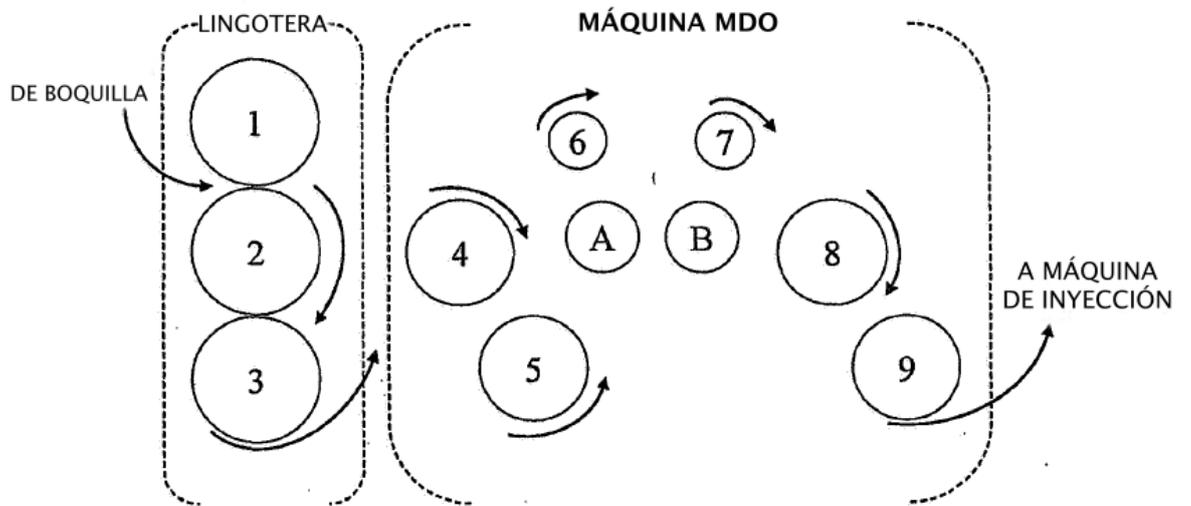


FIGURA 2

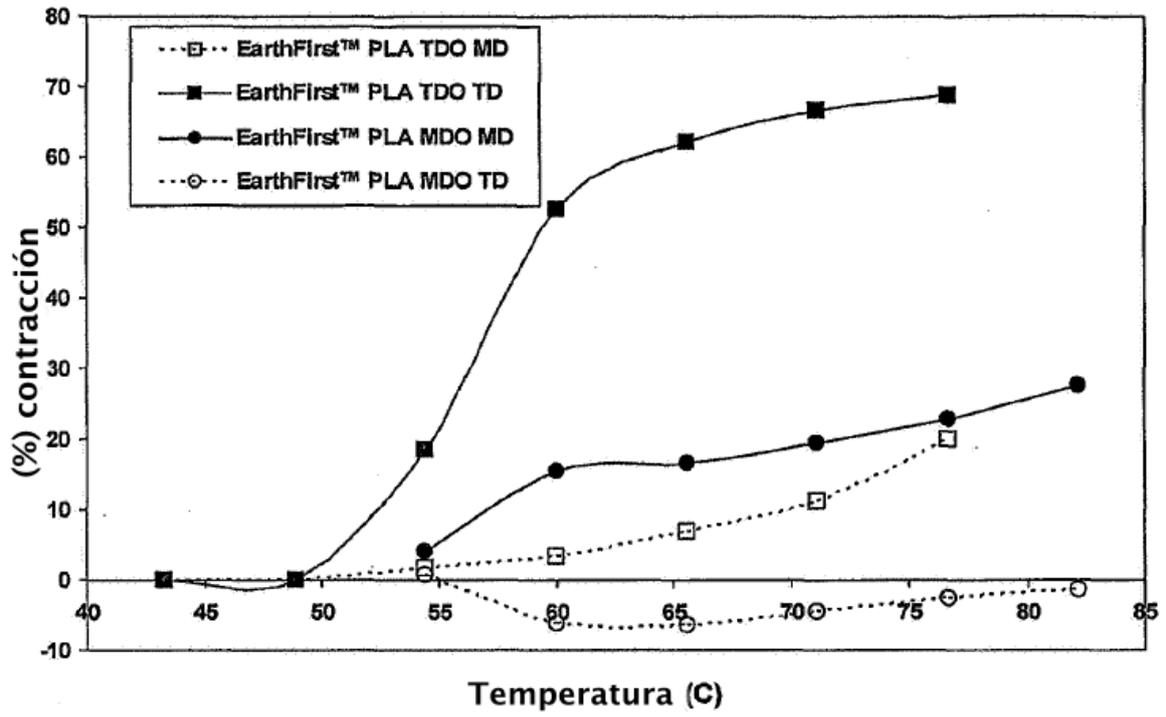


FIGURA 3

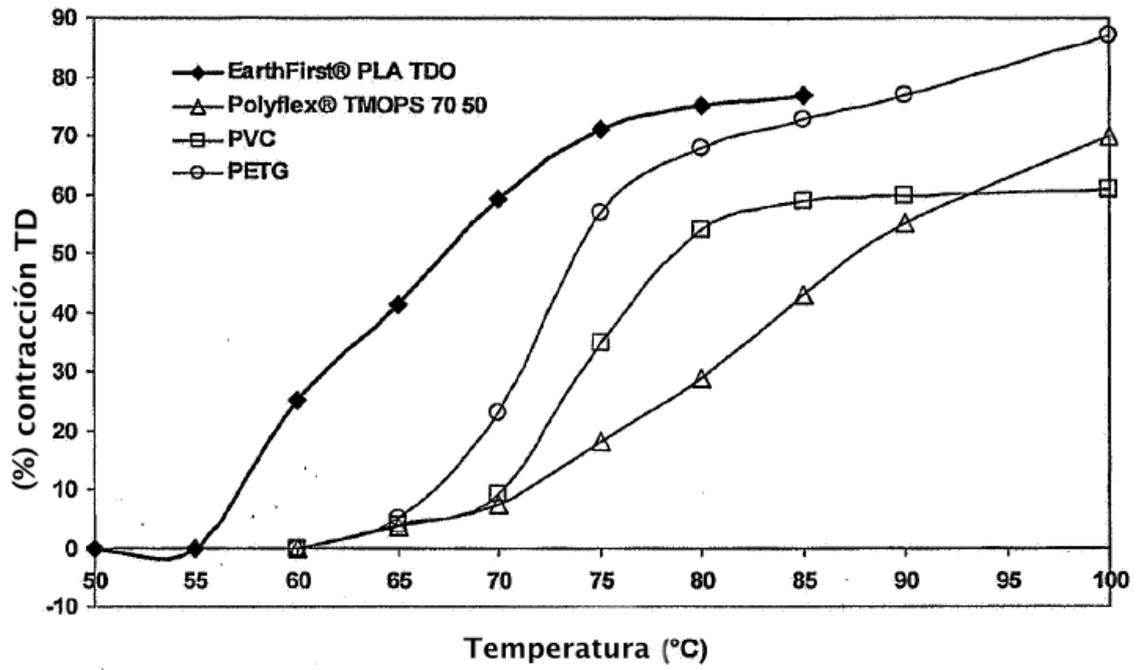


FIGURA 4

