

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 468**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/18** (2006.01)

**C08L 27/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2010 E 10742755 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2464682**

54 Título: **Lámina de polímero de cloruro de vinilo y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

**12.08.2009 DE 102009037253**

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

**15.09.2014**

73 Titular/es:

**KLÖCKNER PENTAPLAST GMBH (100.0%)  
Industriestr. 3-5  
56412 Heiligenroth, DE**

72 Inventor/es:

**DEIRINGER, GÜNTHER;  
SCHMIDT, BERND y  
JÜRGENS, SASCHA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 494 468 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

Lámina de polímero de cloruro de vinilo y procedimiento para su producción

La invención se refiere a una lámina y artículos termoconformados a partir de la misma, que se compone de una mezcla de polímero de cloruro de vinilo, poliéster y aditivos así como a un procedimiento para la producción de la lámina.

La expresión "polímero de cloruro de vinilo", en este caso y abreviado a continuación con "VCP", designa homopolímeros de cloruro de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo así como mezclas de los polímeros anteriores. En particular el término "VCP" comprende

- poli(cloruros de vinilo) (PVC) generados mediante homopolimerización de cloruro de vinilo, y
- copolímeros de cloruro de vinilo, que se forman mediante polimerización de cloruro de vinilo con uno o varios comonomeros, tales como etileno, propileno o acetato de vinilo.

El término "lámina" comprende en este caso y en lo sucesivo piezas aisladas de una lámina así como cintas de lámina producidas a escala industrial con longitudes de varios cientos hasta algunos miles de metros.

La lámina de acuerdo con la invención se produce mediante plastificación y extrusión posterior de una mezcla que contiene polímero de cloruro de vinilo, poliéster y aditivos, en adelante denominada como mezcla de VCP, mediante una boquilla o mediante calandrado, y puede procesarse adicionalmente en línea y/o fuera de línea. En particular la lámina es adecuada para el termoconformado de embalajes de productos con geometría compleja.

En el estado de la técnica se conocen láminas de poliéster y de VCP.

La patente EP 1 066 339 B1 de Eastman Chemical Company (Tennessee, EE. UU.) describe un procedimiento para la producción de una lámina o de una hoja de una composición de resina de poliéster mediante calandrado. El componente de poliéster de la resina es un poliéster amorfo o semicristalino, que a partir del estado fundido presenta una vida media de cristalización de al menos 5 min. El componente de poliéster o el poliéster se selecciona de poliésteres, que están contruidos a partir de (i) componentes de restos diácido y (ii) componentes de restos diol. En este caso el poliéster se compone de (i) al menos el 80 % en moles de un componente de resto diácido seleccionado de ácido tereftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido isoftálico y mezclas de los mismos y (ii) del 80 al 100 % en moles de un componente de resto diol, seleccionado de dioles con 2 a 10 átomos de carbono y mezclas de los mismos y contiene del 0 al 20 % en moles de un diol modificador, seleccionado de 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, propilenglicol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol; basándose el componente de resto diácido en el 100 % en moles de resto diácido y el resto diol en el 100 % en moles de resto diol. Además, la composición de resina de acuerdo con el documento EP 1 066 339 B1 comprende un aditivo, que es un lubricante interno o un agente antideslizante o una mezcla de los mismos. La cantidad del aditivo añadido se encuentra entre el 0,01 y el 10 % en peso a base del peso total de la composición de resina. Las composiciones de resina de poliéster amorfas o semicristalinas son muy adecuadas para procedimientos de calandrado convencionales. Mediante el calandrado de composiciones de resina de poliéster de este tipo pueden generarse láminas u hojas de igual forma. Las composiciones de resina de poliéster se comercializan por ejemplo con el nombre comercial Cadence® de Eastman Chemical Company. Se utilizan habitualmente como componente principal para la producción de láminas de poliéster, ascendiendo su porcentaje en el peso total de las láminas de poliéster, por regla general, a más del 96 % en peso.

Las láminas de VCP se producen a partir de composiciones o mezclas de VCP, que contienen distintos aditivos o modificadores, que confieren a las láminas un perfil de propiedades determinado. En el estado de la técnica se conocen mezclas de VCP o láminas de VCP, que pueden conformarse en estado calentado y son adecuadas para una pluralidad de aplicaciones, por ejemplo como láminas para embalaje, láminas contraíbles y láminas rígidas. Para influir en las propiedades de láminas de VCP de manera controlada, se añaden aditivos para aumentar la resistencia al impacto y la resistencia térmica, agentes auxiliares de proceso para la mejora de procesabilidad y la producción de la instalación de producción, lubricantes para la mejora del comportamiento de gelificación durante la fabricación, agentes de mateado para la reducción del brillo y en particular agentes auxiliares de flujo para la mejora de la capacidad de termoconformado y capacidad de estricción. Los porcentajes en peso de los aditivos individuales se encuentran, en función de la necesidad, entre el 0,1 y más del 40 % en peso. Para la mejora de la fluidez, la capacidad de termoconformado y la capacidad de estricción de mezclas de VCP se utilizan preferentemente copolímeros de cloruro de vinilo en cantidades de al menos el 5 a más del 50 % en peso. Como aditivos adicionales se utilizan polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, metacrilato de metilo-butadieno-estireno, metacrilato de metilo-acrilonitrilo-butadieno-estireno, metacrilato de metilo y polietileno clorado, poli(metacrilato de metilo) y etileno-acetato de vinilo como componentes de resistencia al impacto en una cantidad del 1 al 20 % en peso, con respecto al peso de la lámina de VCP. En mezclas de VCP para láminas se utilizan lubricantes habituales, tales como ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas de ácido graso, jabones de metal, ésteres de ácidos grasos con alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados, ésteres de ácidos dicarboxílicos con alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados, ésteres de ácidos grasos y ácidos dicarboxílicos con alcoholes polihidroxilados, denominados

ésteres mixtos o ésteres complejos, ésteres de ácido ftálico con alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados o ceras naturales o sintéticas. La cantidad de lubricantes asciende a del 0,1 al 2 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla de VCP. Estabilizadores térmicos conocidos son estabilizadores de estaño orgánicos, en particular carboxilados de estaño, mercapturos de estaño y tioglicolatos de estaño. Además pueden utilizarse estabilizadores de metal a base de calcio, zinc, y otros estabilizadores orgánicos libres de metal y estabilizadores inorgánicos tales como por ejemplo capturadores de cloro a base de dihidrotalcita. El porcentaje de estabilizadores térmicos asciende por regla general a del 0,3 al 5 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla de VCP. El documento EP 0 545 306 A1 da a conocer un ejemplo de una lámina de PVC de acuerdo con el estado de la técnica.

El uso de copolímeros de cloruro de vinilo como agentes auxiliares de flujo para la mejora de la capacidad de termoconformado y la capacidad de estricción de láminas de PVC o de VCP reduce no obstante la estabilidad térmica, aumenta la tendencia a la adhesión de la mezcla de VCP plastificada y reduce la resistencia térmica de las láminas producidas a partir de esto. Estos efectos desventajosos son conocidos y se compensan por medio de formulaciones complejas de aditivos que, en la fabricación, están relacionadas con un coste logístico considerable.

El objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una lámina de VCP que presente una capacidad de termoconformado adecuada y que pueda producirse con formulaciones de aditivos sencillas a escala industrial.

Este objetivo se consigue mediante una lámina de una mezcla de VCP, que comprende del 70 al 97 % en peso de uno o varios polímeros de cloruro de vinilo con valores de K de 50 a 90; del 2 al 25 % en peso de aditivos del grupo que comprende modificadores, polímeros de alto peso molecular, estabilizadores, ceras, agentes antibloqueo, agentes colorantes, plastificantes, agentes auxiliares de proceso y del 0,1 a menos del 5 % en peso de un poliéster semicristalino o amorfo con una vida media de cristalización en estado fundido de al menos 5 minutos, refiriéndose los porcentajes en peso al peso total de la mezcla de VCP.

Formas de realización preferidas de la invención se caracterizan porque la lámina:

- en estado no estirado presenta un grosor de 30  $\mu\text{m}$  a 1200  $\mu\text{m}$ ;
- en estado estirado con un grado de estricción de 1,3 a 4,0 tiene un grosor de 20  $\mu\text{m}$  a 800  $\mu\text{m}$ ;
- presenta un grado de estricción entre 2 y 3;
- su grosor en estado estirado asciende a de 20 a 200  $\mu\text{m}$ ;
- a una temperatura de 100 °C tiene un radio de borde en el intervalo de 0,5 a 4,0 mm;
- a una temperatura de 100 °C tiene un radio de borde en el intervalo de 1,4 a 1,8 mm;
- la variación dimensional de la lámina estirada mediante contracción a una temperatura de 75 °C en dirección de estricción asciende a del 20 al 70 %;
- la variación dimensional de la lámina estirada mediante contracción a una temperatura de 95 °C en dirección de estricción asciende a del 35 al 80 %; y
- contiene poliésteres regenerados, amorfos o semicristalinos.

Para la producción de láminas de VCP se utiliza en el estado de la técnica como agente auxiliar de flujo habitualmente copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo en una cantidad de al menos el 5 a más del 50 % en peso. Los inventores de la presente solicitud han establecido ahora con ensayos que son así mismo adecuados poliésteres amorfos o semicristalinos como agentes auxiliares de flujo para láminas de VCP y puede conseguirse ya con una pequeña cantidad de menos del 5 % en peso de un poliéster de este tipo, una capacidad de termoconformado adecuada, que pueda medirse de forma más adecuada que la capacidad de termoconformado de láminas sin este aditivo. Sorprendentemente se descubrió que mediante la adición de un poliéster amorfo o semicristalino se obtiene una capacidad de termoconformado que corresponde a la capacidad de termoconformado de una lámina de VCP, que en lugar del poliéster contiene un porcentaje en peso de 2 a 3 veces de copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo.

La invención pone a disposición por lo tanto una lámina de VCP con una capacidad de termoconformado adecuada, que no contiene ningún copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo ni ningún porcentaje reducido de este aditivo. En particular se crea una lámina de PVC, que es está completamente libre de copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo y que es adecuada para la generación de embalajes termoconformados a escala industrial.

La estricción de láminas tiene lugar a temperaturas y grados de estricción que son similares a los utilizados durante el termoconformado. Por consiguiente, la lámina de acuerdo con la invención presenta también una capacidad de estricción adecuada.

Como aditivo de poliéster para las láminas de VCP de acuerdo con la invención se usan poliésteres amorfos, no cristalizables, habituales en el comercio, tales como Cadence® o Embrace® de Eastman Chemical Company. Tales

poliésteres se caracterizan por que en estado fundido presentan una vida media de cristalización de al menos 5 min. En particular estos poliésteres están contruidos por (i) componentes de resto diácido y (ii) componentes de resto diol de la siguiente composición:

5 (i) al menos el 80 % en moles de un componente de resto diácido seleccionados de ácido tereftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido isoftálico y mezclas de los mismos, y

10 (ii) del 80 al 100 % en moles de un componente de resto diol, seleccionado de dioles con 2 a 10 átomos de carbono y mezclas de los mismos y que contiene del 0 al 20 % en moles de un diol modificador, seleccionado de 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-pentanodiol, propilenglicol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol; basándose el componente de resto diácido en el 100 % en moles de resto diácido y basándose el resto diol en el 100 % en moles de resto diol.

El poliéster amorfo o semicristalino se añade a la mezcla de VCP en forma de polvo, en forma de microgránulo o en forma de granulado.

15 De acuerdo con la invención puede usarse así mismo también un poliéster amorfo o semicristalino en forma de producto molido procesado. El producto molido procesado se obtiene como material de retorno (reciclado), que se produce durante la producción de láminas de poliéster, que contienen un alto porcentaje de más del 80 % en peso de un poliéster amorfo o semicristalino. A este respecto, puede usarse un producto molido grueso con un tamaño de grano superior a 3 mm y/o producto molido fino con un tamaño de grano inferior a 3 mm, producto molido recompactado (por ejemplo de acuerdo con el procedimiento de Condux®) así como producto molido regranulado. El producto molido regranulado se obtiene mediante un procedimiento en el que se presiona material de retorno  
20 de procesamiento anterior provoca una ligera degradación de poliéster amorfo o semicristalino, que puede medirse por medio de la viscosidad intrínseca (IV). La degradación del poliéster puede promover en casos particulares la gelificación de la mezcla de VCP y mejorar la calidad óptica de la lámina.

25 La medición de la vida media de cristalización de poliéster se describe en el documento EP 0 1 066 339 B1 (reivindicación 1 y página 3, línea 1-22). Según esto, la vida media de cristalización se determina con ayuda de un calorímetro de barrido digital (DSC). DSC es un procedimiento estándar para la medición de las propiedades térmicas, en particular de las temperaturas de transición de fase de cuerpos sólidos. Para la determinación de la vida media de cristalización se calentaron en el contexto de la presente invención 15,0 mg del poliéster que va a medirse hasta 290 °C, a continuación de esto se enfrió en presencia de helio con una velocidad de 320 °C por minuto y se  
30 detectó el periodo de tiempo hasta alcanzar la temperatura de cristalización isotérmica o el pico de cristalización de la curva de DSC. Por medio de la evolución en función del tiempo de la cristalización se determina la vida media de cristalización. La vida media de cristalización corresponde al tiempo que se necesita, a la temperatura dada, después de la fase inicial de cristalización, para obtener en la muestra el 50 % de la cristalinidad alcanzable como máximo.

35 Los aditivos de la mezcla de VCP se seleccionan del grupo que comprende modificadores, preferentemente polímeros de alto peso molecular, estabilizadores, ceras, agentes antibloqueo, agentes colorantes, plastificantes, agentes auxiliares de proceso.

40 Siempre que la lámina de acuerdo con la invención comprenda copolímeros de cloruro de vinilo, el copolímero contiene como comonomero preferentemente etileno, propileno o acetato de vinilo con un porcentaje del 1 al 45 % en peso, con respecto al peso del copolímero de cloruro de vinilo.

Las láminas de acuerdo con la invención se obtienen de tal manera que la mezcla de VCP plastificada se extruye o se somete a calandrado para dar una lámina no estirada con un grosor de 50 a 1000 µm. La lámina obtenida de esta manera puede usarse como tal directamente o termoconformarse o estirarse en una etapa de procedimiento inmediatamente posterior (en línea y/o fuera de línea).

45 La mezcla de VCP contiene en una forma de realización del 70 al 87 % en peso de poli(cloruro de vinilo), con respecto al peso total de la mezcla de VCP, con un valor de K de 60. Como modificador para la resistencia a la tracción por impacto se utiliza un copolímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno de por ejemplo el 5 al 10 % en peso, con respecto a la mezcla de VCP. La mezcla de VCP de acuerdo con la invención contiene una pequeña cantidad de agentes auxiliares de procesamiento, por ejemplo un copolímero de metacrilato de metilo-éster de acrilato-estireno del 0,5 al 2 % en peso, con respecto a la mezcla de VCP, en particular del 1 % en peso. Además,  
50 está previsto como estabilizador térmico un estabilizador de organo-estaño-azufre tal como dioctil-estaño-bis-(ácido tioglicólico-2-etil-1-hexil)-éster con más del 70 % y monoctil-estaño-tris-(ácido tioglicólico-2-etil-1-hexil)-éster con menos del 30 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad del estabilizador. El porcentaje del estabilizador en la mezcla de VCP asciende a del 1 al 2 % en peso, en particular al 1,5 % en peso.

55 Como lubricante se utilizan preferentemente mezclas de ésteres complejos y de glicerol así como ácidos monocarboxílicos alifáticos, saturados, no ramificados tales como ácido palmítico y ácido esteárico. La cantidad efectiva de lubricante asciende habitualmente a del 0,1 al 2,5 % en peso, en particular del 0,3 al 1,5 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla de VCP. El segundo constituyente esencial de la mezcla de VCP de acuerdo con

la invención es un poliéster semicristalino o amorfo, que se utiliza en una cantidad del 0,1 al < 5 % en peso, con respecto a la mezcla de VCP. En el caso de este poliéster se trata de un producto habitual en el mercado de Eastman Chemical Company, tal como se describe en la patente europea EP 1 066 339 B1. Este poliéster es constituyente de la mezcla de VCP de acuerdo con la invención en parte o completamente en lugar del copolímero habitual de cloruro de vinilo y acetato de vinilo. Como agentes antibloqueo se añade habitualmente también caolín o creta en una cantidad del 0,1 al 0,5 % en peso, en particular del 0,2 % en peso, con respecto a la cantidad de la mezcla de VCP.

La mezcla de VCP puede teñirse naturalmente también con ayuda de agentes colorantes o colorantes correspondientes, efectuándose la tinción sobre blanco preferentemente con dióxido de titanio y/o creta. Como agente ignífugo puede añadirse también trióxido de antimonio y como agente antiestático preferido sal de amonio cuaternario. Así mismo pueden añadirse agentes auxiliares de proceso habituales. La preparación de la mezcla de VCP, de la que se parte en el caso de la producción de las láminas de acuerdo con la invención, tiene lugar mediante mezclado de un polímero de cloruro de vinilo o poli(cloruro de vinilo) en forma de polvo, en forma de microgránulo o en forma de granulado con del 70 al 97 % en peso y un valor de K de 50 a 90 con aditivos, cuyo porcentaje asciende a del 2 al 25 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la mezcla de VCP, agregando un poliéster semicristalino o amorfo en forma de polvo, en forma de microgránulo o en forma de granulado, con un porcentaje del 0,1 al < 5 % en peso de la mezcla de VCP. La mezcla de VCP se plastifica, se funde y con calandrado para dar una lámina, que se lamina mediante el paso a través de una ranura de presión de dos cilindros de calandria de una calandria de cilindros, a temperaturas de 150 a 250 °C de los cilindros de calandria. A este respecto se emplea el procedimiento de calandrado de *Rollknet* conocido para polímeros de cloruro de vinilo. Antes de la laminación de la calandria de 4 a 6 cilindros, que comprende en general cilindros de alto brillo, con cromado duro, se forma antes de cada ranura de cilindro un cuerpo de amasado que gira, que se denomina *Rollknet*. La lámina sometida a calandrado se retira del último cilindro de calandria y se enfría por medio de cilindros fríos y se enrolla. A continuación puede tener lugar en una etapa de procedimiento en línea y/o fuera de línea también, por ejemplo, un procedimiento de termoconformado o un proceso de estricción en dirección longitudinal y/o dirección transversal con un grado de estricción de 1,3 a 7. La lámina se vuelve a este respecto más delgada y obtiene una capacidad de contracción (valores de variación dimensional elevados en dirección de estricción).

La lámina tiene en general un grosor de 100 a 1000  $\mu\text{m}$  y se estira en caso necesario con un grado de estricción de 1,3 a 7 hasta valores de grosor de por ejemplo 20 a 250  $\mu\text{m}$  de grosor. El grado de estricción es el cociente del grosor de lámina antes de la estricción y el grosor después del proceso de estricción y asciende preferentemente a de 3 a 4. Por lo tanto se obtienen láminas con un grosor de 20 a 250  $\mu\text{m}$  y preferentemente de 35 a 200  $\mu\text{m}$  de grosor.

Además, la invención tiene el objetivo de crear un procedimiento para la producción de una lámina termoconformable.

Este objetivo se consigue mediante un procedimiento, que comprende las etapas:

(a) mezclar uno o varios polímeros de cloruro de vinilo en forma de polvo, en forma de microgránulos o en forma de granulado con un valor de K de 50 a 90 y un porcentaje del 70 al 97 % en peso con aditivos del grupo que comprende modificadores, polímeros de alto peso molecular, estabilizadores, ceras, agentes antibloqueo, agentes colorantes, plastificantes, agentes auxiliares de proceso, con un porcentaje del 2 al 25 % en peso y un poliéster semicristalino o amorfo en forma de polvo, en forma de microgránulo o en forma de granulado con una vida media de cristalización en estado fundido de al menos 5 min, con un porcentaje del 0,1 a menos del 5 % en peso, refiriéndose los porcentajes en peso al peso total de los componentes mezclados;

(b) plastificar y fundir la mezcla de VCP obtenida en la etapa (a);

(c) someter a calandrado o extruir la mezcla de VCP fundida a temperaturas de 150 a 250 °C, para formar una lámina; y

(d) estirar y/o termoconformar la lámina en un procedimiento en línea y/o fuera de línea, ascendiendo durante el estiramiento el grado de estricción a entre 1,3 y 4, en particular entre 2 y 3 en dirección longitudinal y/o dirección transversal.

Configuraciones convenientes del procedimiento de acuerdo con la invención se caracterizan porque:

- la temperatura media de la lámina durante el estiramiento asciende a de 70 a 120 °C, en particular a 100 °C;
- la temperatura media de la lámina durante el termoconformado asciende a de 80 a 150 °C, en particular a 100 °C;
- la mezcla de VCP se pregelifica en una unidad de gelificación, en un laminador de mezclado o en una prensa extrusora hasta aproximadamente 130 a 190 °C, para conformarse a continuación mediante calandrado para dar la lámina;

- se mezclan entre sí del 70 al 87 % en peso de un polímero de cloruro de vinilo en forma de polvo con un valor de K de 50 a 70; del 0,1 a menos del 5 % en peso de un poliéster semicristalino o amorfo con una vida media de cristalización en estado fundido de al menos 5 min en forma de polvo, en forma de microgránulo o en forma de granulado y del 5 al 25 % en peso de aditivos, refiriéndose los porcentajes en peso al peso total de la mezcla de VCP obtenida, porque la mezcla de VCP se plastifica y se funde y la mezcla de VCP fundida se somete a calandrado o se extruye para dar una lámina; y
- para la mezcla de VCP se utiliza un copolímero de cloruro de vinilo, que como comonomero contiene etileno, propileno o acetato de vinilo con un porcentaje del 1 al 45 % en peso del copolímero de cloruro de vinilo.

La lámina de acuerdo con la invención se usa como lámina láminas de embalaje, láminas contraíbles, láminas para muebles, láminas para casetes, láminas de tarjetas como lámina sobre la que se puede escribir e imprimible. Dado que la lámina es termoconformable y/o estirable, se emplea sobre todo como lámina de embalaje y contraíble.

La invención se explica en detalle a continuación por medio de ejemplos de lámina y las figuras 1 a 4.

Los ejemplos de lámina expuestos en las siguientes tablas 1 y 2 comprenden los ejemplos comparativos 1, 2, 3, 4, 6 y 7 así como los ejemplos de acuerdo con la invención 5 y 8. En la tabla 1 están resumidas las formulaciones así como las materias primas con fuente de suministro y en la tabla 2 la composición cuantitativa de las láminas, su grosor y los radios de canto obtenidos durante el termoconformado en el intervalo de temperatura de 90 a 150 °C para los ejemplos comparativos 1, 2, 3, 4, 6 y 7 y los ejemplos de acuerdo con la invención 5 y 8.

Los ejemplos comparativos 1, 4 y 7 se refiere a láminas de VCP, que contienen como componente principal PVC, como componente adicional esencial un copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo (copolímero de VC/VAC) así como distintos aditivos. La lámina del ejemplo 3 tiene una composición similar, sin embargo no contiene ningún copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo. Se denomina por lo tanto a continuación también como referencia. Los grosores de las láminas comparativas ascienden a 150, 300 y 550 µm.

Las láminas de acuerdo con la invención de los ejemplos 5 y 8 contienen en lugar de copolímero de VC/VAC un poliéster amorfo o semicristalino, siendo el porcentaje en peso del poliéster menor que el del copolímero de VC/VAC de los ejemplos comparativos. En el caso del poliéster amorfo o semicristalino se trata de un poliéster de acuerdo con la patente europea EP 0 1 066 339 B1 de Eastman Chemical Company.

Como parámetro para la capacidad de termoconformado sirve el radio de curvatura de un borde, que se genera en la lámina por medio de termoconformado. En este caso se usa como herramienta de conformado una copa cilíndrica de metal, cuyo borde en el lado del fondo está configurado en ángulo recto, es decir, que el borde de fondo de la copa de conformado presenta un radio de curvatura de "cero". La copa de conformado está realizada como molde negativo, es decir como cavidad cilíndrica.

Cuanto mejor es la capacidad de termoconformado de la lámina, mejor se une con el perfil de la copa de conformado y menor es el radio de curvatura del borde de fondo amoldado en la lámina. La capacidad de termoconformado o el comportamiento de flujo de una lámina dependen de la temperatura. En general una lámina se vuelve más fluida con una temperatura creciente y por lo tanto puede conformarse mejor. Para tener en cuenta este comportamiento y para caracterizar de la manera más amplia posible la capacidad de termoconformado se mide la capacidad de termoconformado a varios valores de temperatura predeterminados. Con ello puede determinarse el comportamiento durante el termoconformado a lo largo de un mayor intervalo de procesamiento. La separación de los valores de temperatura para la medición de la capacidad de termoconformado asciende normalmente a 5 o 10 °C.

Además, ha de observarse que el grosor de lámina influye en el radio de curvatura del borde amoldado. Con un grosor de lámina creciente se vuelve mayor el radio de curvatura. De acuerdo con un reglamento interno se extrae una muestra de lámina con una superficie de 100 mm x 100 mm a partir de la lámina que va a someterse a ensayo. La muestra de lámina se coloca sobre un molde negativo con la copa de molde cilíndrica descrita anteriormente. La copa de molde tiene un diámetro de 50 mm y una profundidad de 25 mm. La transición desde la pared al fondo es rectangular (radio de curvatura cero). Por medio de un anillo de obturación se cierran la copa de molde y la muestra de lámina colocada en el lado del borde de manera estanca al vacío con respecto al entorno.

La muestra de lámina se calienta con un irradiador IR hasta una temperatura predeterminada. En este caso se mide la temperatura de la lámina con un pirómetro de radiación y se regula automáticamente la potencia de irradiación del irradiador IR, para ajustar la temperatura predeterminada, sin que la temperatura lámina al calentarse supere el valor teórico (ningún rebasamiento). En cuanto se ha alcanzado la temperatura predeterminada, se aplica sobre el molde negativo una subpresión predeterminada con respecto a la presión del aire del entorno, presionándose la lámina en el plazo de menos de 1 s hacia el molde negativo. La supresión aplicada asciende a entre 0,08 y 0,12 bar, es decir aproximadamente del 8 al 12 % de la presión del entorno.

Después del enfriamiento se extrae la muestra de lámina termoconformada a una copa y se mide el radio del borde de fondo, tal como se muestra en la figura 4. La medición tiene lugar preferentemente por medio de una plantilla de radios finamente graduada. Como alternativa es adecuada también una medición óptica, iluminándose el borde con

una fuente de luz y consiguiéndose a través de una disposición de lente una ampliación de la imagen del borde en un factor por ejemplo 10:1. La imagen de borde se proyecta sobre un espejo a 45° en horizontal sobre una plantilla de radios transparente y se lee el radio.

5 Para el termoconformado de la muestra de lámina se utiliza preferentemente una instalación industrial, por ejemplo del tipo Multivac R240.

10 Las figuras 1 a 3 muestra el radio de borde medido en las láminas comparativas y de acuerdo con la invención medido a temperaturas de termoconformado en el intervalo de 90 a 150 °C (en escalones de 10 °C). La capacidad de termoconformado y por lo tanto el radio de borde se ven afectados esencialmente por el grosor y la composición de lámina. Para desacoplar la influencia de estas dos características, cada una de las figuras 1 a 3 muestra resultados de medición en láminas de igual grosor (150 mm, 300 mm, 500 y 550 mm). En las figuras 1 a 3 el porcentaje de cantidad de copolímero de acetato de vinilo-cloruro de vinilo se designa con "VC/VAC".

De las figuras 2 y 3 puede deducirse que mediante la adición de un bajo porcentaje de cantidad de poliéster de menos del 5 % en peso se consigue un radio de borde o una capacidad de termoconformado que de otro modo sólo puede alcanzarse con la cantidad de 2 a 3 veces de copolímero de acetato de vinilo-cloruro de vinilo.

15 En las láminas se midieron además las siguientes propiedades:

1. El grosor se determinó siguiendo la norma DIN 53370 por medio de un aparato de manipulación de la empresa Mitutoyo, Japón, tipo 543/250 B. En las mediciones puntuales se insertó la lámina entre las superficies de medición abiertas del aparato de manipulación, que entonces se cerraron a continuación sin choques. El grosor se leyó por el aparato de manipulación.

20 2. La opacidad designa el porcentaje porcentual de la luz dispersa en dirección directa por el flujo luminoso que atraviesa la lámina. La medición de la opacidad se produce con un desarrollo de aparato de medición propio de la empresa, que presenta una geometría similar a la geometría del aparato de medición de acuerdo con la norma ASTM-D-1003-61.

25 3. Resistencia a la tracción por impacto: La medición tiene lugar de acuerdo con la norma DIN EN ISO 8256 en dirección longitudinal y transversal por medio de un aparato percusor de péndulo. En este caso se estira la lámina mediante una oscilación pendular hasta la rotura. La energía gastada a este respecto se determina a partir de la pérdida de energía del péndulo, efectuándose una corrección para la fricción de indicador de seguimiento y la chapucería.

30 4. Variación dimensional en dirección transversal. Esta medición se lleva a cabo de acuerdo con la norma DIN 53377. Para ello se coloca la lámina a la temperatura predeterminada de 75 °C y 95 °C en el baño de agua durante 30 s. La variación dimensional producida después de este tipo se mide a temperatura ambiente.

35 5. Termoestabilidad: Una mezcla que va a someterse a ensayo de PVC, aditivos y otros polímeros se lamina sobre un molino de 2 cilindros con parámetros definidos tales como una temperatura de superficial de cilindro de 185 °C, una temperatura de amasadora de 180 °C, una velocidad de laminación de cilindro 1: 6,7 m/min y cilindro 2: 6,9 m/min y un grosor de lámina de 400 µm. Se clasifica en función del tiempo el grado de amarilleo, es decir la degradación térmica se valora visualmente y cualitativamente con valores de 1 a 6, indicando el valor 1 una pequeña degradación y el valor 6 una gran degradación. Para la documentación pueden tomarse pequeñas muestras en cortos periodos de tiempo y colocarse en fila sobre una base sólida. Ensayos llevados a cabo acuerdo el procedimiento anterior muestran que las mezclas de VCP que contienen poliéster, de acuerdo con la invención, presentan una mayor termoestabilidad que mezclas convencionales, que contienen únicamente copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo. Debido a la termoestabilidad mejorada de las mezclas de VCP de acuerdo con la invención pueden sustituirse las formulaciones de aditivos complejas obligatoriamente necesarias en las mezclas de VCP convencionales por aditivos sencillos.

45 6. Intervalo de termoconformado: El Intervalo de termoconformado indica en qué intervalo de temperatura puede conformarse una lámina sin influir en el aspecto visual. En el plazo del intervalo de termoconformado no pueden aparecer en la copa de termoconformado con un radio de borde de inferior-igual a 7 mm ningún defecto perceptible visualmente tal como blanqueamiento o formación de agujeros. De acuerdo con un reglamento interno, descrito anteriormente, para la medición del radio de borde se termoconforma una copa en condiciones definidas, usándose una muestra de lámina con una medición de 200 mm x 200 mm y un molde negativo de copa con 150 mm de diámetro y 100 mm de altura. Los valores determinados mediante este método para la capacidad de termoconformado se reproducen en la tabla 2 y muestran que el uso de acuerdo con la invención de poliéster repercute favorablemente en el comportamiento de termoconformado de las láminas. En particular de la tabla 2 puede deducirse que el intervalo de termoconformado de las láminas de acuerdo con la invención (ejemplos 5, 6, 8) es comparable con el intervalo de termoconformado de las láminas de los ejemplos 50 55 comparativos (1, 4, 7).

7. El valor de K de los polímeros de cloruro de vinilo corresponde a un número característico, que está correlacionado con el grado de polimerización medio o el peso molecular medio y se ajusta de manera conocida,

## ES 2 494 468 T3

realizándose la polimerización en un intervalo de temperatura predeterminado y/o añadiéndose regulador de polimerización. El valor de K del polímero de cloruro de vinilo se determina de acuerdo con la norma DIN 53 726, disolviéndose el polímero de cloruro de vinilo en ciclohexanona.

5 Además, de la tabla 2 se deduce que las láminas de acuerdo con la invención (ejemplos 5) presentan una menor opacidad que las láminas de los ejemplos comparativos 1, 4. Además, las láminas de acuerdo con la invención (ejemplos 5) tienen una mayor resistencia a la tracción por impacto en dirección transversal que las láminas que contienen copolímero de VC/VAC de los ejemplos comparativos 1, 4. Esto mismo se produce en la lámina del ejemplo comparativo 2, que contiene el 15 % en peso de poliéster.

10 El porcentaje de cantidad del poliéster en las láminas de acuerdo con la invención es relativamente bajo en comparación con el porcentaje de copolímero de VC/VAC en los ejemplos comparativos. En el caso de la lámina del ejemplo 2 con un porcentaje de cantidad de únicamente el 15 % en peso de, la variación dimensional en dirección transversal a 95 °C es aproximadamente igual a la variación dimensional de la lámina del ejemplo 1, que contiene como agente auxiliar de flujo el 35 % en peso de copolímero de VC/VAC.

**Tabla 1**

Número de ensayo	1, 3, 4, 7 (ejemplos comparativos)	2, 5*, 6, 8* (*de acuerdo con la invención)
<b>PVC</b>	VINNOLIT S 3160 (Vinnolit)	VINNOLIT S 3160 (Vinnolit)
<b>Modificador de la resistencia al impacto</b>	KANE ACE B 580 (Kaneka)	KANE ACE B 580 (Kaneka)
<b>Agente auxiliar de proceso</b>	Paraloid K175 (R & H)	Paraloid K120 N (R & H)
<b>Termoestabilización</b>	THERMOLITE 890F (Arkema)	THERMOLITE 890F (Arkema)
<b>Ceras y lubricantes</b>	Mezcla de: Lugalub 74 KE (Greven Fett Chemie) Pisterene 4900 (Unichema)	Mezcla de: Lugalub 74 KE (Greven Fett Chemie) Pisterene 4900 (Unichema)
<b>Copolímero de VC/VAC</b>	VINNOLIT S 3157/11 (Vinnolit)	VINNOLIT S 3157/11 (Vinnolit)
<b>Poliéster</b>	---	Cadence (Eastman)

15

**Tabla 2**

Número de ensayo	1	2	3	4	5*	6	7	8*
<b>PVC</b> [% en peso]	53,3	73,3	88,9	78,9	86,8	83,8	73,5	85,5
<b>Modificador de la resistencia al impacto</b> [% en peso]	7,0	7,0	7,5	7,5	7,5	7,5	5,5	5,5
<b>Agente auxiliar de proceso</b> [% en peso]	1,0	1,0	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
<b>Termoestabilización</b> [% en peso]	1,5	1,5	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
<b>Ceras y lubricantes</b> [% en peso]	2,2	2,2	1,8	1,8	1,8	1,8	1,1	1,1
<b>Copolímero de VC/VAC</b> [% en peso]	35,0	---	---	10,0	---	---	18,0	---
<b>Poliéster</b> [% en peso]	---	15,0	---	---	2,0	5,0	---	4,9
<b>Grosor de lámina</b> [µm]	150	150	300	300	300	300	550	500
<b>Radio de borde a</b>								
<b>90 °C</b> [mm]	2,1	2,3	4,9	3,0	3,4	3,5	5,7	5,4
<b>100 °C</b> [mm]	1,6	1,6	3,3	2,3	2,5	2,4	3,5	3,7
<b>110 °C</b> [mm]	1,4	1,5	2,5	1,9	1,8	1,8	2,3	2,1
<b>120 °C</b> [mm]	1,2	1,3	2,1	1,0	1,4	1,3	1,6	1,0
<b>130 °C</b> [mm]	0,9	1,0	0,8	0,7	0,9	0,8	0,9	0,9
<b>140 °C</b> [mm]	0,5	0,6	0,7	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6
<b>150 °C</b> [mm]	0,5	0,5	0,7	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>Resistencia a la tracción por impacto en sentido transversal</b> [kJ/m <sup>2</sup> ]	240	280	230	200	230	250	---	---
<b>Intervalo de termoconformado</b> [°C]	89 -105	92 -106	89 -98	86 -104	86 -102	84 -110	80 -100	84 -102
<b>Opacidad</b> [%]	12	11	14	13	11	11	---	---

ES 2 494 468 T3

(continuación)

Número de ensayo	1	2	3	4	5*	6	7	8*
<b>Lámina estirada (grosor 50 µm) estirada 1 : 3 en dirección transversal</b>								
<b>Variación dimensional en sentido transversal 75 °C</b> [%]	-36	-33	---	---	---	---	---	---
<b>variación dimensional en sentido transversal 95 °C</b> [%]	-60	-57	---	---	---	---	---	---
(* de acuerdo con la invención)								

## REIVINDICACIONES

1. Lámina de una mezcla de VCP, que comprende del 70 al 97 % en peso de uno o varios polímeros de cloruro de vinilo con valores de K de 50 a 90; del 2 al 25 % en peso de aditivos del grupo que comprende modificadores, polímeros de alto peso molecular, estabilizadores, ceras, agentes antibloqueo, agentes colorantes, plastificantes, agentes auxiliares de proceso y del 0,1 a menos del 5 % en peso de un poliéster semicristalino o amorfo con una vida media de cristalización en estado fundido de al menos 5 minutos, refiriéndose los porcentajes en peso al peso total de la mezcla de VCP, presentando la lámina en estado no estirado un grosor de 30  $\mu\text{m}$  a 1200  $\mu\text{m}$ .
2. Lámina de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** en estado estirado con un grado de estricción de 1,3 a 4 tiene un grosor de 20  $\mu\text{m}$  a 800  $\mu\text{m}$ .
3. Lámina de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada por que** su grado de estricción se encuentra entre 2 y 3.
4. Lámina de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** su grosor en estado estirado asciende a de 20 a 200  $\mu\text{m}$ .
5. Lámina de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** su radio de borde a una temperatura de 100 °C se encuentra en el intervalo de 0,5 a 4,0 mm.
6. Lámina de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** su radio de borde a una temperatura de 100 °C se encuentra en el intervalo de 1,4 a 1,8 mm.
7. Lámina de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la variación dimensional de la lámina estirada mediante contracción a una temperatura de 75 °C en dirección de estricción asciende a del 20 al 70 %.
8. Lámina de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la variación dimensional de la lámina estirada mediante contracción a una temperatura de 95 °C en dirección de estricción se encuentra en el intervalo del 45 al 80 %.
9. Lámina de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por que** contiene poliésteres regenerados, semicristalinos o amorfos.
10. Uso de la lámina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, como lámina termoconformable y/o contraíble.
11. Uso de la lámina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 como lámina de embalaje, lámina contraíble, lámina para muebles, lámina para revestimiento de paredes, lámina sobre la que se puede escribir o lámina imprimible.
12. Procedimiento para la producción de una lámina y artículos termoconformados a partir de la misma, que comprende las etapas:
- (a) mezclar uno o varios polímeros de cloruro de vinilo en forma de polvo, en forma de microgránulos o en forma de granulado con un valor de K de 50 a 90 y un porcentaje del 70 al 97 % en peso con aditivos del grupo que comprende modificadores, polímeros de alto peso molecular, estabilizadores, ceras, agentes antibloqueo, agentes colorantes, plastificantes, agentes auxiliares de proceso, con un porcentaje del 2 al 25 % en peso y un poliéster semicristalino o amorfo en forma de polvo, en forma de microgránulo o en forma de granulado con una vida media de cristalización en estado fundido de al menos 5 min, con un porcentaje del 0,1 a menos del 5 % en peso, refiriéndose los porcentajes en peso al peso total de los componentes mezclados;
- (b) plastificar y fundir la mezcla de VCP obtenida en la etapa (a);
- (c) someter a calandrado o extruir la mezcla de VCP fundida a temperaturas de 150 a 250 °C, para formar una lámina; y
- (d) estirar y/o termoconformar la lámina en un proceso en línea y/o fuera de línea, ascendiendo durante el estiramiento el grado de estricción a entre 1,3 y 4,0 en dirección longitudinal y/o dirección transversal.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** la lámina en la etapa (d) se estira y/o termoconforma en un proceso en línea y/o fuera de línea, ascendiendo durante el estiramiento el grado de estricción a entre 2,0 y 3,0 en dirección longitudinal y/o dirección transversal.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** la temperatura media de la lámina durante el estiramiento asciende a de 70 a 120 °C.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** la temperatura media de la lámina durante el estiramiento asciende a 100 °C.
16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** la temperatura media de la lámina durante el termoconformado asciende a de 80 a 150 °C.

17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** la temperatura media de la lámina durante el termoconformado asciende a 100 °C.

5 18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** la mezcla de VCP se pregelifica en una unidad de gelificación, en un laminador de mezclado o en una prensa extrusora hasta aproximadamente 130 a 190 °C, para conformarse a continuación mediante calandrado para dar la lámina.

10 19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** se mezclan entre sí del 70 al 87 % en peso de un polímero de cloruro de vinilo en forma de polvo con un valor de K de 50 a 70; del 0,1 a menos del 5 % en peso de un poliéster semicristalino o amorfo con una vida media de cristalización en estado fundido de al menos 5 min en forma de polvo, en forma de microgránulo o en forma de granulado y del 5 al 25 % en peso de aditivos, refiriéndose los porcentajes en peso al peso total de la mezcla de VCP obtenida, por que la mezcla de VCP se plastifica y se funde y la mezcla de VCP fundida se somete a calandrado o se extruye para dar una lámina.

15 20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** para la mezcla de VCP se utiliza un polímero de cloruro de vinilo a partir de copolímero de cloruro de vinilo, que como comonómero contiene etileno, propileno o acetato de vinilo con un porcentaje del 1 al 45 % en peso del copolímero de cloruro de vinilo.

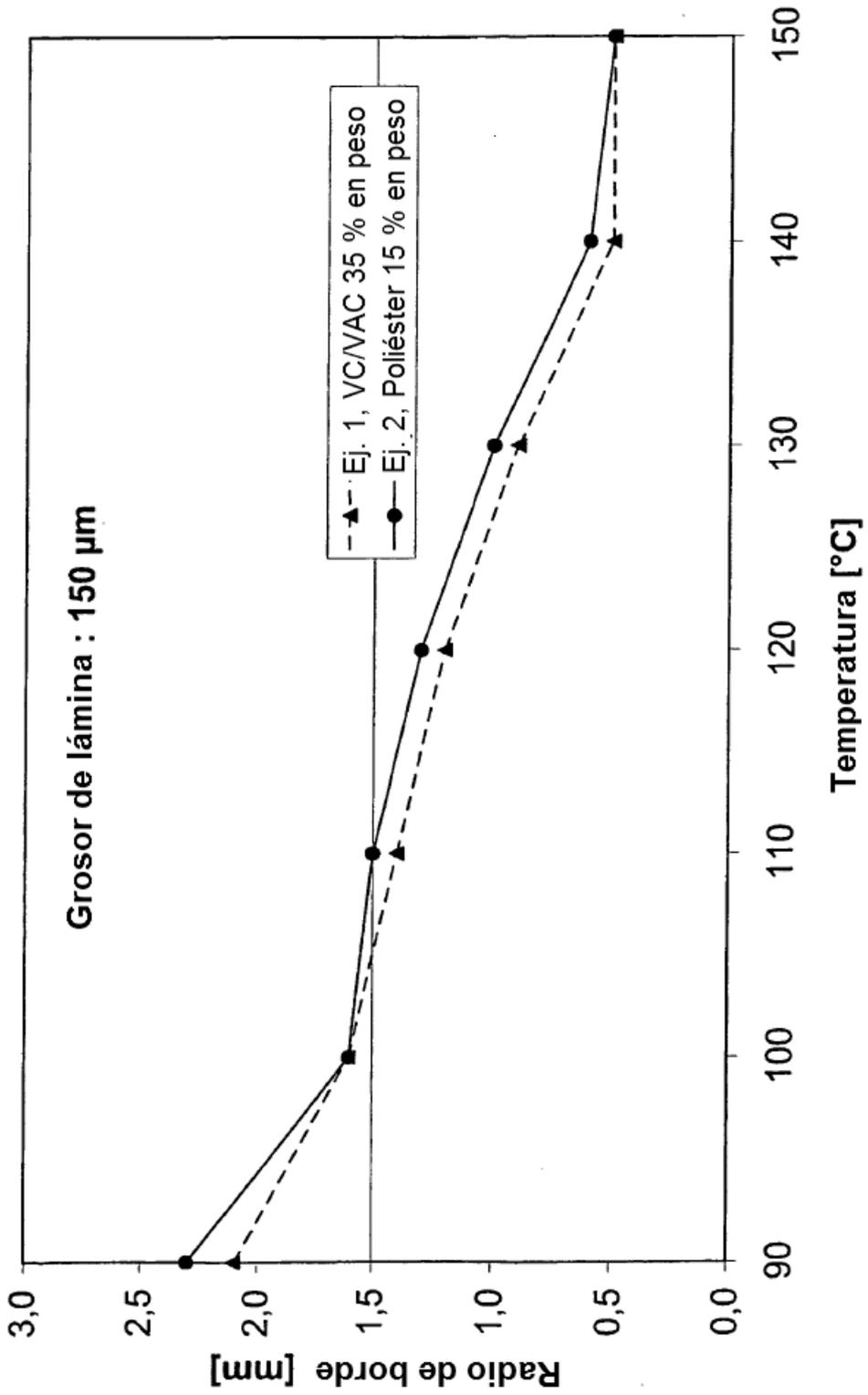


Fig. 1

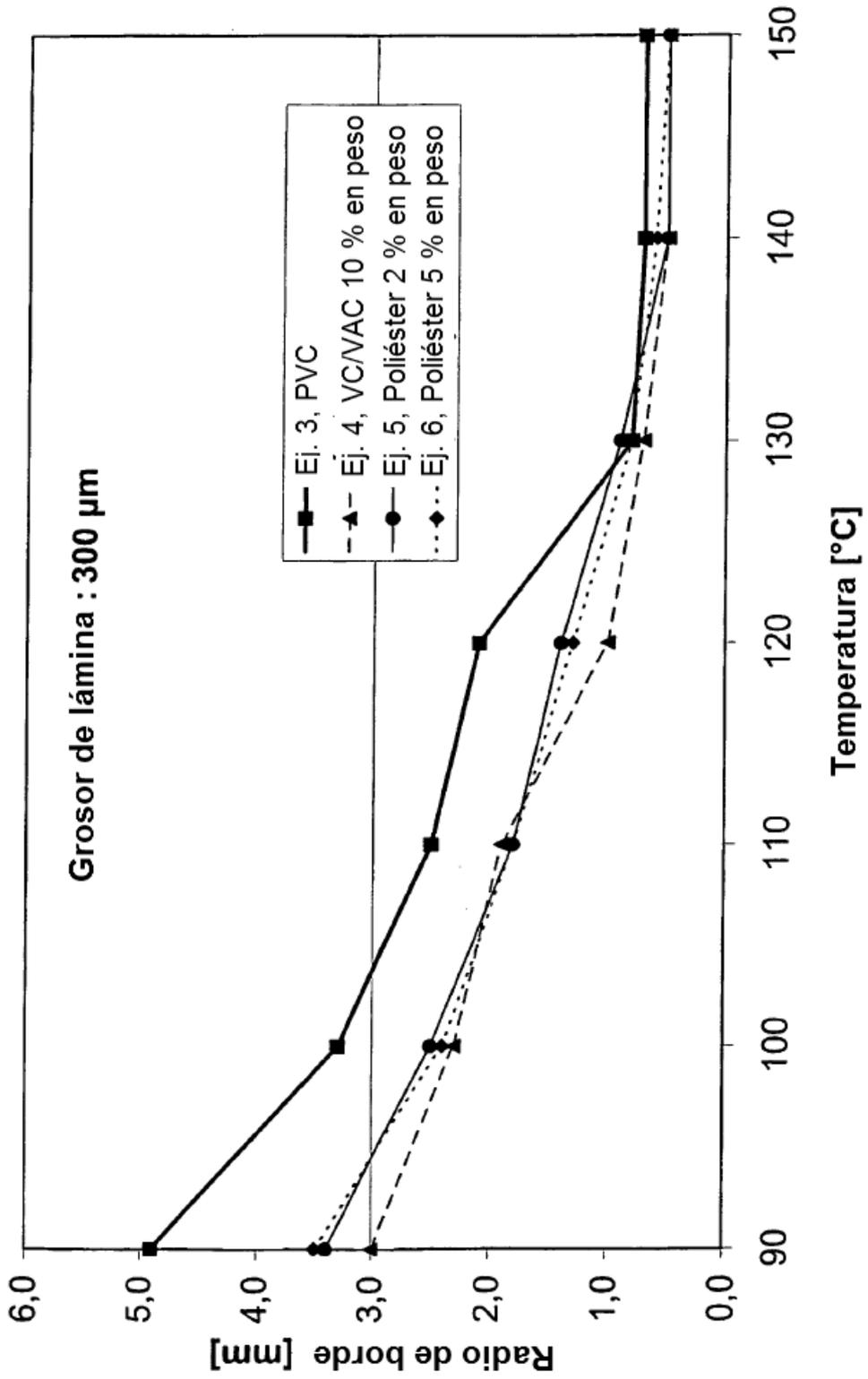


Fig. 2

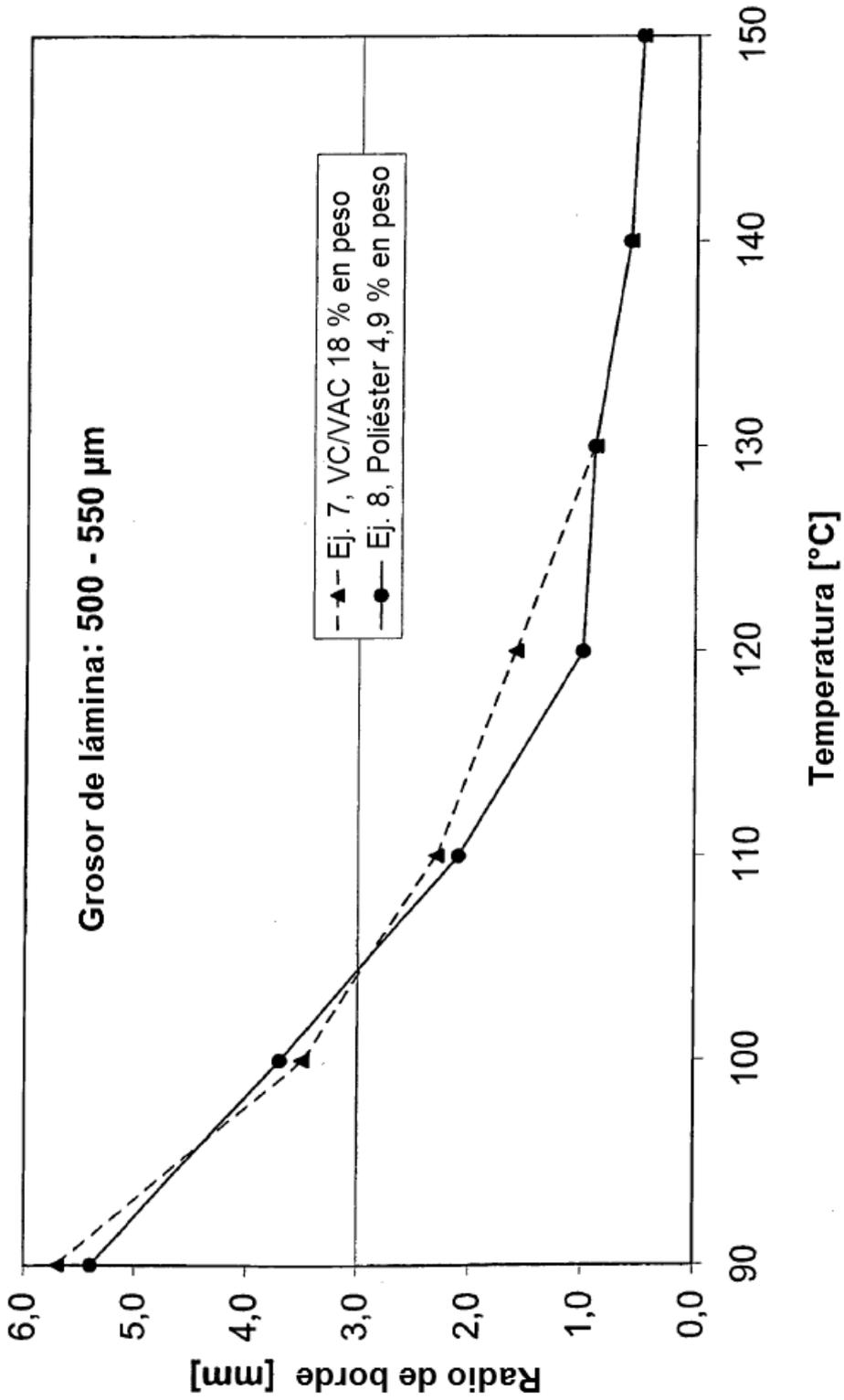


Fig. 3

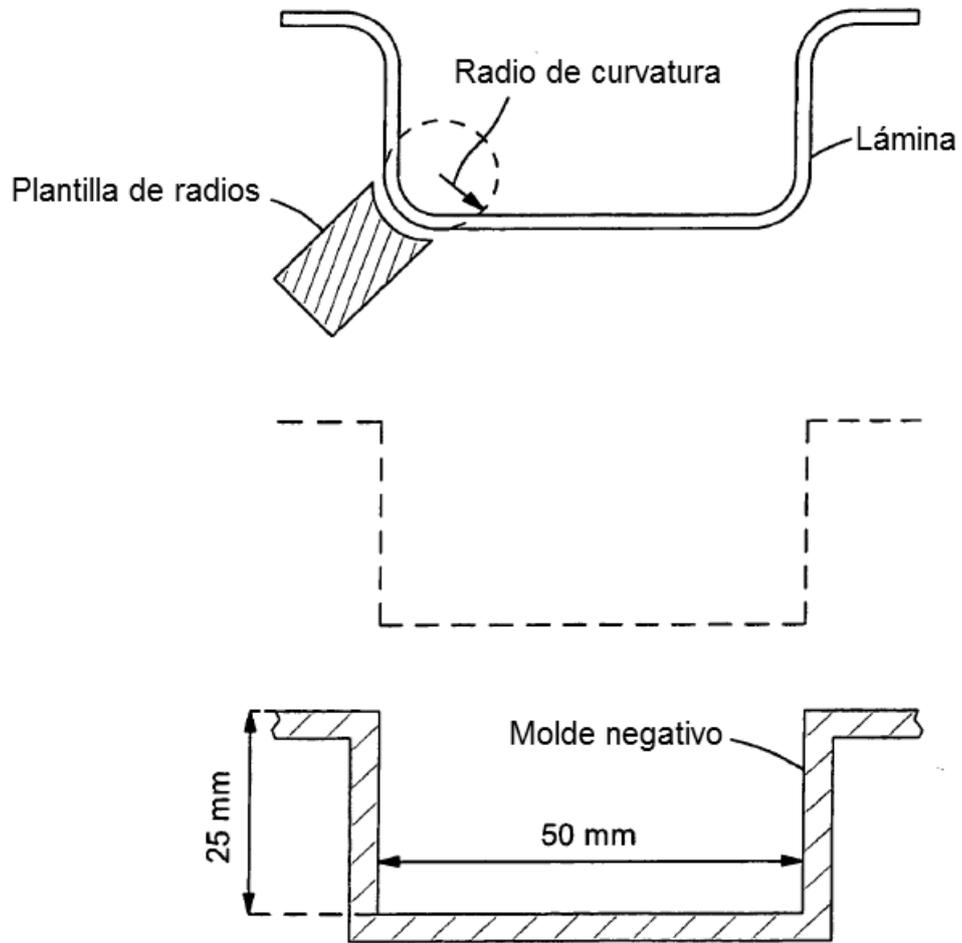


Fig. 4