19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 639 170**

51 Int. Cl.:

C08J 9/12 (2006.01)

C08L 25/04 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

B29C 44/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2001 E 06013433 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 1741744**

54 Título: **Un proceso para producir una lámina de espuma termoconformable usando un agente de soplado físico**

30 Prioridad:

04.02.2000 US 180446 P

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

25.10.2017

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674 , US**

72 Inventor/es:

**WELSH, GARY, C.;
SALMANG, ROLDOLFO, J. y
BALLOT, MICHAEL, M.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 639 170 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

Un proceso para producir una lámina de espuma termoconformable usando un agente de soplado físico

La presente invención se refiere a una lámina de espuma termostática producida utilizando un agente de soplado físico tal como dióxido de carbono, agua y/o nitrógeno.

5 Se han utilizado polímeros estirénicos y olefínicos en aplicaciones de envasado de alimentos tales como láminas termoconformables no espumadas utilizadas en envases para lácteos. Este tipo de lámina termoconformable se ha producido típicamente utilizando una línea de extrusión de láminas convencional, en donde el polímero se extruye a partir de una boquilla de ranura plana en un cilindro de pulido de tres rodillos y se enrolla o se alimenta directamente en un proceso de termoconformado. Sin embargo, las influencias ecológicas están conduciendo a la
10 industria de envasado de alimentos a producir materiales de envasado más ligeros, debido a las tasas basadas en el peso de envasado que se aplican a los procesadores de alimentos envasados.

Una manera de reducir el peso de una lámina termoconformable es incorporar un agente de soplado para producir una lámina de espuma de alta densidad. La lámina de espuma de este tipo se produce típicamente utilizando una línea de extrusión de láminas convencional y un agente de soplado químico. Sin embargo, los
15 agentes de soplado químicos son caros y no proporcionan una espumación consistente o uniforme, dando como resultado variación en la densidad y calibre de la espuma dentro de la lámina de espuma producida.

Por lo tanto, permanece la necesidad de un procedimiento para producir materiales de envasado espumados de alta densidad, particularmente láminas de espuma termoconformable que tienen densidad y calibre consistentes, que se pueden utilizar en aplicaciones que no son de espuma tradicionales tales como recipientes para lácteos. El documento GB842,369 describe un procedimiento para producir un cuerpo termoplástico espumado conformado. El documento GB1,264,852 describe un procedimiento para producir una lámina plana de una resina sintética termoplástica espumada utilizando un orificio de boquilla con abertura.
20

La presente invención es una lámina de espuma termoplástica que se puede obtener poniendo en contacto un polímero aromático u olefínico de monovinilideno fundido con un agente de soplado físico seleccionado entre dióxido de carbono, nitrógeno, agua o una combinación de los mismos, para formar una mezcla de polímero/agente de soplado, espumar la mezcla en una región de menor presión para formar un extruido de espumación, estirar y comprimir el extruido de espumación para formar una lámina de espuma que tiene un espesor uniforme menor que 3 mm, en donde el espesor uniforme difiere del espesor medio de la lámina en menos de 6 por ciento en cualquier punto.
25

30 La presente invención también incluye artículos termoconformados producidos de los mismos.

La presente invención es especialmente adecuada para producir materiales de envasado espumados de alta densidad, particularmente láminas de espuma termoconformables que tienen densidad y calibre consistentes, que se pueden utilizar en aplicaciones de termoconformado que no son de espuma tradicionales tales como envases para lácteos.

35 La Figura 1 es una representación esquemática de una realización de una línea de extrusión de láminas utilizada en el procedimiento de la presente invención. Se alimenta resina y nucleador opcional (II) al extrusor (I) que tiene un cabezal mezclador (III), mezcladores estáticos (IX), bomba de engranajes (VIII) y una boquilla extrusora (X), en donde se inyecta un agente de soplado físico, desde un depósito de almacenamiento (VI) conectado a una bomba de desplazamiento positivo (IV) que tiene un dispositivo de seguridad (V), a través de la válvula de inyección (VII) del extrusor. La lámina de espuma se estira y se comprime en el cilindro de pulido de tres rodillos (XI) y se enrolla para formar un rollo de lámina espumada (XII).
40

Los polímeros termoplásticos útiles en la presente invención incluyen poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, copolímeros olefínicos tales como copolímeros de etileno-octeno: polímeros, copolímeros e interpolímeros que
45 tienen al menos 70 por ciento en peso de monómero aromático vinílico incorporado en la resina final como las unidades de repetición monoméricas. Los monómeros aromáticos vinílicos incluyen, pero sin limitarse a ellos, los descritos en las patentes de EE.UU. nº 4.666.987, 4.572.819 y 4.585.825. Preferiblemente, el monómero tiene la fórmula:

en donde R' es hidrógeno o metilo, Ar es una estructura de anillo aromática que tiene de 1 a 3 anillos aromáticos con o sin sustitución alquilo, halo o haloalquilo, en donde cualquier grupo alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono y haloalquilo se refiere a un grupo alquilo sustituido con halógeno. Preferiblemente, Ar es fenilo o alquilfenilo, en donde alquilfenilo se refiere a un grupo fenilo sustituido con alquilo, siendo fenilo el más preferido.

5 Los monómeros aromáticos vinílicos típicos que se pueden utilizar incluyen: estireno, alfa-metilestireno, todos los isómeros de vinil tolueno, especialmente paraviniltolueno, todos los isómeros de etil estireno, propil estireno, vinil bifenilo, vinil naftaleno, vinil antraceno y mezclas de los mismos. Los monómeros aromáticos vinílicos también se pueden combinar con otros monómeros copolimerizables. Ejemplos de tales monómeros incluyen, pero sin limitarse a ellos, monómeros acrílicos tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, ácido acrílico y acrilato de metilo; maleimida, fenilmaleimida y anhídrido maleico. Además, la

10 polimerización del monómero aromático vinílico se puede llevar a cabo en presencia de un elastómero disuelto previamente para preparar productos que contienen caucho injertado o modificado por impactos, ejemplos de los cuales se describen en las patentes de EE.UU. n° 3.123.655, 3.346.520, 3.639.522, y 4.409.369. Específicamente, el polímero puede ser una resina de poliestireno de alto impacto. Adicionalmente, el

15 procedimiento de la presente invención puede utilizar mezclas o combinaciones de cualquiera de los polímeros mencionados anteriormente.

El agente de soplado que se va a utilizar en el procedimiento de la presente invención incluye cualquier agente de soplado físico seleccionado entre dióxido de carbono (CO₂), nitrógeno (N₂), agua (H₂O) o combinaciones de los mismos. Para los fines de esta memoria descriptiva, tal agente de soplado físico se definirá como sustancialmente

20 100 por ciento agente de soplado físico, en ausencia de un agente de soplado químico, incluso aunque el agente de soplado físico pueda contener pequeñas impurezas o pequeñas cantidades de otros compuestos. Preferiblemente, el agente de soplado es 100 por ciento dióxido de carbono.

El agente de soplado físico puede estar en cualquier forma y preferiblemente es un gas o líquido. Preferiblemente se añade dióxido de carbono a una masa fundida polimérica como un líquido, aunque el uso dióxido de carbono

25 gas también sería aceptable en la práctica de la presente invención. El nitrógeno se añade preferiblemente a una masa fundida polimérica como un gas, mientras que el agua se añade típicamente como un líquido, aunque es aceptable cualquier forma. Típicamente, en casos de combinaciones o mezclas de agentes de soplado, se utilizan sistemas distintos de medida, en donde se encuentran múltiples corrientes antes del punto de inyección del proceso de colada-extrusión. Sin embargo, los agentes de soplado también se pueden mezclar e inyectar

30 previamente utilizando un solo sistema de medida.

También se pueden utilizar aditivos, tales como pigmentos y/o agentes nucleantes en el procedimiento de la presente invención. Generalmente se prefiere la adición de un agente nucleante y se añade preferiblemente en una cantidad de 0,001 a 10 por ciento del polímero total en peso. Más preferiblemente la cantidad de agente nucleante está entre 0,02 y 2 por ciento. El agente nucleante se añade típicamente con el polímero en el extrusor.

35 En una realización, el agente nucleante es talco.

El procedimiento para producir la presente invención también puede utilizar capacidades de coextrusión para producir láminas de espuma multicapas. Estas láminas multicapas pueden comprender una o más capas de núcleo espumadas o capas superficiales espumadas si se desea. En algunas aplicaciones, puede ser deseable también tener una combinación de una o más capas de núcleo o capas superficiales espumadas con capas de

40 núcleo o capas superficiales no espumadas. Por ejemplo, en una realización, una lámina multicapa coextruida comprende una capa de núcleo de poliestireno espumada que tiene capas superficiales exteriores que comprenden un poliestireno de alto impacto no espumado o una mezcla no espumada de una resina de poliestireno con una resina de poliestireno de alto impacto. Los métodos de coextrusión son bien conocidos en la técnica.

La extrusión de láminas es bien conocida en la técnica y se describe en F. Hensen, *Plastics Extrusion Technology*, Hanser Publishers, Nueva York, 1988. Capítulo 7, páginas 203-251 y en *Modern Plastics* mediados de octubre 1989 *Encyclopedia Issue*, Volumen 66, Número 11, páginas 256-257.

45

Un procedimiento de extrusión de láminas utilizado en el procedimiento de la presente invención comprende alimentar y fundir un polímero en un extrusor de láminas, en donde la masa fundida se desplaza hacia un bloque de alimentación opcional y a través de una boquilla extrusora para formar un material extruido (lámina) monocapa o multicapas de espesor uniforme en la salida de la boquilla extrusora. La temperatura de espumación en la boquilla extrusora en el procedimiento de la presente invención depende del polímero que se está espumando y típicamente es mayor que 150°C y está preferiblemente entre 170 y 300°C. La mezcla de polímero/agente de soplado se extruye y se espuma en una zona de menor presión, preferiblemente aire a presión atmosférica. La lámina de espuma extrudida se introduce en un mecanismo para estirar y comprimir el material extruido de espumación de manera que se obtiene un espesor uniforme de la lámina. Un mecanismo de este tipo incluye un cilindro de pulido de tres rodillos giratorio con control de temperatura. En esta realización, el calibre de la lámina se determina mediante la velocidad de extrusión, separación entre los rodillos del cilindro, velocidad de la línea y razón de estiramiento. La separación entre los rodillos es el espacio entre el rodillo superior y el central del cilindro de pulido de tres rodillos, cuando se utiliza una configuración de apilamiento hacia abajo. La razón de estiramiento es la razón de la velocidad de la masa fundida en la salida de la boquilla extrusora a la velocidad del

50

55

60

5 cilindro de pulido de tres rodillos. El calibre de la lámina se monitoriza mediante un instrumento montado sobre un carro que se mueve en perpendicular a la dirección de la lámina, llevando el instrumento de calibrado a través de la lámina. Tales instrumentos de calibrado son bien conocidos en la técnica. La lámina sale de la estación de calibrado y se mueve sobre una serie de cilindros guía hasta la estación de corte opcional y a un enrollador o directamente a un procedimiento de termoconformado.

10 El procedimiento para producir la presente invención se caracteriza además porque el agente de soplado físico se introduce en la masa fundida polimérica en un punto antes de la boquilla extrusora del extrusor de láminas. Preferiblemente, el agente de soplado se inyecta a través de una válvula de una vía situada en la zona de descompresión (puerto de ventilación) del tornillo de extrusión dentro de la línea de extrusión de láminas. Opcionalmente, se puede proporcionar un mezclador estático antes de la boquilla extrusora para mezclar el polímero con el(los) agente(s) de soplado y el agente nucleante, si se utiliza. La espumación tiene lugar en una región de menor presión justo antes de la salida de la boquilla extrusora y continúa una vez que la mezcla de masa fundida polimérica sale de la boquilla extrusora. Típicamente, los procedimientos de extrusión de láminas se utilizan para extruir materiales no espumados o una lámina de espuma de alta densidad soplada químicamente. Se ha descubierto que utilizando un agente de soplado físico y una línea de extrusión de láminas como se ha descrito, se puede obtener una lámina de espuma de alta densidad que tiene uniformidad de calibre y de densidad mejorada.

20 La lámina de espuma producida tendrá típicamente una densidad en el intervalo de 25 a 65 libras por pie cúbico (PCF, en inglés pounds per cubic foot) (400-1050 gramos/litro (g/L)) preferiblemente de 45 a 55 PCF (725-890 (g/L)), y se utiliza 0,04 a 1 por ciento en peso, preferiblemente 0,04 a 0,5 por ciento en peso de agente de soplado físico, basado en el peso de polímero. Se debería observar que cuando se utiliza agua en el procedimiento de la presente invención en cantidades menores que 0,2 por ciento en peso basado en el peso del polímero, el agua actúa como refrigerante y no produce la expansión del polímero. El efecto refrigerante es ventajoso para controlar la velocidad de expansión de la estructura espumada. En cantidades mayores que 0,2 por ciento en peso de agua, se observa una mayor expansión de la estructura espumada. Los tamaños de celda de la lámina espumada en todas las direcciones son menores que 1 milímetro (mm), y preferiblemente menores que 0,5 mm. El espesor de la lámina de espuma es menor que 3 mm y preferiblemente de 0,1 mm a 3 mm.

30 La lámina de espuma producida tiene uniformidad de calibre y de densidad mejorada. El calibre uniforme se puede determinar comparando el espesor de la lámina acabada en cualquier punto con el espesor medio de la lámina acabada. Los dos espesores, cuando se comparan, tendrán una diferencia menor que 6 por ciento. La densidad uniforme se puede determinar comparando la densidad de la lámina acabada en cualquier punto con la densidad media de la lámina. Las dos densidades, cuando se comparan, tendrán una diferencia menor que 4 por ciento. En otras palabras, cualquier calibre medido en la lámina acabada no diferirá en más de 6 por ciento del calibre medio de la lámina y cualquier densidad medida en la lámina acabada no diferirá en más de 4 por ciento de la densidad media de la lámina acabada.

35 Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar la presente invención. Los ejemplos no pretenden limitar el alcance de la presente invención y no se deberían interpretar así. Las cantidades están en porcentajes en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

40 Ejemplo I

45 Se alimenta una resina de poliestireno para fines generales, que tiene un Mw de 320.000 a una línea de coextrusión de láminas que tiene una bomba de pistón de alta presión en el punto del puerto de ventilación, en donde se mide 100 por ciento de CO₂ en el cilindro de extrusión como agente de soplado. El extremo del extrusor está provisto también de mezcladores estáticos para mejorar el mezclado de la mezcla de polímero/agente de soplado. Simultáneamente, se alimenta una mezcla 50/50 de la resina de poliestireno con una resina de poliestireno modificada por impactos en otra línea de extrusión de láminas sin agente de soplado, para producir las capas exteriores sólidas coextruidas. La resina de poliestireno se espuma y se coextruye con la mezcla de poliestireno/HIPS no espumada para formar una lámina que tiene una resina central espumada con dos capas exteriores sólidas adheridas a ambos lados de la capa central de resina. La lámina se estira y se comprime por un cilindro de pulido de tres rodillos. Las condiciones del procedimiento y las propiedades de la lámina se dan a continuación:

ES 2 639 170 T3

Parámetro	Valor
CO ₂ (porcentaje en peso)	0,1
Agente nucleante (talco) (ppm)	1000
Temperatura de espumación en la boquilla extrusora, (°C)	200
Densidad en el centro de la lámina, (g/cc)	0,62
Densidad de la lámina global, (g/cc)	0,83
Calibre de la lámina global, (mm)	1,4
Reducción del peso de la lámina global, (porcentaje)	20
Calibre de la capa superficial individual, (mm)	0,35

REIVINDICACIONES

1. Una lámina de espuma termoplástica que se puede obtener por:
- 5 poner en contacto un polímero aromático u olefínico de monovinilideno fundido con un agente de soplado físico seleccionado entre dióxido de carbono, nitrógeno, agua o una combinación de los mismos, para formar una mezcla de polímero/agente de soplado dentro en una línea de extrusión de láminas; espumar la mezcla en una zona de menor presión para formar un extruido de espumación; y estirar y comprimir el extruido de espumación para formar una lámina de espuma; teniendo la lámina de espuma una densidad de 400 a 1050 g/L y un espesor uniforme menor que 3 mm, en donde el espesor uniforme difiere del espesor medio de la lámina en menos de 6 por ciento en cualquier punto.
- 10 2. La lámina de espuma termoplástica de la reivindicación 1, en donde se utiliza un polímero aromático de monovinilideno fundido.
3. La lámina de espuma termoplástica de la reivindicación 1, en donde el polímero aromático de monovinilideno fundido comprende un polímero aromático vinílico.
4. La lámina de espuma termoplástica de la reivindicación 1, en donde se utiliza un polímero olefínico fundido.
- 15 5. La lámina de espuma termoplástica de la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en donde el polímero olefínico fundido comprende un polietileno, polipropileno, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, un copolímero de etileno-octeno o un copolímero olefínico o interpolímero que tiene al menos 70 por ciento en peso de monómero aromático vinílico incorporado en la resina final como las unidades de repetición monoméricas.
- 20 6. La lámina de espuma termoplástica de la reivindicación 5, en donde el polímero olefínico fundido comprende polipropileno.
7. La lámina de espuma termoplástica de la reivindicación 5, en donde el polímero olefínico fundido comprende polietileno.
- 25 8. La lámina de espuma termoplástica de la reivindicación 1, en donde la densidad de la espuma es de 725 a 890 g/L.
9. La lámina de espuma termoplástica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que tiene más de una capa coextruida.
10. La lámina de espuma termoplástica de la reivindicación 1, en donde la lámina es una lámina de espuma multicapa coextruida que comprende una capa de espuma y al menos una capa superficial de polímero que no es de espuma.
- 30 11. La lámina de espuma multicapa coextruida de la reivindicación 10, en donde la capa de espuma comprende poliestireno espumado y la capa superficial de polímero que no es de espuma comprende una mezcla de una resina de poliestireno con una resina de poliestireno de alto impacto.
- 35 12. Un artículo termoconformado producido a partir de la lámina de espuma de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11.

FIGURA I