(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 659 998**

(51) Int. Cl.:

B32B 27/00 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)
F25D 23/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.08.2009** **PCT/US2009/054243**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **11.03.2010** **WO10027655**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2009** **E 09791639 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018** **EP 2318208**

(54) Título: **Materiales laminados termoplásticos multicapa y elementos termoformados y preparados a partir de ello**

(30) Prioridad:

25.08.2008 US 91572 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2018

(73) Titular/es:

TRINSEO EUROPE GMBH (100.0%)
Zugerstrasse 231
8810 Horgen, CH

(72) Inventor/es:

MEGALLY, ALEXANDRA y
VOSSEN, ROELAND

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 659 998 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

Materiales laminados termoplásticos multicapa y elementos termoformados y preparados a partir de ellos

La presente invención se refiere a materiales laminados termoplásticos multicapa adecuados para termoformar aplicaciones que incluyen la termoformación de revestimientos de refrigeradores. La presente invención también se refiere a elementos fabricados a partir de materiales laminados multicapa que incluyen revestimientos de refrigeradores y al proceso de fabricación de elementos, lo que incluye revestimientos de refrigeradores termoformados, a partir de dichos materiales laminados multicapa.

Los materiales laminados termoplásticos, dependiendo de la opción de resina con base termoplástica, se usan en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen la termoformación en partes para bienes de consumo duraderos como los revestimientos de refrigeradores, los cerramientos de bañeras y las unidades de ducha, diversas unidades tipo asiento y banco, carrocería para varios tipos de vehículos, paneles de señales de tráfico, etc. Los materiales laminados termoplásticos extruidos algo más delgados pueden también emplearse para termoformarse en envases para una amplia variedad de elementos como alimentos, bebidas, productos de limpieza y lavandería, cosmética y medicamentos o también usarse cuando son extruidos en perfiles continuos.

Con los actuales intereses medioambientales y económicos en mejorar la rentabilidad y eficiencia de los productos y los procesos para su fabricación, existe una acción continuada para proporcionar y obtener materiales laminados que faciliten la reducción de las cantidades de materiales de partida y energía necesarias en su producción y en su uso posterior para producir elementos termoformados. Las láminas termoplásticas que tienen una capa termoplástica espumada y al menos una capa termoplástica sólida o no espumada también son conocidas y denominadas como estructuras AB (tejido sólido único y capas espumadas) y estructuras ABA (capa espumada entre dos capas de tejido sólido).

La patente de EE.UU. 6.544.450 instruye sobre un proceso para producir una lámina de espuma termoplástica que comprende poner en contacto un polímero fundido con un agente espumante, espumando la mezcla en una zona de presión más baja dentro de una línea de extrusión, y extrayendo y comprimiendo el extrudado para formar una capa de espuma termoplástica que tenga un grosor uniforme. Se muestran los materiales de la lámina con una capa espumada colocada entre dos capas superficiales sin espumar (estructura ABA).

La patente de EE.UU. 6.589.646 instruye sobre una lámina con capas compuestas o película con las estructuras AB que tienen al menos una capa A de sustrato sólido más grueso y con un grosor de 0,1 a 50 mm y al menos una capa B funcional espumada más delgada y con un grosor de 0,04 a 2 mm. Estas están orientadas particularmente a su uso en la producción de molduras térmicamente aisladas como son los revestimientos de refrigeradores donde el aislamiento de espuma de poliuretano es aplicado a la superficie espumada.

El documento GB 1.595.128 describe una tubería que es más ligera en peso y fabricada en material termoplástico que tiene una capa de espuma central entre dos capas sólidas externas (estructura ABA). El tubo es producido por coextrusión y el material para la capa central comprende un agente espumante.

El documento GB 1.411.132 describe molduras hechas a partir de un núcleo de espuma de celdas cerradas que cuenta con un tejido suave y brillante. Las molduras son producidas mediante la extrusión de un termoplástico que comprende un relleno y un agente espumante. La superficie del troquel de extrusión aquí se mantiene a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición del agente espumante.

La patente de EE.UU. 5.364.696 instruye sobre el uso de la capa de poliestireno espumado para termoformarse en elementos profundamente extraídos que opcionalmente poseen un tejido integral de alta densidad.

El documento EP-A 0084360 describe una envoltura de retractilado hecha a partir de una capa de poliestireno espumado y no espumado. Para alcanzar una absorción suficiente del impacto, el grosor de la capa espumada es de 0,1 a 1 mm. El grosor de la capa no espumada es de 2 a 160 mm. Sirve para impresiones y puede usarse como capa protectora en botellas de cristal.

La patente de EE.UU. 4.069.934 describe otra película retráctil hecha a partir de una capa de espuma de celdas cerradas internas hecha a partir de copolímero de etilvinilacetato y poliestireno y a partir de una capa externa no espumada hecha de polietileno.

Sin embargo, se ha constatado que aunque estas enseñanzas proporcionan algún beneficio en materiales laminados moldeables, que incluye una reducción en el peso, existe una acción continuada para obtener materiales

laminados termoplásticos que faciliten la reducción de las cantidades de tanto los materiales de partida como la energía necesaria en la producción de elementos termoformados. También se constatado específicamente en la producción de partes profundamente termoformadas y grandes, como los revestimientos del refrigerador, que estas enseñanzas no proporcionan el suficiente equilibrio de propiedades necesarias para los productos de revestimiento y el proceso de producción del revestimiento donde las espumas de poliuretano se aplican en la superficie de los materiales laminados termoformados. El principal problema en esta situación subyace en obtener el rendimiento necesario, principalmente en la rigidez del módulo, mientras se obtiene una reducción en los materiales de partida necesitados. Alternativamente, sería deseable obtener un mejor rendimiento en un producto mediante el empleo de, por lo demás, niveles similares de materiales de partida. Otros problemas también incluyen la mejora o mantenimiento de la resistencia a agrietamiento por carga ambiental con materiales laminados que poseen un uso de material de partida de resina termoplástica reducido.

Por ello, de acuerdo a la presente invención, la solución para uno o más de estos problemas y otros muchos consiste en proporcionar una lámina multicapa que tiene dos capas superficiales y opcionalmente una o más capas interiores, dicha lámina multicapa comprende un capa superficial de polímero termoplástico no espumado (A), una capa de polímero termoplástico espumado (B) y opcionalmente una capa superficial de polímero termoplástico no espumado (C) y tiene un grosor de lámina total de al menos 0,75 a 20 milímetros («mm») y una relación de grosor espuma-sólido de más de 1 y donde: (a) la capa superficial de polímero termoplástico no espumado (A) tiene un grosor en el intervalo de 0,75 a 6 milímetros («mm») y (b) la capa de polímero termoplástico espumado (B) tiene una reducción de densidad total de al menos el cinco (5) por ciento y, en ausencia de la capa superficial opcional (C), constituye una capa superficial. En una realización la relación espuma-sólido es al menos de 1,86, preferentemente al menos 2,33

En otra realización la lámina multicapa de acuerdo con la invención tiene una reducción de densidad de al menos diez (10) por ciento, preferentemente al menos veinte (20) por ciento.

En otra realización alternativa, en la capa laminada multicapa B comprende una resina de polímero aromático de monovinilideno espumado seleccionado de los grupos de mezclas HIPS, GPPS, ABS de dos o más de estos, y mezclas de uno o más de estos con uno o más polímeros adicionales. La presente invención también incluye realizaciones donde las capas A y B son coextruidas, la capa A es una película laminada sobre la capa B, o la capa A está recubierta por extrusión sobre la capa B. En otra realización alternativa, la capa B es espumada mediante un agente espumante físico o un agente espumante químico o una combinación de agente espumante físico y agente nucleante de agente espumante químico. En otras realizaciones, la presente invención incluye un elemento termoformado preparado a partir de una lámina multicapa como se describió anteriormente o de acuerdo con los procesos descritos más adelante.

Una realización del proceso de la presente invención es un proceso de termoformación que comprende: calentar una lámina multicapa como se describe en esta invención hasta un estado termoformable, plastificado por calor y ablandado por calor; aplicar gas, presión física y/o de vacío a la lámina termoformable plastificada por calor y ablandada por calor y estirar la lámina hasta casi el tamaño final de la parte; someter la lámina a presión o vacío hasta lograr la forma de molde; y separar la parte termoformada del molde. Otra realización del proceso de la presente invención constituye un proceso para preparar una parte moldeada térmicamente aislante que comprende: proporcionar una capa de espuma térmicamente aislante al lateral de la capa superficial de espuma de una parte termoformada producida como se describe en la presente invención, donde preferentemente la capa de espuma térmicamente aislante es una espuma de poliuretano, más preferentemente se proporciona en una cavidad o espacio que ha sido formado entre la capa superficial de espuma de la parte termoformada y una estructura de cerramiento o carcasa exterior que con la máxima preferencia es una puerta o cámara de un refrigerador. Otra realización es una parte moldeada térmicamente aislante y preparada de acuerdo con uno o más de los procesos descritos anteriormente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una vista tridimensional de un revestimiento termoformado para la sección de la cámara de un refrigerador.
La Figura 2 es una vista esquemática de un revestimiento termoformado para la sección de la cámara de un refrigerador.
La Figura 3 es una vista transversal de un revestimiento espumado y termoformado localizado en la cámara de un refrigerador.

Los rangos numéricos en esta descripción incluyen todos los valores de (e incluyendo) los valores inferiores y los superiores, en incrementos de una unidad, siempre que exista una separación de al menos dos unidades entre

cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si una propiedad composicional, física u otra, como, pudiera ser, reducción de densidad y grosor, etc, es mayor de 10, se pretende que todos los valores individuales, como 10, 11, 12, etc; y los subrangos, como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200, etc, sean expresamente enumerados. Para los rangos que contienen valores que son menos que uno o que contienen números fraccionarios mayores que uno (p. ej., 1,1, 1,5, etc.), se considera que la unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 ó 0,1, de forma apropiada. Para rangos que contienen números de dígito único menor a diez (p.ej.: de 1 a 5), una unidad se considerará normalmente que es 0,1. Estos son solo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerado, tienen que considerarse como expresamente indicadas en esta invención. Los rangos numéricos se proporcionan en esta invención para, entre otros aspectos, reducción de densidad y grosor.

Las láminas multicapa de acuerdo con la presente invención son generalmente bien adaptadas a las aplicaciones de termoformación y, para el uso en esa aplicación, tendrán unas capas superficiales y grosor específicos ya que pueden necesitarse para la aplicación termoformante particular. En general, los materiales laminados termoformables tendrán un grosor total de al menos 0,75, preferentemente al menos 1, más preferentemente al menos 1,25, más preferentemente al menos 1,5, más preferentemente al menos 1,75 y con la máxima preferencia al menos 2 milímetros, dependiendo de la profundidad hasta la cual la lámina necesita ser extraída durante el proceso de termoformación y el grosor necesario en la parte o elemento final termoformado. Dependiendo también de las capacidades del proceso y las necesidades de termoformación para la profundidad de la extracción y el grosor final de la parte, estos materiales laminados tendrán un grosor de hasta 20 milímetros, preferentemente hasta 14 mm, preferentemente hasta 12, más preferentemente hasta 10, más preferentemente hasta 8 y con la máxima preferencia hasta 5 mm.

Como es sabido en la práctica de termoformación, durante la etapa de termoformación el grosor inicial de la lámina será generalmente reducido en proporción hasta la profundidad de extracción de la etapa de termoformación. Las láminas termoformables de acuerdo con la presente invención pueden usarse con relaciones de extracción de termoformación normales, muchas de las cuales están en el rango de entre 1 a 5 y generalmente 2,5. El grosor inicial de la lámina está normalmente determinado por la necesidad de proporcionar un grosor mínimo (p.ej.: de 0,5 a 1 mm) en la zona más delgada y/o en los puntos importantes de la parte termoformada. En las zonas inferiores extraídas para las partes termoformadas, el grosor mínimo (grosor en la zona más delgada) es al menos 0,25, preferentemente al menos 0,5 mm, y el grosor medio de la parte final termoformada estará en el rango de entre 0,5 a 2 milímetros, preferentemente sobre 1 mm. Las estructuras laminadas de acuerdo con la presente invención suelen extraerse particularmente bien desde abajo, normalmente manteniendo el mejor grosor en las zonas delgadas y/o importantes de la parte termoformada. Esto permite tanto un grosor reducido en la lámina inicial, como, si se comienza a partir del grosor de una lámina dado, mejoras en la parte final en comparación con las estructuras laminadas termoformables de la técnica anterior, en base a cada caso para una mejor retención del grosor en la(s) zona(s) delgadas y/o importante(s).

Las capas espumadas o sin espumar necesarias en los materiales laminados de acuerdo con la presente invención pueden seleccionarse de una amplia gama de polímeros termoplásticos dependiendo de los requisitos de su aplicación. La gama de polímeros termoplásticos incluye polímeros aromáticos de monovinilideno (también denominados polímeros estirénicos, que incluyen GPPS, HIPS, ABS y SAN), una amplia gama de poliolefinas (que incluyen PE, PP, LDPE, LLDPE, HDPE), polímeros de acrialto y metacrilato como el polimetilmetacrilato (PMMA), el policarbonato (PC), el clorudo de polivinilo (PVC), el tereftalato de polietileno (PET) y las mezclas de dos o más polímeros termoplásticos de estos tipos.

Los polímeros aromáticos de monovinilideno constituyen un polímero termoplástico preferido para uso en materiales laminados de acuerdo con la presente invención e incluyen homopolímeros y copolímeros que tienen al menos un porcentaje del 50% en peso, preferentemente al menos un porcentaje del 70% en peso, y más preferentemente al menos un porcentaje del 75% en peso y con la máxima preferencia al menos un porcentaje del 90% en peso de al menos un monómero aromático de monovinilideno incorporado dentro de la resina final como unidades de repetición monoméricas. Preferentemente, el monómero aromático de monovinilideno tiene la fórmula:

$$\begin{array}{c} R' \\ | \\ Ar\text{-}C{=}CH_2 \end{array}$$

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

alquilfenilo se refiere a un grupo fenilo sustituido por alquilo, con el fenilo siendo el máximo preferido. Los monómeros aromáticos de monovinilideno habituales que pueden usarse incluyen: estireno, alfa-metilestireno, todos los isómeros de vinil tolueno, especialmente el paraviniltolueno, todos los isómeros de etil estireno, propil estireno, vinil bifenilo, vinil naftaleno, vinil antraceno y similares, y las mezclas de los mismos. Las mezclas de dos o más monómeros aromáticos de monovinilideno pueden emplearse para preparar aquí el monovinilideno que afectan al polímero ya que puede haber mezclas de uno o más monómeros aromáticos de monovinilideno con uno o más de otros monómeros copolimerizables. Algunos ejemplos de tales monómeros copolimerizables incluyen, aunque no exclusivamente, monómeros acrílicos como son el acrilonitrilo, metacrilonitrilo, el ácido metacrílico, el metil metacrilato, al ácido acrílico, y el metil acrilato; maleimida, la fenilmaleimida, y el anhídrido maleico.

Además, el polímero aromático de monovilideno puede también comprender un polímero o elastómero gomoso para proporcionar una dureza mejorada y/o una resistencia al impacto, estos tipos de polímeros aromáticos de monovinilideno son denominados como de alto impacto o modificados con caucho. El polímero gomoso puede incorporarse mediante un mezclado físico o por polimerización del monómero aromático de monovinilideno en presencia de polímero gomoso predisuelto para preparar productos que contengan caucho injertado, o sean modificados de impacto. Específicamente, el polímero puede ser una resina de poliestireno de alto impacto. Adicionalmente, el proceso de la presente invención puede utilizar mezclas o combinaciones de cualquiera de los polímeros mencionados anteriormente. Algunos ejemplos de polímeros aromáticos de monovinilideno son poliestireno de propósito general (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS), copolímeros de estireno, como el poli (estireno acrilonitrilo) (SAN) y su versión modificada de goma de butadieno denominada como ABS.

Las poliolefinas también son un polímero termoplástico preferido e incluyen los homopolimeros y copolímeros de varios monómeros de alfa-olefina como etileno, propileno, 1-buteno, isobutileno, penteno-1, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 3,4-dimetilo-1-buteno, 1-hepteno, octeno y 3-metil-1- hexano, etc., que incluyen sus copolímeros con uno o más monómeros copolimerizables adicionales que incluyen otras alfa olefinas y varios monómeros copolimerizables conocidos que incluyen acetato de vinilo, metilacrilato, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, ácido acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, y anhídrido maleico. Las poliolefinas incluyen polietileno, polipropileno, polietileno de baja densidad lineal, polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, copolímeros olefínicos como copolímeros de etileno-octeno y similares. En una poliolefina preferida, un monómero de olefina preferido es etileno o propileno y la más preferida poliolefina es polipropileno.

El material laminado multicapa de acuerdo con la presente invención tiene una capa superficial de polímero termoplástico sin espumar A que es generalmente seleccionada para proporcionar el lado estético o de apariencia de la lámina o parte/elemento preparado a partir de la misma. Esta capa es generalmente preparada para ser relativamente delgada y a partir de un material que puede necesitarse para cualquier aspecto de apariencia o rendimiento específicos en la aplicación final. Por ejemplo, dicho material puede seleccionarse de entre la gama de polímeros termoplásticos descritos anteriormente y combinarse con cualquier componente/aditivo incorporado para originar las combinaciones de brillo, color, impresión y pintabilidad, resistencia ante inclemencias meteorológicas, resistencia a rayos UV, rigidez, etc.

La capa superficial de polímero termoplástico sin espumar se provee generalmente sobre el material laminado multicapa como una capa relativamente delgada, pero es diferente y más gruesa que tanto una capa de tejido que estará normalmente formada inherentemente cuando simplemente se prepare un material de lámina espumada, como las capas de película (en el orden de 50 a 100 µm) que, a veces, se proveen sobre material laminado de espuma. El grosor de la capa superficial de polímero termoplástico sin espumar A en estos materiales laminados se reduce normalmente tanto como es posible para lograr el máximo ahorro en material de partida y en la energía del proceso de termoformación, con los grosores de la capa preferentemente y en general siendo menores de 6 mm, preferentemente menores de 5 mm, más preferentemente menores de 3 mm, y con la máxima preferencia menores de 2 mm. Debe señalarse también que los materiales laminados multicapa reivindicados de acuerdo con la presente invención pueden comprender una capa superficial de polímero termoplástico sin espumar y ubicada en el interior y/o la capa superficial podría comprender una o más subcapas adicionales y/o una capa superficial de película delgada, dependiendo de la tecnología de laminado y coextrusión que pudiera ser empleada opcionalmente para fabricar las estructuras de material laminado de acuerdo con la presente invención. En una realización preferida, el grosor total de la(s) capa(s) de polímero termoplástico sin espumar en la lámina multicapa, que incluye la capa superficial sin espumar y cualquiera de las otras capas sin espumar, dondequiera que se ubiquen, es menor que el grosor total de la(s) capa(s) de polímero termoplástico espumado. Preferentemente, sin embargo, para ahorrar en costes del producto y en aras de una simplicidad y efectividad óptimas en el proceso, la capa superficial de polímero termoplástico sin espumar es una capa única de polímero termoplástico con una capa de revestimiento superficial opcional y/o una subcapa adhesiva, con la máxima preferencia, una capa única superficial de polímero termoplástico.

En relación con la preparación de la capa de polímero termoplástico espumado, son conocidas y se pueden emplear una amplia gama de tecnologías. La capa espumada de la lámina multicapa de la presente invención puede producirse mediante espumado en vacío, por agitación física de la mezcla de la composición de resina termoplástica fundida o gracias a la incorporación de un agente espumante en la composición del polímero. En una realización preferida se incorpora un agente espumante en la composición de polímero termoplástico para proporcionar una composición de polímero intermedio espumable.

Los agentes espumantes físicos son generalmente gases comprimidos o líquidos con puntos de ebullición bajos. Los agentes espumantes químicos son generalmente compuestos químicos sólidos que se descomponen y generan gas, como el nitrógeno, el amoniaco o el dióxido de carbono. El intermediario espumable es entonces dejado expandir (es decir, «espumarse») mediante activación con calor del agente espumante químico generador de gas y/o mediante la expansión del agente espumante físico gaseoso con bajo punto de ebullición tras la extrusión del intermediario espumable en una zona de menor presión. El/los agente(s) espumante(s) que pueden usarse incluye(n) los conocidos agentes espumantes físicos, los agentes espumantes químicos o una combinación de los mismos.

Los agentes espumantes físicos adecuados incluyen, aunque no exclusivamente, dióxido de carbono (CO2), nitrógeno (N2), agua (H2O), hidrocarburos alifáticos, como el propano, butano, isobutano, pentano, neopentano, isopentano y hexano, hidrocarburos alicíclicos como el ciclobutano, ciclopentano y el ciclohexano, e hidrocarburos halogenados, como el clorudo de metilo, clorudo de metileno, diclorofluorometano, triclorofluorometano y diclorodifluorometano. Un agente espumante físico preferido comprende dióxido de carbono. El dióxido de carbono es preferentemente usado en la práctica de la presente invención como un líquido, aunque también sería aceptable el uso del gas de dióxido de carbono. El nitrógeno es preferentemente usado como un gas, mientras que el agua es normalmente usada como un líquido, aunque cualquier forma es aceptable.

Los agentes espumantes químicos incluyen bicarbonato de sodio, carbonato de amoniaco e hidrogencarbonato de amoniaco, ácido cítrico o citratos, como el citrato de sodio, glutamato de sodio, anhídrido ftálico, ácido benzoico, benzoatos, como el benzoato de aluminio, azo de carbonamida, azoisobutironitrilo y dinitropentametileno. Un agente espumante químico preferido comprende mezclas de bicarbonato de sodio y ácido cítrico, que incluye CBA de marca Foamazol 72 que es un concentrado que contiene una mezcla de ácido cítrico y bicarbonato de sodio en forma de *pellet* disponible en el mercado gracias a Bergen International.

El agente espumante es generalmente empleado en cantidades debido a que puede ser necesario proporcionar la cantidad deseada de reducción de densidad en la capa de espuma. El término «reducción de densidad» y el porcentaje de reducción de densidad significan el porcentaje en el que la densidad es reducida en la capa de espuma y/o la estructura laminada mediante el uso de un agente espumante físico y/o químico. Por ejemplo, a partir de la densidad del polímero inicial (lámina sólida) de 1 g/cm3, la reducción de densidad para 0.9 g/cm3 es una reducción de densidad del 10 %, para 0.85 g/cm3 es una reducción de densidad del 15 %. Para tener una combinación de rentabilidad y rendimiento de la lámina, la capa de polímero termoplástico espumado, deseablemente tiene una reducción de densidad de al menos el 5 por ciento («%») en base a la densidad del polímero termoplástico inicial, preferentemente al menos un 10%, y con la máxima preferencia al menos un 15 %. Para mantener la termoformabilidad y las propiedades de rendimiento de la lámina, la capa de polímero termoplástico espumado, deseablemente tiene una reducción de densidad de no más del 40 por ciento («%») en base a la densidad del polímero termoplástico inicial, preferentemente hasta un 35 %, más preferentemente hasta un 30 % y con la máxima preferencia hasta un 25 %. Preferentemente estos rangos y niveles de reducción de densidad son proporcionados en la estructura laminada multicapa final.

La cantidad por peso de agente espumante químico activo incorporado en la composición espumable para proporcionar un nivel de reducción de densidad deseado depende de la efectividad y eficiencia del agente espumante particular, aunque generalmente se añade en cantidades de al menos 0,016, preferentemente al menos 0,02 y más preferentemente al menos 0,16 de porcentaje de peso basado en el peso total del ingrediente activo del agente espumante químico, y hasta cantidades de 0,8, preferentemente 0,4 y más preferentemente 0,36 de porcentaje de peso basado en el peso total del ingrediente activo del agente espumante químico y la composición del polímero espumable.

En relación con el uso de líquido generador de gas u otro agente espumante físico en un proceso de extrusión de espuma, la cantidad añadida del agente espumante físico incorporado en la composición espumable depende del nivel deseado de reducción de densidad y de la efectividad y eficiencia del agente espumante particular, aunque se ha constatado que es adecuado emplear cantidades de al menos 0,0001, preferentemente al menos 0,001 y más preferentemente al menos 0,01 y más preferentemente al menos 0,063 de porcentaje de peso basado en el peso total del agente espumante físico, y hasta cantidades de 0,7 de porcentaje de peso, preferentemente hasta 0,3, más

preferentemente hasta 0,2 y con la máxima preferencia hasta 0,128 de porcentaje de peso basado en el peso total del agente espumante físico.

La composición del polímero termoplástico espumable puede comprender opcionalmente un agente nucleante para controlar el tamaño de las celdas de espuma. Los agentes nucleantes preferidos incluyen sustancias inorgánicas finamente divididas, como el sulfato de bario, el carbonato de bario, sulfato de calcio, carbonato de calcio, sulfato de plomo, sílice, dióxido de silicio, silicatos, como el silicato de calcio, talco, dióxido de aluminio en arcilla, silicatos de aluminio, sulfuros, dióxido de titanio, óxido de magnesio, carbonato de magnesio, arcilla, carbón, polvo de metal, óxido de cinc, amianto, fibras de vidrio, estearato de bario, y tierra infusoria. Los tamaños de partícula de los agentes nucleantes de sustancia inorgánica dividida finamente son generalmente de 0,005 a 10 micrómetros ("µm" o "micrón"), preferentemente de 0,01 a 1 micrón. Un ingrediente opcional de agente nucleante inorgánico dividido finamente puede ser empleado en cantidades de al menos 0,001 partes por peso por cien partes de peso de resina de polímero, preferentemente al menos 0,02 partes por peso por cien partes de peso de una resina de polímero. En general, el agente nucleante opcional debe usarse en cantidades menores a 10 partes por peso por cien partes de peso de resina de polímero, preferentemente menores de 2 partes por peso por cien partes de peso de resina de polímero.

También se ha constatado que las cantidades pequeñas de agente espumante químico, insuficientes para generar una reducción de densidad significativa, pueden, no obstante, proporcionar nucleación en el polímero termoplástico físicamente inyectado. Estos agentes nucleantes opcionales, en base a su efectividad e ingrediente activo, pueden emplearse en cantidades de al menos 0,0004 partes por peso por cien partes de peso de resina de polímero, preferentemente al menos 0,008, más preferentemente al menos 0,04, y más preferentemente al menos 0,08 partes por peso por cien partes de peso de una resina de polímero. En general, estos agentes nucleantes opcionales deben usarse en cantidades menores a 0,2 partes por peso por cien partes de peso de resina de polímero, preferentemente menores de 0,15, más preferentemente menores de 0,14, y más preferentemente menores de 0,12 partes por peso por cien partes de peso de resina de polímero.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, la capa de polímero termoplástico sin espumar puede prepararse a partir del mismo o diferente polímero seleccionado de entre los indicados antes. Preferentemente, las capas de las estructuras laminadas de acuerdo con la presente invención son preparadas a partir del mismo polímero o mismo tipo de polímero para proporcionar una adhesión y compatibilidad de la capa óptimas y maximizar, así, la posibilidad de reciclar los pedazos sobrantes de los productos finales. Preferentemente, para aplicaciones de revestimientos del refrigerador, ambas capas son polímeros aromáticos de monovinilideno termoplástico, con preferentemente la capa espumada seleccionada de entre aquellos conocidos por proporcionar mejor resistencia al agrietamiento por carga ambiental.

Puede haber también situaciones donde la lámina multicapa comprenda dos o más capas termoplásticas espumadas. El espumado podría optimizarse con el objetivo de una reducción de densidad rentable y/o máxima en una capa de espuma interna y, además, una capa termoplástica espumada diferente podría usarse como una capa superficial para obtener propiedades superficiales optimizadas en términos de fomentar la adhesión al poliuretano u otro componente de espuma aislante. Por lo tanto, ya que con la(s) capa(s) sin espumar, la lámina multicapa de acuerdo con la presente invención puede comprender una o más capas opcionales además de o como parte de la capa superficial termoplástica espumada. Tal y como se usa en la presente invención, el grosor total de la capa de polímero termoplástico «espumado» en la lámina multicapa incluye todas las capas espumadas, dondequiera que se ubiquen. Preferentemente, sin embargo, para ahorrar en costes del producto y en aras de una simplicidad y efectividad óptimas, la lámina multicapa comprende solo la(s) capa(s) superficiales sin espumar y una capa única de polímero termoplástico espumado como la capa de polímero termoplástico espumado con una subcapa opcional adhesiva sin espumar y, con la máxima preferencia, solamente la capa única superficial de polímero termoplástico espumado.

Las estructuras laminadas multicapa de acuerdo con la presente invención también pueden comprender una capa opcional superficial sin espumar (C) que podría prepararse a partir de cualquiera de los polímeros termoplásticos, mencionados anteriormente, aunque sería preferentemente como la misma o similar a la capa superficial sin espumar (A). En caso de usarse, esta capa proporcionaría una capa de tejido o recubrimiento para la capa espumada (B) y también a lo que hace referencia como una estructura ABA. En caso de usarse, la capa opcional superficial sin espumar (C) tendría un grosor menor que el de la capa superficial sin espumar (A), generalmente en el orden de al menos 0,03 milímetros, preferentemente al menos 0,05 mm, y más preferentemente al menos 0,07 mm y menos de 1 mm, más preferentemente menos de 0,7 mm y con la máxima preferencia menos de 0,5 mm. Debe señalarse que para la aplicación de más capas de espuma aislantes en las láminas multicapa de acuerdo con la presente invención para producir elementos térmicamente aislantes, los tratamientos superficiales de la capa opcional superficial sin espumar (C) pueden ser necesarios con objeto de obtener una adhesión suficiente y una

cobertura superficial para la espuma aislante. En otra realización de la presente invención la capa espumada (B) proporciona la segunda capa superficial de la lámina multicapa y no es empleada la capa opcional superficial sin espumar (C).

En una realización preferida de la presente invención, con el objetivo de obtener el material de partida deseable y el ahorro en la energía del proceso de formación termal, la capa espumada o las capas de las láminas multicapa de acuerdo con la presente invención tienen un grosor total que es más grueso que la(s) capa(s) de polímero termoplástico sólido o sin espumar. La conexión entre el grosor de la capa sin espumar y la de espuma es denominada como una «relación de grosor espuma-sólido» y cuando el grosor total de la capa de espuma es mayor que el grosor total de la capa sólida, esto es denominado como una «relación de grosor espuma-sólido» de mayor que 1. Preferentemente, el grosor relativo de la(s) capa(s) de polímero espumado es mayor que el 50 %, más preferentemente mayor que el 55 %, más preferentemente mayor del 60 %, más preferentemente mayor que el 65 %, y con la máxima preferencia mayor que el 70 % del grosor del material laminado multicapa. Estos grosores relativos se corresponden con las «relaciones de grosor espuma-sólido» preferidas siendo preferentemente mayores que 1, más preferentemente mayores que 1,22, más preferentemente mayores que 1,50, más preferentemente mayores a aproximadamente 1,86, y con la máxima preferencia mayores que 2,33 respectivamente.

Siempre que se obtengan las capas y los grosores de capa relativos anteriormente descritos, existen varios procedimientos y procesos conocidos que pueden usarse para preparar o aplicar capas a la lámina multicapa, que incluyen coextrusión, recubrimiento de extrusión, y/o laminado de película. Todo lo explicado sobre estos procesos y su uso para proporcionar materiales laminados con capas son generalmente bien conocidos por el profesional en el campo de la producción y uso de materiales laminados de polímero termoplástico y, utilizando las enseñanzas de los grosores relativos de capa proporcionadas en la presente aplicación, podrían usarse diligentemente para preparar materiales laminados multicapa de acuerdo con la presente invención. Generalmente véase enThe Definitive Processing Guide and Handbook, by Giles, Harold F. Jr., Wagner, John R. Jr. and Mount, Eldridge; publicado en 2005 por William Andrew Publishing/Plastics Design Libraryque posee apartados relevantes que son incorporados en la presente invención como referencia: Parte VI: Co extrusión en página 391; Parte VII Sheet and cast film en página 435; y Parte VII: Extrusion coating and lamination, en página 465.

Por ejemplo, también se describe un proceso de coextrusión en lapatente de EE. UU. 6.544.450la cual puede adaptarse para proporcionar una combinación de capas superficiales sin espumar y espumadas de acuerdo con la presente invención. En la patente de EE.UU.6.589.646se muestra un proceso de laminado de película para aportar una película espumada sobre una capa de polímero termoplástico sin espumar.

En realizaciones preferidas de la presente invención, una lámina multicapa de acuerdo con la presente invención es usada para proporcionar un proceso de termoformación mejorado, además de elementos termoformados mejorados. La termoformación es generalmente una bien conocida tecnología para proporcionar partes o elementos modelados a partir de un material laminado termoplástico y termoformable. Las partes o elementos termoformados son particularmente adecuados para producir moldeos térmicamente aislantes, como envases/cajas para envíos, acumuladores de calor, equipamiento de refrigeración o congelación, o sus componentes, en particular puertas de refrigeradores mediante la también aplicación de una capa adicional de espuma aislante como es una de espuma de poliuretano.

Los procesos de termoformación son conocidos en la técnica y pueden llevarse a cabo de formas diferentes, tal y como enseña, por ejemplo:"Technology of Thermoforming"; Throne, James; Hanser Publishers; 1996; páginas 16-29. En un proceso de termoformación «positiva» se aplica presión de aire o gas en la lámina ablandada, la lámina es entonces estirada y alargada como una burbuja y un molde macho es introducido en la «burbuja» desde el interior. Entonces se aplica vacío para extraer y conformar más la parte en la superficie del molde macho. En este proceso de termoformación, el estiramiento/orientación biaxial se realiza primariamente en una etapa, cuando hay presión de aire o gas aplicada en la lámina ablandada. Después la etapa de moldeo se completa con el vacío y el molde macho para congelar la orientación dentro de la lámina para un buen equilibrio de las propiedades de apariencia y de tipo físico.

En un proceso de termoformación «negativa» se aplica un vacío o tapón físico a la lámina ablandada por calor y se estira y extrae la lámina hasta casi su tamaño de parte final. Entonces, la presión de aire positiva desde el interior o con más vacío externo desde el exterior extrae y conforma la lámina hacia un molde hembra y externo; la orientación es congelada dentro del polímero y la lámina se forma dentro del elemento.

En los tipos de procesos de termoformación empleados habitualmente con revestimientos de refrigeradores, las láminas termoformables extruidas son formadas con un equipamiento de termoformación en cadena continua o rotatoria donde las láminas primero se transportan a las diferentes secciones de calentamiento (precalentamiento

por contacto de calor seguido de calentamiento por IR) antes de pasar a la sección de formación «positiva». Como es sabido generalmente por aquellos expertos en la materia, durante este precalentamiento/calentamiento, las láminas se calientan hasta una temperatura de plastificación por calor, ablandamiento por calor y termoformable que depende del tipo de polímero. Generalmente, para polímeros amorfos, la temperatura es aproximadamente de 20 a 60º C sobre su temperatura de transición del vidrio («Tg»). Generalmente, para polímeros semicristalinos y de polipropileno, la temperatura está justo por debajo de su temperatura de fusión.

En la sección de formado, la lámina plastificada por calor es estirada mediante la creación y extracción de un vacío. La burbuja producida, a veces, también se realiza mediante el uso de un asistente de tapón, como, por ejemplo, en el caso de formar la cámara de un congelador. A continuación, se moldea y drapea la lámina sobre el molde «positivo» de elevación y después todas las guías de salientes y esquinas, etc. son arrastradas dentro del molde mediante la aplicación de un vacío. Después de retirarlo del medio, la parte puede recortarse, perforarse los agujeros y perfilarse las esquinas, como se desee, con el objetivo de producir el revestimiento.

Las etapas generales realizadas en un proceso de fabricación de una parte termoformada, como el revestimiento de un refrigerador, son:
A. Calentar la lámina hasta un estado ablandado por calor, plastificado por calor y termoformable;
B: Aplicar presión física, por gas y/o aire a la lámina ablandada por calor, plastificada por calor y termoformable y estirar dicha lámina hasta casi su tamaño de parte final;
C. Conformar la lámina mediante presión o vacío hasta formar el molde, y
D. Separar la parte termoformada del molde.

Las partes o elementos termoformados y producidos a partir de la lámina multicapa de acuerdo con la presente invención son particularmente adecuados para producir moldeos térmicamente aislantes, como envases/cajas para envíos, acumuladores de calor, equipamiento de refrigeración o congelación o sus componentes, en particular revestimientos de refrigerador (incluyendo tanto los revestimientos de puertas como el revestimiento de las cámaras interiores) mediante mayor aplicación de una capa adicional de espuma térmicamente aislante como una de espuma de poliuretano, preferentemente sobre una capa superficial de polímero termoplástico espumado. Por ejemplo, como se muestra en la Figura 3, en el caso de un revestimiento de cámara de refrigerador espumado (1), la parte de revestimiento termoformado (4) está ubicada en la estructura de cerramiento o carcasa exterior del refrigerador (2) y tiene una capa de espuma térmicamente aislante (3). Preferentemente se proporciona la espuma mediante el llenado con una mezcla espumable de una cavidad o espacio entre el revestimiento y la carcasa exterior. Por ejemplo, una mezcla de poliuretano espumable puede colocarse o inyectarse en el área de la cavidad entre la parte de revestimiento termoformado (preferentemente en contacto con un lado de la capa superficial espumada) y el compartimiento u otro cerramiento exterior, que incluye un compartimiento de la cámara del refrigerador, una carcasa de la puerta del refrigerador u otro cerramiento. La capa térmicamente aislante también puede proporcionarse mediante otras técnicas espumantes o de espumas conocidas.

En este caso de preparación de un molde térmicamente aislante, las etapas de termoformación anteriores van seguidas de otra etapa de espumado general:
E. Proporcionar una capa de espuma térmicamente aislante, como una espuma de poliuretano, a la superficie de la parte termoformada, preferentemente una capa superficial espumada, y preferentemente mediante la aplicación de una mezcla espumable en una cavidad o espacio que ha sido provisto entre la superficie de la parte termoformada y una estructura de cerramiento o carcasa, preferentemente un refrigerador.

Como generalmente se sabe, en los revestimientos de refrigeradores, una de las más importantes propiedades es la resistencia a fisuras por tensión del ambiente («ESCR») que significa la resistencia química necesaria de la resina en los agentes espumantes usados en el aislamiento de PU, en relación con los agentes de limpieza y productos alimenticios con contenido en aceites que entran en contacto con el interior del revestimiento. En el fenómeno conocido como agrietamiento por carga ambiental, los agentes espumantes de hidrocarburos implicados en la aplicación y producción de espuma de poliuretano además de los contenidos aceitosos de alimentos refrigerados pueden amenazar o deteriorar la superficie de la capa de parte plástica moldeada y hacer que se resquebraje o falle a niveles relativamente bajos de fuerza o tensión. En esta situación, los plásticos que se exponen simultáneamente a un agente químico de agrietamiento por carga ambiental de vapor o líquido y también están puestos bajo una tensión tienden a fallar con tensiones más bajas o en tiempos menores que si estuvieran en un ambiente seco o al aire. Para polímeros como los HIPS que se deterioran con fisuras, se cree que los agentes de agrietamiento por carga plastifican el polímero adyacente de los defectos de superficie. Los defectos de superficie actúan como concentradores de carga y como lugares de inicio de cuarteo. Si hay tanto una tensión aplicada como un agente de agrietamiento por carga, empezarán las fisuras y estas aumentarán a partir de los defectos con tensiones menores en comparación con no haber agentes químicos de agrietamiento por carga de líquido o vapor. Se ha constatado que las partes termoformadas y preparadas a partir de los materiales laminados, de acuerdo con la presente

invención, mantienen muy buenos niveles de ESCR al usar menos polímeros y/o agentes espumantes que en estructuras laminadas de acuerdo con la técnica anterior.

Aunque se sabe que un material laminado con una capa delgada de termoplásticos espumados puede usarse para preparar algunos elementos y/o proporcionar una capa superficial espumada (es decir,la patente de EE. UU. 6.589.646), no sería esperable que un material laminado con una capa más gruesa (es decir, aumentando la «relación espuma-sólido») pudiera proporcionar un proceso de termoformación mejorado

No obstante, se constató sorprendentemente que de acuerdo con la presente invención un material laminado que comprenda una capa de espuma más gruesa y una capa sólida más delgada, al termoformarlas en partes, proporciona buenos equilibrios/combinaciones de propiedades que incluyen combinaciones de la distribución del grosor de parte termoformada (especialmente en secciones delgadas y delicadas de la parte termoformada), el rendimiento de ESCR, la rigidez de la lámina y el ahorro energético en el proceso de termoformación. Así, las estructuras laminadas de acuerdo a la presente invención permiten extrusión laminar termoformable y mejorada, capacidad mejorada de termoformación con extracción profunda (reducción del tiempo del ciclo) y un ahorro en costes y energía durante el proceso de termoformación en comparación con láminas de plástico sólidas y/o láminas multicapa basadas en una capa de espuma delgada. En una realización, la presente invención es un proceso de termoformación donde la configuración de producción utiliza las estructuras laminares de acuerdo con la presente invención y un equipamiento de termoformación juntamente con la extrusión laminar actualmente disponible y estándar. También se proporcionan beneficios en partes o elementos con aislamiento termoformado mejorado que comprenden una capa adicional de espuma aislante, como los revestimientos de un refrigerador termoformados que tienen una capa adicional de material de espuma aislante aplicada a la parte termoformada, que tiene una adhesión y aplicación uniformes mejoradas del material adicional de espuma aislante, especialmente la espuma de poliuretano.

Se ha constatado que con los materiales laminados de acuerdo con la presente invención, en el caso de una mezcla espumable o de espuma, como poliuretano espumante, que se aplique para proporcionar una capa aislante térmica, una capa superficial de espuma también facilita una cobertura de poliuretano uniforme y completa sobre la capa superficial de espuma de las partes termoformadas con buena adhesión de espuma mientras se mantiene la rigidez laminar suficiente y la resistencia al agrietamiento por carga ambiental.

Los siguientes ejemplos se incluyen para ilustrar varias realizaciones de la invención. Estas no suponen una limitación a la invención ya que están descritas y reivindicadas de diferente forma. Todos los valores numéricos son aproximados, y todas las partes y porcentajes son referidos por peso a menos que se indique lo contrario. La siguiente nomenclatura y/o abreviaturas se usan en los ejemplos.

De los experimentos 1 al 4 se presentan ejemplos de la presente invención. Tal y como se resumió en la Tabla 1, a continuación, las láminas termoplásticas con multicapa de 4,0 mm fueron extruidas en una línea de coextrusión Reifenhauser con una capa superficial de polímero termoplástico sin espumar y una capa superficial de polímero termoplástico espumado proporcionadas mediante el uso de un agente espumante químico ("CBA") o un agente espumante físico de CO2 ("PBA") con un agente nucleante CBA. El polímero termoplástico de poliestireno de alto impacto («HIPS») de la marca STYRON A-TECH 1175 fue usado para tanto las capas sin espumar como las espumadas. En un proceso de coextrusión de Feedblock con dos extrusores, el HIPS que contiene el agente espumante y el HIPS sin el agente espumante son coextruidos a través de una matriz plana de extrusión y enfriada mediante su extracción a través de una pila de tres rodillos dispuesta verticalmente. Esto produce una lámina coextruida de acuerdo con la presente invención con un grosor de 4 mm y que tiene una capa espumada de 3 mm con una capa sólida o sin espumar de 1 mm.

La capa de resina de HIPS que contiene agente espumante, como se indica a continuación en la Tabla 1, fue proporcionada con las cantidades indicadas del agente espumante físico de CO2 y/o contenían las cantidades indicadas de CBA dispersado. Aquí, el CBA es Foamazol 72, una mezcla de ácido cítrico y bicarbonato de sodio en una mezcla maestra con poliestireno de Bergen International que proporciona un % de peso de 40 de ingrediente activo y, a su vez, genera 0,2 gramos de CO2 por cada gramo de CBA. El término «% de peso de CBA» en la Tabla 1 a continuación significa que el porcentaje de peso de CBA se incorporó en el polímero termoplástico de la capa espumable/espumada (como una mezcla maestra de ingrediente activo al 40 %). Por ejemplo, para el experimento 4, 100 gramos de poliestireno espumable contenían 0,5 gramos de mezcla maestra de CBA que proporcionan 0,2 gramos de CBA activo, que proporciona 0,04 gramos de CO2 en la capa de poliestireno espumable. El CBA se incorporó al polímero termoplástico mediante mezcla fundida en el extrusor.

Para la incorporación del agente espumante físico dentro de la capa espumada, el HIPS se añade al extrusor una la línea de coextrusión de la lámina que tiene una bomba con pistón de alta presión para suministrar CO2 dentro del

barril de extrusión en la ubicación del puerto de ventilación donde se mezcla con el polímero fundido y plastificado. El agente espumante físico de CO2 es mezclado dentro del chorro de polímero fundido por medio de una hélice diseñada para mezclar el polímero y el agente espumante licuados mientras se mueve en «curso descendente» sin permitir que el líquido añadido lo fuerce a volver al «curso ascendente». El término «% de peso de PBA de CO2» en la Tabla 1 a continuación se refiere al porcentaje de peso de gas de dióxido de carbono (líquido) mezclado en la corriente de polímero fundido de la capa espumable/espumada basada en el peso del polímero termoplástico. El término «liberación de CO2 (% de peso) significa el porcentaje de peso total de gas de dióxido de carbono liberado/suministrado por el CBA y/o el PBA basado en el polímero termoplástico en las estructuras laminadas y se calcula a partir de las cantidades conocidas de agentes espumantes añadidos usando la Ley de los gases ideales.

La «Densidad de lámina» en gramos por centímetro cúbico (g/cm3) se calcula mediante la medición del peso de la lámina y se divide por el volumen de lámina calculado tal como se muestra en la Tabla 1 a continuación. La «densidad de capa de espuma» (ρ_{espuma}) se calcula con la fórmula:

$$\rho_{espuma} = (\rho_{total} * t_{total} - \rho_{sólido} * t_{sólido}) / t_{espuma}$$

donde ρ_{espuma} es la densidad de la capa de espuma, ρ_{total} es la densidad total de la lámina, t_{total} es el grosor total de la lámina $\rho_{sólido}$ es la densidad de la capa sólida, $t_{sólido}$ es el grosor de la capa sólida, y t_{espuma} es el grosor de la capa de espuma.

El término «% de reducción de densidad» significa que el porcentaje de densidad del termoplástico espumado y la estructura laminada se redujeron mediante el uso de agentes espumantes físicos y/o químicos y se muestran en la Tabla 1.

La lámina se estira y comprime gracias a una pila de pulido de tres rodillos para producir la lámina final de 4 mm, así como el grosor de la capa con las propiedades que se muestran en la Tabla 1 a continuación.

Estas muestras de láminas son entonces termoformadas con «extracción profunda» dentro de revestimientos para un refrigerador de pequeño tamaño («mininevera»). Los revestimientos de la mininevera fueron termoformados en una unidad de termoformación a escala de laboratorio Illig UA-100 y a partir de las muestras de láminas sólidas indicadas en Experimental y Comparación. En estas pruebas de termoformación, las dos muestras de láminas fueron termoformadas, como sigue, en minineveras con todas las configuraciones de proceso relativas al proceso de termoformación siendo igual para ambas láminas: calentadores de IR con configuración de temperatura, temperatura del molde, presión preespumante, tiempo preespumante, y tiempo de enfriamiento:

A. Calentar el material laminar hasta un estado ablandado por calor, plastificado por calor y termoformable que comienza a combarse;
B: Aplicar presión por gas a lámina ablandada por calor, plastificada por calor y termoformable y estirar dicha lámina hasta casi su tamaño de parte final;
C. Conformar la lámina mediante vacío hasta la forma del molde, y
D. Separar la parte termoformada del molde.

Hay que señalar, no obstante, tal y como se resume a continuación en la Tabla 2, que las láminas de acuerdo con la presente invención necesitaron de menos tiempo de calentamiento (40 frente a 55 segundos) y, por ello, provocaron una reducción del 27 % en el tiempo del ciclo del proceso en comparación con una lámina sólida.

De las Figuras 1 a la 3 se muestra la estructura de revestimiento de la mininevera en evaluación y representa un revestimiento (es decir, una cámara) «interior» de dos compartimentos, revestimiento con unas dimensiones que son reducidas en tamaño físico en aproximadamente la mitad de lo que es el tamaño total real de un refrigerador. El diseño del revestimiento de la mininevera tiene varias características para llevar a cabo la prueba (las que incluyen termoformación y «ESCR») de forma más rigurosa. Los aspectos importantes del diseño son: (i) esquinas puntiagudas (radio de 8 mm, mostrado como (50) en la Figura 2), (ii) guías de estante diseñadas (radio de 3 mm, mostrado como (60) en la Figura 2), y (iii) la profundidad de extracción muy marcada (mostrado como «d» en la Figura 2) del separador [(5) en las Figuras 2 y 3] entre los dos compartimentos y, en consecuencia, un radio de extracción alto para la relativamente pequeña área de la lámina termoformable. La obtención del grosor mínimo y relevante de 0,6 mm en el panel [(30) de la Figura 2] de la división de compartimentos profundamente extraídos [(5) en las Figuras 2 y 3] es importante para una correcta termoformabilidad de la lámina, así como de la termoformación de la parte; así, esto se logró con el uso de varias láminas termoformables de 4 mm utilizadas en los experimentos indicados más adelante.

Para poner a prueba la rigidez estructural de la pared en la estructura de la mininevera, se usa un bastidor hidráulico MTS 810 para desplazar el revestimiento alrededor de 10 mm en una ubicación concreta [marcado con la «x» y mostrado como (100) en la Figura 2]. La fuerza de resistencia resultante se registra como una función del desplazamiento. La fuerza en la deformación final, mostrada como «Fuerza máxima» en Newtons, es una medida de la rigidez total del revestimiento. Para eliminar los efectos de la densidad de la lámina y comparar propiedades en base al polímero por gramos, la fuerza de deformación se divide por el peso de la muestra para obtener la rigidez estructural registrada por polímero por gramos, como se muestra en la Tabla 1. Esta no es una prueba destructiva y se duplicó, además, para cada unida de la muestra mostrando un alto grado de consistencia y reproducibilidad

Tabla 1: Experimentos sobre el revestimiento de refrigerador termoformado y lámina de 4 mm extruida

Exp. n.º	Agente espumante primario	Relación de grosor espuma-sólido	Ingrediente activo CBA (% de peso)	PBA de CO2 (% de peso)	Liberación de CO2 (% de peso)	Densidad de capa de espuma (g/cm3)	Reducción de densidad de capa de espuma (%)	Reducción de densidad de lámina (g/cm3)	Reducción de densidad de lámina (%)	Fuerza máxima (N) / duplicado
Sólido*	Ninguno	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	1,04	n/a	27,3/26
1	PBA	3	0,1	0,039	0,044	0,82	21,3%	0,87	16	14,8/14
2	PBA	3	0,1	0,048	0,051	0,76	26,6%	0,83	20	14,1/13,80
3	CBA	3	0,24	0	0,036	0,82	21,3%	0,87	16	14,7/14,7
4	CBA	3	0,2	0	0,03	0,86	17,3%	0,90	13	18,8/17,5

*Experimento comparativo; no constituye un ejemplo de la presente invención.

El análisis de los resultados de la Tabla 1 muestra que las estructuras laminadas espumadas multicapa reivindicadas y el proceso de espumado para su producción resultan eficientes y efectivos y, además, aportan reducciones significativas en densidad y peso.

El análisis de los resultados de la prueba de rigidez estructural de la mininevera muestra un buen rendimiento en los materiales laminados que tienen una capa de espuma, aunque las fuerzas máximas necesarias para deformar las estructuras en aproximadamente 10 mm fueron menores que para el material de referencia del revestimiento sólido, tal y como sería de esperar.

Como se indicó y mostró anteriormente en el resumen de la Tabla 2 sobre los experimentos de termoformación del revestimiento de la mininevera realizados, en comparación con la lámina sólida, el uso de una lámina espumada, según el Experimento 2 y de acuerdo con la presente invención en la termoformación, reduce el tiempo de calentamiento, así como el ciclo de termoformación en alrededor del 27 % en comparación con una lámina sólida.
En estas pruebas de termoformación las dos muestras de láminas fueron termoformadas en minineveras con todas las configuraciones de proceso relativas a la termoformación, siendo igual para ambas láminas.

Tabla 2: Experimentos de termoformación

	Sólido	Lámina 2
Calibre total de lámina (mm)	4	4
Tiempo de calentamiento	55	40
% de reducción del tiempo del ciclo	0	27

Para la exposición a los agentes líquidos de agrietamiento por carga ambiental, como son: aceites alimenticios o agentes espumantes líquidos, una de las simulaciones más comunes en laboratorio para comprobar la ESCR es una prueba basada en ISO 4599 (ASTM D543). Las muestras termoformadas de la lámina multicapa fueron evaluadas en cuanto a su resistencia frente al agrietamiento por carga ambiental sometidas a exposición de agentes líquidos de agrietamiento por carga ambiental en una prueba similar a la ISO 4599. En esta prueba de tensión tipo «dog bone», las barras tensiles cortadas de clase ISO se mantienen en constante deformación mediante una abrazadera de doblado, también denominada «formadora», que sostiene la barra en una posición deformada o flexionada. La deformación nominal, ε, en la superficie de la muestra es determinada mediante el radio de doblado que proporciona la formadora, calculándose como sigue:

$$\varepsilon = \frac{d}{2r+d} \times 100\%$$

donde «d» es el grosor de la muestra y «r» es el radio de la formadora.

Estas barras, que permanecen dobladas y bajo deformación (0,35 %) en la formadora, se exponen (sumergen) a temperatura ambiente en aceite de maíz para comprobar su ESCR a productos alimenticios. La propiedad de resistencia tensil (alargamiento a la rotura en porcentaje tal y como se mide en la ISO 527 o ASTM D638 M) se cuantifica después de aumentar el tiempo de inmersión (en días) y se compara con las propiedades tensiles iniciales. Cuanto menos se reduce esta propiedad a partir de su medición propia original, mejor se considera la resistencia del material expuesto a sustancias.

Tabla 3: Resistencia a agrietamiento por carga ambiental

	Lámina sólida*		Lámina experimental 1		Lámina experimental 4	
Tiempo sumergido (días)	Alargamiento a la rotura (%)	Reducción tensil (%)	Alargamiento a la rotura (%)	Reducción tensil (%)	Alargamiento a la rotura (%)	Reducción tensil (%)
0	58		34		31	
1	21	64%	30	12%	32	-3%

	Lámina sólida*		Lámina experimental 1		Lámina experimental 4	
Tiempo sumergido (días)	Alargamiento a la rotura (%)	Reducción tensil (%)	Alargamiento a la rotura (%)	Reducción tensil (%)	Alargamiento a la rotura (%)	Reducción tensil (%)
2	22	62%	26	24%	33	-6%
4	20	66%	28	18%	26	16%
7	24	59%	26	24%	25	19%
11	18	69%	16	53%	21	32%

*Experimento comparativo; no constituye un ejemplo de la presente invención.

Tal y como se resumió en la Tabla 3 anterior, los valores finales de resistencia tensil, después de 11 días de inmersión en las estructuras de acuerdo con la presente invención (21 y 16), resultaron satisfactorios; esta aplicación normalmente requiere valores de al menos aproximadamente un 10 %. Estos valores observados son casi los mismos que en las láminas sólidas de la técnica anterior después de 11 días de inmersión (18), y, de forma significativa, poseen una reducción en el alargamiento tensil con un carácter relativamente inferior si se observan sus propiedades originales (una pérdida de alargamiento tensil del 53% y el 32% de acuerdo con la presente invención frente al 69% en la lámina sólida).

REIVINDICACIONES

1. Una lámina multicapa que tiene dos capas superficiales y opcionalmente una o más capas interiores, dicha lámina multicapa comprende una capa superficial de polímero termoplástico no espumado (A), una capa de polímero termoplástico espumado (B) y una capa opcional superficial de polímero termoplástico no espumado (C) y tiene un grosor de lámina total de al menos 0.75 a 20 milímetros («mm») y una relación de grosor espuma-sólido de más de 1 y donde:
(a) la capa superficial de polímero termoplástico sin espumar (A) tiene un grosor en el intervalo de 0,75 a 6 milímetros («mm») y
(b) la capa de polímero termoplástico espumado (B) tiene una reducción de densidad total de al menos el cinco (5) por ciento y, en ausencia de la capa superficial opcional (C), constituye una capa superficial.

2. Una lámina multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 donde la relación de grosor espuma-sólido es de al menos 1,86.

3. Una lámina multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 donde la relación de grosor espuma-sólido es de al menos 2,33.

4. Una lámina multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene una reducción de densidad de al menos el diez (10) por ciento.

5. Una lámina multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene una reducción de densidad de al menos el veinte (20) por ciento.

6. Una lámina multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene un grosor total de lámina de entre 1 y 10 mm.

7. Una lámina multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene un grosor total de lámina de entre 2 y 5 milímetros.

8. Una lámina multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 donde la capa B comprende una resina de polímero aromático de monovinilideno espumado seleccionado del grupo de mezclas HIPS, GPPS, ABS de dos o más de estos, y mezclas de uno o más de estos con uno o más polímeros adicionales.

9. Una lámina multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 donde las capas A y B son coextruidas.

10. Una lámina multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 donde una capa A es una película laminada o recubierta por extrusión sobre la capa B.

11. Una lámina multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 donde la capa B es espumada mediante un agente espumante físico o una combinación de agente espumante físico y agente espumante químico, agente nucleante o solo agente espumante químico.

12. Un elemento termoformado y preparado a partir de una lámina multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

13. Un proceso de termoformación que comprende:
A. Calentar la lámina multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 hasta un estado ablandado por calor, plastificado por calor y termoformable;
B: Aplicar presión física, por gas y/o aire a la lámina ablandada por calor, plastificada por calor y termoformable y estirar dicha lámina hasta casi su tamaño de parte final;
C. Conformar la lámina mediante presión o vacío hasta la forma del molde, y
D. Separar la parte termoformada del molde.

14. Un proceso para preparar una parte moldeada térmicamente aislante que comprende proporcionar una capa de espuma térmicamente aislante a la parte termoformada producida de acuerdo con la reivindicación 13.

15. Un proceso para preparar una parte moldeada térmicamente aislante de acuerdo con la reivindicación 14 donde la capa de espuma térmicamente aislante tiene espuma de poliuretano.

16. Un proceso para preparar una parte moldeada térmicamente aislante de acuerdo con la reivindicación

15 donde la capa térmicamente aislante es proporcionada en una cavidad o espacio que se provee entre la superficie de espuma de la parte termoformada y una estructura de cerramiento o carcasa exteriores.

17. Un proceso para preparar una parte moldeada térmicamente aislante de acuerdo con la reivindicación 16 donde la estructura exterior o carcasa es una puerta o cámara de un refrigerador.

18. Una parte moldeada y térmicamente aislante preparada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17.

Figura 1

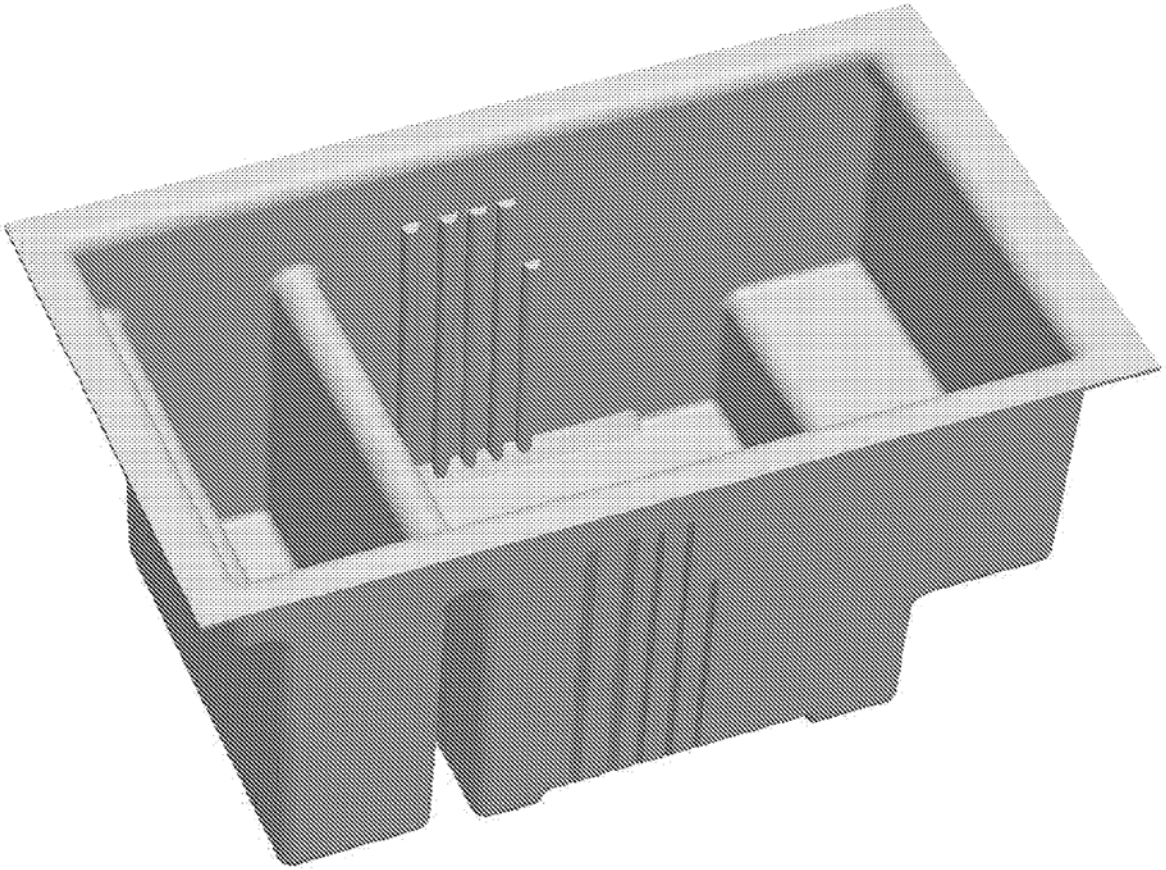

Figura 2

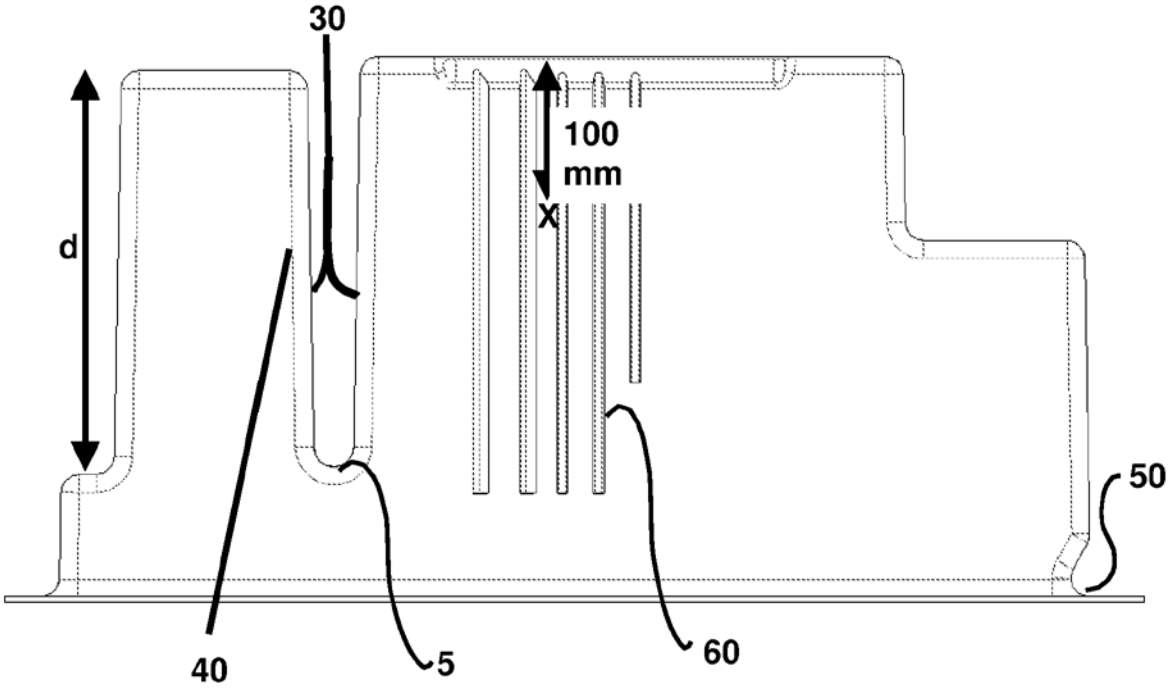
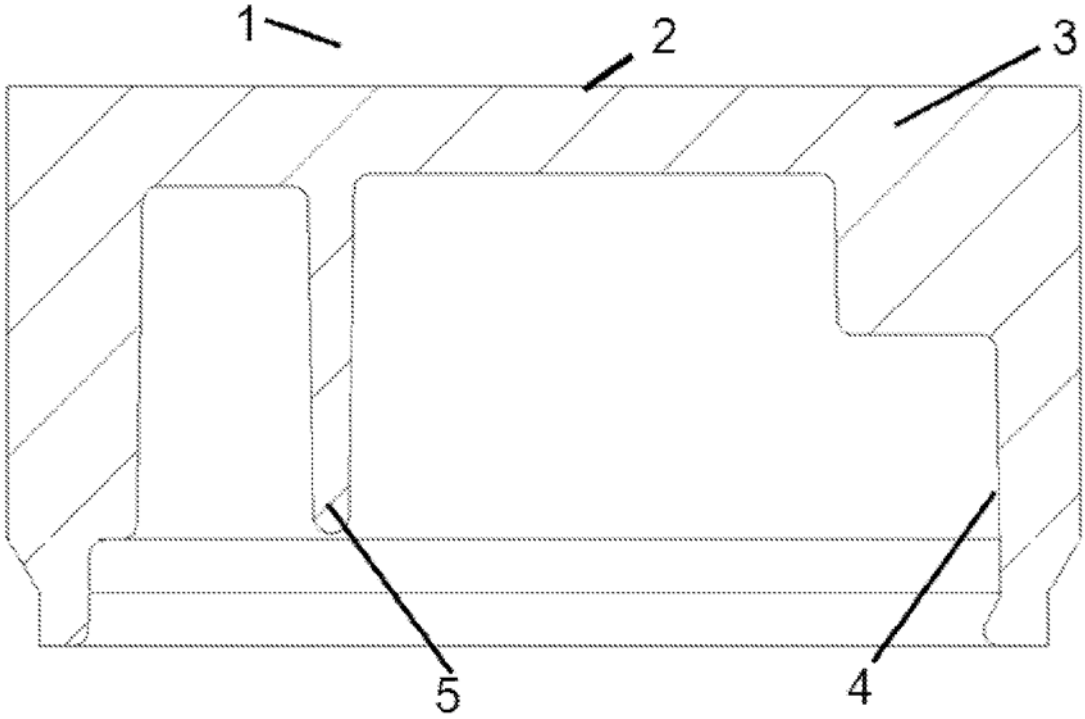
Figura 3