



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 326 236**

51 Int. Cl.:
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06707649 .7**
96 Fecha de presentación : **28.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1877471**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2008**

54 Título: **Masa de moldeo a partir de una composición de resina de poliéster, lámina fabricada a partir de la masa de moldeo y uso de la lámina.**

30 Prioridad: **31.03.2005 DE 10 2005 014 636**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.10.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.10.2009

73 Titular/es: **Klöckner Pentaplast GmbH & Co. KG.**
Industriestrasse 3-5
56412 Heiligenroth, DE

72 Inventor/es: **Grigo, Thorsten;**
Niegl, Max y
Deiringer, Günter

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 326 236 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).

ES 2 326 236 T3

DESCRIPCIÓN

Masa de moldeo a partir de una composición de resina de poliéster, lámina fabricada a partir de la masa de moldeo y uso de la lámina.

La invención se refiere a una masa de moldeo a partir de una composición de resina de poliéster que contiene al menos 80% en moles de un componente de resto de diácido y 80 a 100% en moles de un componente de resto de diol seleccionado de dioles con 2 a 10 átomos de C y 0 a 20% en moles de un diol modificador, ceras, dado el caso agentes de mateado y modificadores polímeros basados en componentes ABS así como a una lámina fabricada a partir de la masa de moldeo y al uso de la lámina.

A partir de la masa de moldeo se fabrica por plastificado y subsiguiente extrusión a través de una boquilla o por calandrado una lámina o lámina continua que se procesa ulteriormente "in line" u "off line", por ejemplo por estirado y/o estampado.

Las composiciones de resina de poliéster plastificadas y rígidas se modifican de modo conocido por adición de distintos aditivos para obtener perfiles de propiedades deseados de las láminas o láminas continuas fabricadas a partir de ellas. Las composiciones de resina de poliéster conocidas pueden conformarse en caliente y son adecuadas para múltiples aplicaciones, por ejemplo como láminas para envasado, de contracción y rígidas. Para la modificación de tales láminas de poliéster se añaden modificadores para la mejora de la resistencia al impacto a tracción, para la mejora de la termoestabilidad, coadyuvantes de procesamiento para la mejora de la procesabilidad y de la capacidad de producción de plantas de producción, lubricantes para la mejora del comportamiento de gelificación durante la fabricación, fluidificantes auxiliares para la mejora de la termoconformabilidad y estirabilidad, agentes de mateado para la reducción del brillo y similares. Las proporciones en peso de los distintos aditivos se encuentran según el requisito entre 0,1 e igual a/mayor que 40% en peso. En el caso de los aditivos se utilizan preferiblemente copolímeros del polímero base, que por regla general son muy caros, deben utilizarse en altas concentraciones y frecuentemente tampoco contribuyen en la medida deseada a las mejoras de los perfiles de propiedades.

El documento EP 1 066 339 B1 describe un procedimiento para la fabricación de una lámina o de una hoja a partir de una composición de resina de poliéster por calandrado. El componente de poliéster de la resina es un poliéster amorfo o semicristalino que presenta un periodo de semicristalización desde un estado fundido de al menos 5 minutos. El componente de poliéster consta de por lo menos 80% en moles de un componente de resto de diácido, de 80 a 100% en moles de un componente de resto de diol y de 0 a 20% en moles de un diol modificador. El componente de resto de diácido se basa en 100% en moles de resto de diácido y el resto de diol se basa en 100% en moles de resto de diol. La composición de resina incluye aditivos, que pueden ser por ejemplo un agente de desmoldeo interno, un agente antideslizamiento o una mezcla de los mismos, agentes de mateado. La cantidad del respectivo aditivo añadido se encuentra entre 0,01 y 10% en peso sobre la base del peso total de la composición de resina.

Tales composiciones de resina de poliéster amorfas o semicristalinas son sorprendentemente adecuadas para el calandrado para la fabricación de láminas u hojas por procedimientos de calandrado convencionales. Tales composiciones de resina de poliéster se venden bajo los nombres comerciales de Cadence® de la firma Chemical Co., Tennessee, EEUU. Las composiciones de resina de poliéster se utilizan de modo habitual para la fabricación de láminas de poliéster como polímeros base por regla general en más del 96%, referido al peso total de las láminas de poliéster.

Por el documento EP 0 655 320 B1 se conoce una lámina ondulada de al menos 50% en peso de PET y 10 a 45% en peso de cargas así como 5 a 20% de goma, que posee un gradiente de cristalinidad a través del grosor de la lámina. Las cargas son cargas minerales seleccionadas del grupo que comprende cuarzo, carbonato cálcico, talco, dióxido de titanio, fibras de vidrio y mezclas de los mismos. La lámina se utiliza sobre todo para fines constructivos.

El documento DE 102 56 493 se refiere a una composición de recubrimiento térmicamente activable que puede sellarse contra todo tipo de papel, contra plásticos y contra metales y también contra sí misma. La composición de recubrimiento está estructurada sobre la base de un polímero de etileno-acrilato o un polímero de etileno-metacrilato, dado el caso modificado con poliéster o poliamida, ascendiendo la proporción del polímero base a 40 a 96,5%. La composición puede contener además poli(cloruro de vinilo) y/o poli(acetato de vinilo) y/o dispersiones de poliuretano.

Por el documento DE 100 58 133 A1 se conocen masas de moldeo de un polimerizado con elasticidad de caucho A y al menos un polímero termoplástico B. El polímero termoplástico B se selecciona de polímeros vinilaromáticos, polímeros basados en metacrilato de metilo, poliésteres, polímeros basados en imidas, o sus mezclas. La masa de moldeo termoplástica que contiene caucho es un polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), un polímero de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (ASA), un polímero de metacrilato de metilo-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS) o un polímero de acrilonitrilo-(etileno-propileno)-estireno (AES). A partir de la masa de moldeo se fabrican piezas de moldeo, láminas, fibras y espumas, siendo las piezas de moldeo piezas de moldeo de fundición inyectada.

Aditivos que son adecuados para el uso en las láminas conforme a la invención se utilizan en general en el calandrado de polímeros como PVC, poliésteres.

Por el documento EP 1 066 339 B1 se conoce por ejemplo el añadir como aditivo lubricantes o antideslizantes a la composición de resina de poliéster, seleccionándose la proporción de estos aditivos entre 0,01 y 10% en peso sobre la

ES 2 326 236 T3

base del peso total de la composición de resina de poliéster. Además, las composiciones de resina de poliéster pueden contener un estabilizador oxidativo y un mejorador de la consistencia de la masa fundida.

5 Es objetivo de la invención proporcionar una masa de moldeo para la fabricación de láminas y láminas continuas sobre la base de una composición de resina de poliéster tal que en las láminas se modifique al menos una de las propiedades de termoestabilidad, brillo superficial, propiedades viscoelásticas como curso de la curva de contracción de las láminas estiradas afectando al comienzo de la contracción, curso de la contracción como función de la temperatura de contracción, contracción máxima y fuerza de contracción, pendiente de la curva de contracción, rugosidad, estabilidad del estampado, de modo que las láminas o láminas continuas alcancen un perfil de propiedades que abran nuevos campos de aplicación a las láminas y láminas continuas.

15 Para la consecución de este objetivo, conforme a la invención se parte de una masa de moldeo del tipo descrito al principio de modo que la masa de moldeo contenga de 30 a 97% en peso de composición de resina de poliéster, ceras hasta 3% en peso, y de 1,5 a 70% en peso de modificadores polímeros, estando referidos los porcentajes en peso al peso total de la masa de moldeo y que los componentes ABS sean acrilonitrilo-butadieno-estireno, alfa-metilestireno-acrilonitrilo y/o estireno-acrilonitrilo y sus modificaciones, modificando los modificadores polímeros la rugosidad (valor R_z), termoestabilidad y/o brillo, estructura superficial, curso de la contracción, de láminas fabricadas a partir de la masa de moldeo.

20 En una variante de la invención las proporciones de la composición de resina de poliéster ascienden a 33,4 a 88,8% en peso, de las ceras a 1 a 2% en peso, de los componentes ABS a 5 a 64% en peso y de un aceite vegetal a 0 a 0,6% en peso, referidas al peso total de la masa de moldeo.

25 En una configuración de la invención las proporciones de la composición de resina de poliéster ascienden a 90 a 97% en peso, de los agentes de mateado a hasta 10% en peso y de las ceras a 1 a 3% en peso, referidas al peso total de la masa de moldeo. Convenientemente las ceras contienen ceras de éster parcialmente saponificadas y/o ácidos monocarboxílicos saturados no ramificados y/o ceras montanas. En el caso de los ácidos monocarboxílicos se trata de ácido esteárico o palmítico. El aceite vegetal a utilizar es convenientemente aceite de soja epoxidado.

30 A la composición de resina de poliéster se le añaden uno o más agentes de mateado seleccionados del grupo de carbonato cálcico, talco silicato de aluminio, de magnesio, copolímero de acrilato-estireno y PVC de alto peso molecular y/o reticulado. En una forma de realización preferida de la masa de moldeo esta contiene de 70 a 74% en peso de composición de resina de poliéster, de 23 a 27% en peso de componentes ABS, 2% en peso de ceras y 0,6% en peso de aceite vegetal. En otras formas de realización la proporción de la composición de resina de poliéster en la masa de moldeo es menor y asciende preferiblemente a 49 a 52% en peso, mientras que las proporciones de los componentes ABS ascienden a 46 a 48% en peso, las de las ceras a 2% en peso y las del aceite vegetal a 0,6% en peso.

35 Convenientemente la masa de moldeo contiene de 95 a 97% en peso de la composición de resina de poliéster, de 1 a 3% en peso de agentes de mateado y 2% en peso de ceras.

40 A partir de las masas de moldeo se fabrican láminas, láminas continuas, perfiles, placas y cuerpos de moldeo.

45 En el marco del presente objetivo se fabrica una lámina a partir de la masa de moldeo que se calandra o se extruye sin estirar a partir de la masa de moldeo con un grosor de 100 μm a 1 mm y en caso necesario en un paso de procedimiento "in line" u "off line" se estira en dirección longitudinal y/o transversal dando la lámina continua con una razón de estirado entre 1,1 y 7, en especial de 3 a 4. En una variante de la invención la lámina estirada tiene un grosor de 15 a 800 μm , en especial de 25 a 600 μm y preferiblemente de 35 a 500 μm .

50 La temperatura de reblandecimiento Vicat A50 es mayor que/igual a 78°C a 115°C, mientras que la temperatura de reblandecimiento Vicat B50 es mayor que/igual a 75°C a 100°C.

Otras propiedades de la lámina conforme a la invención resultan de las reivindicaciones 18 a 22.

55 La lámina se utiliza preferiblemente como lámina para muebles y tarjetas así como lámina de envasado y de contracción.

La invención se explica a continuación con más detalle con ayuda de ejemplos de láminas.

60 En la Tabla 1 siguiente se citan ejemplos comparativos 1 y 2 y ejemplos conforme a la invención 3 a 7 que se refieren a mezclas de composiciones de resina de poliéster con componentes ABS, ceras y un aceite vegetal. La Tabla 2 comprende un ejemplo comparativo 1 y ejemplos conforme a la invención 2 a 5 que conciernen a mezclas de composiciones de resina de poliéster con agentes de mateado y ceras. En la formulación de las respectivas láminas están indicadas las denominaciones químicas de las distintas láminas, sus denominaciones de marcas o tipos y el respectivo suministrador.

65 Los ejemplos comparativos 1 y 2 de Tabla 1 conciernen a láminas de PET con una proporción de resina de poliéster de al menos 97,4% en peso. Los ejemplos comparativos 1 y 2 no contienen modificador alguno y como aditivos solo dos ceras que son lubricantes. Además, al ejemplo comparativo 1 se le ha añadido además un aceite vegetal, concreta-

ES 2 326 236 T3

mente aceite de soja epoxidado en muy pequeñas cantidades. En el caso del poliéster de los ejemplos comparativos 1 y 2 se trata de un poliéster como el dado a conocer en el documento EP 1 066 339 B1 de la firma Eastman Chemical Co., Tennessee, EEUU y protegido legalmente por patente. En los ejemplos conforme a la invención 3 a 7 la proporción de PET se reduce en las correspondientes mezclas de PET/ABS del ejemplo 3 al ejemplo 5, mientras que en los ejemplos 6 y 7 es mayor que en el ejemplo 3. Como modificadores en los ejemplos 3 a 5 se utilizan de dos a tres distintos componentes ABS. Los aditivos cera de los ejemplos 3 a 5 conforme a la invención corresponden a los aditivos cera del ejemplo comparativo 1. En los ejemplos conforme a la invención 6 y 7 se añade a la mezcla respectivamente solo un único componente ABS como aditivo. Las proporciones de cera son ligeramente más bajas que en los ejemplos 3 y 5. Los ejemplos 6 y 7 no contienen un aceite vegetal.

Como modificador relativo a la resistencia al impacto a tracción y a la termoestabilidad así como a la variación dimensional en dirección transversal y longitudinal se utilizan preferiblemente copolimerizados de acrilonitrilo-butadieno-estireno en por ejemplo 12,5 a 26% en peso, referido al peso total de la masa de moldeo. Adicionalmente en los ejemplos conforme a la invención 3 a 5 se les añade como modificador relativo a la resistencia al impacto a tracción y a la termoestabilidad alfa-metilestireno-acrilonitrilo en una proporción entre 12,5 y 26% en peso, referido al peso total de la masa de moldeo. Además, como tercer modificador en los ejemplos 4 y 5 se utiliza polimerizado de acrilonitrilo-butadieno-estireno en una cantidad de 7 a 12% en peso, referido igualmente al peso total de la masa de moldeo.

Como lubricantes se utilizan preferiblemente ceras en las que una cera es una cera de éster parcialmente saponificada y la otra cera está compuesta por ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados no ramificados como ácido palmítico y esteárico. La proporción de la cera respectiva asciende a 1% en peso, referido al peso total de la masa de moldeo, para los ejemplos conforme a la invención 3 a 5. En los ejemplos conforme a la invención 6 a 7 la proporción de cera de las distintas ceras asciende a 0,6% en peso. Como lubricantes pueden utilizarse también ésteres complejos y de glicerina y/o ceras montañas. La cantidad eficaz de lubricantes asciende habitualmente a 0,1 a 2,5% en peso, en especial a 0,6 a 1,0% en peso.

En el caso del poliéster de las mezclas se trata, como ya se mencionó anteriormente, de un producto comercial de la firma Eastman Chemical Co., Tennessee, EEUU como está descrito en la patente europea EP 1 066 339 B1.

La masa de moldeo puede también colorearse con correspondientes agentes o sustancias colorantes, llevándose a cabo la coloración de blanco preferiblemente con dióxido de titanio y/o creta. Además pueden añadirse aditivos ignífugos y antiestáticos comerciales eficaces. Igualmente pueden añadirse plastificantes habituales, otros modificadores polímeros basados en PMMA, metil-butadieno-estireno (MBS), polietileno clorado (PE) y otros polímeros conocidos de la modificación de PVC así como otros coadyuvantes de procesos. El procesamiento de la masa de moldeo, de la que se parte en la fabricación de la lámina, se realiza por mezcla de una composición de resina de poliéster en forma de polvo, pellas o granulado en un 30 a 97% en peso, referido al peso total de la masa de moldeo, con aditivos, cuya proporción asciende a 1,5 a 70% en peso. La masa de moldeo se plastifica, se funde y en el calandrado se lamina dando una lámina o lámina continua al hacerla pasar a través de los cilindros de calandria con mecanismo de presión en el intersticio de una calandria de cilindros a temperaturas de 150 a 250°C. La lámina calandrada se extrae del último cilindro de calandria de la calandria de cilindros (estirado plástico) y se enfría mediante cilindros refrigeradores. A continuación la lámina, en un procedimiento "in line" u "off line", puede estirarse en dirección longitudinal y/o transversal con una razón de estirado de 1,1 a 7 y después bobinarse. La lámina se hace de este modo más fina y obtiene una capacidad de contracción que, mediante los modificadores, en comparación con las láminas no modificadas, que son láminas que no contienen ningún modificador que influya en la resistencia al impacto a tracción y la contracción, es menor.

La lámina tiene en general un grosor de 100 μm a 1 mm y en caso necesario se estira con una razón de estirado de 1,1 a 7 a valores de grosor de 15 a 800 μm . La razón de estirado es el cociente del grosor de la lámina antes del estirado y el grosor de la lámina después del proceso de estirado y asciende preferiblemente a 3 a 4, en especial a 3,7. Se prefieren láminas con un grosor de 35 a 500 μm . Mediante los modificadores basados en ABS o SAN se influye también ventajosamente en el curso de la contracción y la fuerza de contracción de las láminas estiradas, concretamente en el modo en que comienza la contracción a mayores temperaturas, se reduce la contracción y se aplanan la curva de contracción.

En la Tabla 2 están resumidos un ejemplo comparativo 1 y los ejemplos conforme a la invención 2 a 7. El ejemplo comparativo 1 se refiere a una masa de moldeo de PET sin agente de mateado, que contiene 98% en peso de composición de resina de poliéster y 2% de ceras, mientras que las masas de moldeo de los ejemplos conforme a la invención 2 a 5 presentan agentes de mateado en una proporción de 1 a 5% en peso, 93 a 97% en peso de composición de resina de poliéster y 2% en peso de ceras. En el caso del poliéster se trata de un poliéster como el descrito en el documento EP 1 066 339 B1 de la firma Eastman Chemical Co., Tennessee, EEUU y protegido legalmente por patente. Se utilizan distintas ceras A, B en una proporción respectiva de 1% en peso. La cera A es una cera de éster parcialmente saponificada y la cera B está compuesta por ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados no ramificados, principalmente ácido palmítico y esteárico. Como agentes de mateado se utilizan carbonato cálcico, talco silicato de aluminio y copolímeros de acrilato-estireno. Los agentes de mateado mejoran la estabilidad a la temperatura del estampado superficial de láminas fabricadas a partir de las masas de moldeo. En lo que se refiere a la estabilidad a la temperatura del estampado superficial se trata de la llamada resistencia del estampado. Preferiblemente la masa de moldeo contiene 90 a 97% en peso de composición de resina de poliéster, 0 a 10% en peso del agente de mateado y 1 a 3% en peso de ceras.

ES 2 326 236 T3

Para determinar la resistencia del estampado se mide el brillo de una lámina a una determinada temperatura y se sube la temperatura hasta que se produce una variación del brillo. Aquella temperatura a la que se presenta la variación del brillo se le denomina como resistencia del estampado. Con la utilización de agentes de mateado se incrementa además la rugosidad. El valor $R_z = 0,45$ de una lámina comparativa de $250 \mu\text{m}$ de grosor tras el tratamiento térmico se eleva en el ejemplo conforme a la invención a un valor $R_z = 3,13$ tras el tratamiento térmico.

El brillo de una lámina de $250 \mu\text{m}$ de grosor se encuentra con un ángulo de incidencia de 20° en el intervalo de 8 a 32. Con un ángulo de incidencia de 85° el brillo de una lámina de $250 \mu\text{m}$ de grosor asciende a 65 a 90. La resistencia del estampado se ha incrementado en las láminas conforme a la invención con un grosor de $250 \mu\text{m}$ respecto del ejemplo comparativo 1 de 110°C a un intervalo de 145 a 155°C , en particular a 150°C .

En las láminas se midieron las siguientes propiedades.

1. El grosor se determinó basándose en la norma DIN 53370 mediante un palpador de la firma Mitutoyo, Japón, tipo 543/250. En las mediciones puntuales se insertó la lámina entre las superficies de medición abiertas del palpador, que entonces seguidamente se cierra suavemente. El grosor fue leído por el palpador.

2. Brillo - basándose en la norma DIN 67

En la medición con un reflectómetro incide un haz de luz paralelo oblicuamente sobre la superficie a examinar. La radiación reflejada se mide. Para el rayo incidente se aplica por norma un ángulo de incidencia distinto según lo elevado del brillo. Para ello se parte primeramente con un ángulo de incidencia de 60° . Si el brillo con un ángulo de incidencia de 60° mide más de 70, entonces se mide el brillo con un ángulo de incidencia de 20° . Si el brillo con un ángulo de incidencia de 60° es menor que 30, se mide a continuación el brillo con un ángulo de incidencia de 85° .

3. Resistencia del estampado

La determinación de la resistencia del estampado se realiza con un procedimiento de funcionamiento interno. A este respecto se tensan las lámina en un bastidor tensor y se almacenan a distintas temperaturas en armarios ventilados. Tras la extracción de las láminas del bastidor tensor se mide el brillo y se compara con el brillo original a una temperatura dada. Tan pronto como se determina una variación del brillo, aquella temperatura a la que se produce el cambio de brillo es la resistencia del estampado.

4. Rugosidad

La rugosidad (valor R_z) se determina conforme a la norma DIN EN ISO 4287. A este respecto se palpa la superficie de la lámina con una punta de diamante y se genera un perfil de rugosidad. Mediante métodos matemáticos se determinan a partir del mismo los valores característicos de rugosidad.

5. Medición de Vicat A50 - basándose en la norma DIN EN ISO 306

Sobre una muestra dispuesta horizontalmente que posee un laminado de varias láminas y un grosor de 3 a 5 mm, se pone encima perpendicularmente una punta palpadora larga con sección transversal circular de 1 mm^2 de superficie con una carga de 10 N. La temperatura a la que esta punta penetra 1 mm de profundidad en la muestra con una velocidad de calentamiento de 50°C por hora se define como temperatura de reblandecimiento Vicat A50 y se mide.

6. Medición de Vicat B50 - basándose en la norma DIN EN ISO 306

Sobre la muestra dispuesta horizontalmente que posee un laminado de varias láminas y un grosor de 3 a 5 mm, se pone encima perpendicularmente una punta palpadora de 3 mm de larga con sección transversal circular de 1 mm^2 de superficie con una carga de 50 N. La temperatura a la que esta punta penetra 1 mm de profundidad en la muestra con una velocidad de calentamiento de 50°C por hora se define como temperatura de reblandecimiento Vicat B50 y se mide.

7. Resistencia al impacto a tracción

La medición se realiza conforme a la norma DIN EN ISO 8256 en dirección longitudinal y transversal mediante un mecanismo de impacto de péndulo. A este respecto la lámina se estira hasta que la lámina se rompe con un único impacto de péndulo. La energía consumida en ello se determina por la pérdida de energía del péndulo, llevándose a cabo una corrección por el rozamiento del indicador de seguimiento y el trabajo centrífugo.

8. Módulo de elasticidad (E) longitudinal/transversal

El módulo de elasticidad se determina en dirección longitudinal y transversal conforme a la norma DIN EN ISO 527. Para ello se alarga una tira de lámina tensada entre dos mordazas de un ancho de 15 mm, una

ES 2 326 236 T3

longitud de 170 mm y una longitud libre entre mordazas de 100 mm con una velocidad de avance constante predeterminada de 10 mm/min y en condiciones de ensayo predeterminadas, como por ejemplo atmósfera normal de referencia. Del diagrama fuerza de tracción/variación de la longitud registrado se determina el módulo de elasticidad como pendiente de la curva.

9. Variación dimensional transversal

Esta medición se lleva a cabo conforme a la norma DIN 53337. Para ello se dispone la lámina a una temperatura predeterminada de 75°C y 95°C durante 30 s. Se mide a temperatura ambiente la variación dimensional que se produce tras este tiempo.

10. Comienzo de contracción

Se indica la temperatura -redondeada a escalones de 5°C- a la que la lámina presenta una variación dimensional transversal menor que -1% y una variación dimensional transversal mayor que -5%.

11. Tensión de contracción

La medición de la tensión de contracción se realiza basándose en la norma DIN 53369. A este respecto se tensa a 100°C una tira de lámina de 100 mm x 10 mm en el aparato de medición, que contiene una caja dinamométrica, y se registra la fuerza de contracción que se produce en la retrocontracción. A continuación se calcula la fuerza de contracción a la máxima tensión de contracción.

En la Tabla 1 están resumidos los aditivos, unidades de medida y el grosor de lámina de los ejemplos comparativos 1 y 2 así como de los ejemplos conforme a la invención 3 a 7. A este respecto se muestra que para una razón de estirado máxima y una temperatura de estirado de 85°C de la lámina la variación dimensional transversal a 75°C se reduce de -65% para el ejemplo comparativo 2 a -35% y -20% en los ejemplos conforme a la invención 6 y 7 respectivamente. En especial se cumple que la variación dimensional transversal tras disposición de la lámina durante 30 s en agua caliente a 75°C, medida a temperatura ambiente, asciende a -3 a -50%.

La variación dimensional transversal de -76% a 95°C del ejemplo comparativo 2 se reduce a -60% y -40% respectivamente en los ejemplos conforme a la invención 6 y 7. Muy generalmente se cumple que tras disposición de la lámina durante 30 s en agua caliente a 95°C la variación dimensional transversal medida a temperatura ambiente asciende a -15 a -65%.

Mediante la adición de un componente que confiere resistencia al impacto se incrementa la resistencia al impacto a tracción. Esto se hace preciso a termoestabilidad elevada, pues la resistencia al impacto a tracción es tanto menor cuanto mayor es la termoestabilidad.

El módulo de elasticidad en dirección longitudinal y transversal se modifica solo levemente. La resistencia al impacto a tracción en dirección longitudinal y transversal se incrementa claramente como puede apreciarse comparando los valores 267/300 del ejemplo comparativo 1 con los valores 444 a 538 kJ/m²/398 a 617 kJ/m² de los ejemplos conforme a la invención 3 a 5. Muy generalmente se cumple que la resistencia al impacto a tracción en dirección longitudinal se encuentra en el intervalo de 450 a 550 kJ/m². En dirección transversal la resistencia al impacto a tracción asciende a 350 a 630 kJ/m². En el caso de la resistencia al impacto a tracción se comprueba que el ejemplo 3 frente a los ejemplos 4 y 5 concierne a una lámina que tiene una mayor proporción de PET y una menor proporción de componentes ABS y por consiguiente presenta una mayor resistencia al impacto a tracción que las láminas de los ejemplos 4 y 5. Este efecto se causa por los componentes ABS que incrementan la termoestabilidad de acción fragilizante.

La temperatura de reblandecimiento Vicat A50 del ejemplo comparativo 1 asciende a 76°C y en el ejemplo conforme a la invención 5 se incrementa a un valor mayor que 110°C. En general se cumple para la temperatura de reblandecimiento Vicat A50 que es mayor que/igual a 78°C a 115°C. Análogamente se comporta la temperatura de reblandecimiento Vicat B50 que para el ejemplo comparativo 1 se encuentra a 75°C y en el ejemplo 5 sube a 94°C. La temperatura de reblandecimiento Vicat B50 asciende en general a 75°C a 100°C.

El comienzo de la contracción se desplaza desde los 60°C del ejemplo comparativo 1 a, según la concentración de los componentes ABS, 65°C a 70°C.

Como puede verse en la Tabla 2 las láminas conforme a la invención presentan con un grosor de 250 µm un brillo claramente inferior a todos los ángulos de brillo frente al ejemplo comparativo 1. En la Tabla 2 están indicados respectivamente los valores de brillo del anverso y reverso de la lámina. Al ángulo de brillo de 20° el brillo del ejemplo comparativo 1 baja de 72,6/58,6 a 46,1/11,4 en el ejemplo 4 y a 14,3/8,9 en el ejemplo 5, dependiendo de la respectiva proporción de los componentes de mateado, que en el ejemplo 4 es más bajo que en el ejemplo 5. El brillo a un ángulo de brillo de 60° se encuentra en el ejemplo comparativo 1 entre 94 y 100 y baja en los ejemplos conforme a la invención a valores entre 47 y 96. Para el ángulo de brillo de 85° el brillo baja de entre 94 y 100 del ejemplo comparativo 1 a valores entre 61 y 95. El elevado brillo a un ángulo de brillo de 20° indica una mayor bajada que en el ángulo de brillo de 85°.

ES 2 326 236 T3

La resistencia del estampado de las láminas conforme a los ejemplos 2 a 5 pudo incrementarse frente a la de la lámina del ejemplo comparativo 1 claramente de 110°C a 150°C. La rugosidad (valor R_z) de las láminas conforme a la invención subió de 0,4 μm a 3,4 μm . La lámina del ejemplo comparativo 1 tenía por ejemplo una rugosidad de 0,41/0,45 μm (anverso/reverso) y la lámina del ejemplo 4 una rugosidad de 1,05/3,13 μm . Estos valores R_z se encuentran dentro del intervalo precedente para la rugosidad.

Las láminas conforme a la invención se proveen por estampado en caliente de una superficie definida, pues están previstas para la utilización en superficies decorativas de muebles. Las láminas para muebles se utilizan p. ej. en frentes tridimensionales de cocinas. Para ello las láminas se presan sobre un substrato de madera con una prensa de membrana. A este respecto, según cada procedimiento la lámina se expone a una temperatura de 130°C a 150°C. Si la resistencia del estampado es demasiado pequeña, la lámina puede relajarse y el estampado reducirse o incluso desaparecer completamente. Por este motivo la resistencia del estampado es un criterio de calidad importante para láminas para muebles. Su elevación de 110°C a 150°C asegura el estampado del que frecuentemente están dotados las láminas de muebles, aún a temperaturas de estampado hasta de apenas por debajo de 150°C e impide un encendido, es decir un incremento del brillo, durante procesos térmicos.

El incremento de la resistencia del estampado o la termoestabilidad de las láminas, en caso de que estas se utilicen como láminas para tarjetas, hace que estas se puedan utilizar también sin problemas en un entorno térmicamente altamente cargado, como en los países tropicales y en habitáculos de automóviles en la canícula.

El gráfico muestra la contracción (variación dimensional negativa) en % en dirección longitudinal (MD) con la lámina estirada con una razón de estirado de 3,7, que presenta un grosor de 35 μm , en función de la temperatura. Un valor de contracción negativo que se presenta en dirección transversal significa un alargamiento de la lámina en dirección transversal. Un valor de contracción positivo en dirección longitudinal indica un acortamiento de la lámina. La variación porcentual de la contracción se calcula a partir de la variación dimensional de la lámina “contraída” respecto de la lámina de partida, es decir Contracción $C = (\text{Longitud de la muestra antes del tratamiento menos la Longitud de la muestra tras el tratamiento})$ dividido por $(\text{Longitud de la muestra antes del tratamiento} \times 100)$

$$C = \left(\frac{L_0 - L_v}{L_0} \right) \times 100.$$

Puede verse que por la adición del modificador Baymod AT 68 en los ejemplos conforme a la invención 6 y 7 de la Tabla 2 la contracción en dirección longitudinal frente a la de las láminas de los ejemplos comparativos 1 y 2 es menor, que la pendiente de las curvas de contracción es menos pendiente y que el comienzo de la contracción está desplazado a temperaturas de inicio más elevadas.

Las temperaturas de inicio de la contracción más elevadas y la pendiente menor de las curvas de contracción de las láminas conforme a la invención amplían el campo de utilización de las láminas de poliéster de alta contracción, que permiten también, en caso de necesidad a consecuencia del mateado adicional, la obtención del brillo superficial al contraerse a consecuencia de mayor carga térmica. En suma puede establecerse que el uso de los aditivos anteriormente descritos en las mezclas de PET permite una mayor flexibilidad en la configuración de los perfiles de propiedades de las láminas que la utilización de copolímeros que por regla general son substancialmente más caros y con los que con frecuencia no puede conseguirse el perfil de propiedades deseado de las láminas.

Tanto las láminas para tarjetas como también las de contracción contienen respectivamente un poliéster, componente(s) ABS, lubricantes y dado el caso agentes de mateado, mientras que las láminas para muebles presentan un poliéster, lubricantes, agentes de mateado y dado el caso componente(s) ABS.

Las láminas para tarjetas conforme a la invención poseen una elevada termoestabilidad que permite mayores cargas térmicas en caso de uso. Las láminas de contracción tienen una menor contracción y una temperatura de inicio de contracción más elevada y las láminas para muebles presentan una mayor termoestabilidad del estampado o del brillo superficial.

Tabla 1a

Formulación	Ejemplo de materia prima (Suministrador)	Denominación química	Ejemplos comparativos		Ejemplos conforme a la invención - Mezcla PET/ABS							
			Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7			
Poliéster	Cadence (Eastman)	v. EP 1 066 339 B1	97,4	98,8	72,4	50,4	33,4	88,8	78,8			
ABS A	Baymond AT 49 (Lanxess)	Acrlonitrilo-Butadieno-Estireno	-	-	12,5	26	26	-	-			
ABS B	Baymod AT 68 (Lanxess)	Alfa-Metilestireno-Acrlonitrilo	-	-	12,5	14	26	10	20			
ABS C	Baymod A52 (Lanxess)	Acrlonitrilo-Butadieno-Estireno	-	-	-	7	12	-	-			
Cera A	Licowax OP (Clariant)	Cera de éster, parcialmente saponificada	1	0,6	1	1	1	0,6	0,6			
Cera B	Pristerene 4900 (Unichema)	Ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados no ramificados, principalmente ácido palmítico y esteárico	1	0,6	1	1	1	0,6	0,6			
	Merginat ESBO (Hobum Fettchemie)	Aceite de soja epoxidado	0,6	-	0,6	0,6	0,6	-	-			
Parámetro de estirado	Unidad											
Razon de estirado máxima	sin unidad (cociente de los grosores de la lámina antes y después del proceso de estirado)		-	5	-	-	-	5	5			
Temperatura de estirado (Temp. de lámina)	[°C]		-	85	-	-	-	85	85			

Tabla 1b

Propiedad de las láminas	Unidad	Ejemplos comparativos		Ejemplos conforme a la invención - Mezcla PET/ABS									
		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7					
Grosor	µm	500	-	500	500	500	-	-	-	-	-	-	
Vicat A50	°C	76	-	89	100	>110	-	-	-	-	-	-	
Vicat B50	°C	75	-	75	90	94	-	-	-	-	-	-	
Resistencia al impacto a tracción (longitudinal/transversal)	KJ/m ²	267	300	-	-	538	617	444	448	487	398	-	-
Módulo de elasticidad (longitudinal/transversal)	N/mm ²	1310	1347	-	-	1431	1424	1370	1320	1389	1344	-	-
Variación dimensional transversal a 95°C	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-60	-40
Variación dimensional transversal a 75°C	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-35	-20
Comienzo de la contracción	°C	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-	65	70

Tabla 2

Formulación	Ejemplo materia prima (Suministrador)	Denominación química	Ejemplos conforme a la invención -- PET + agentes de mateado									
			Ejemplo comp. Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5					
Poliéster	Cadence (Eastman)	v EP 1 066 339 B1	98	93	96	97	94					
Cera A	Licowax OP (Clariant)	Cera de éster, parcialmente saponificada	1	1	1	1	1					
Cera B	Pristerene 4900 (Unichema)	Ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados no ramificados, principalmente ácido palmítico y estearico	1	1	1	1	1					
Agente de mateado A		Carbonato cálcico	-	5	-	-	2					
Agente de mateado B		Talco silicato de aluminio	-	-	2	-	2					
Agente de mateado C		Copolímero Acrilato-Estireno	-	-	-	1	-					
Propiedad de lámina	Unidad											
Grosor	µm		250	250	250	250	250					
Brillo 20°			72,6	58,6	65,1	31,7	26,8	27,1	46,1	11,4	14,3	8,9
Brillo 60°			99,9	93,7	90,7	95,7	70,5	70,3	86,3	54,9	47,9	47,9
Brillo 85°			99,5	94,3	94,5	77,7	90,6	88,2	90,1	61,6	68,9	67,9
Resistencia del estampado			110	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Rz			0,41	0,45	2,15	2,6	2,43	1,41	1,05	3,13	2,83	2,52

ES 2 326 236 T3

REIVINDICACIONES

1. Masa de moldeo a partir de una composición de resina de poliéster que contiene al menos 80% en moles de un componente de resto de diácido y 80 a 100% en moles de un componente de resto de diol seleccionado de dioles con 2 a 10 átomos de C y 0 a 20% en moles de un diol modificador, ceras, dado el caso agentes de mateado y modificadores polímeros basados en componentes ABS, **caracterizada** porque la masa de moldeo contiene de 30 a 97% en peso de composición de resina de poliéster, ceras hasta 3% en peso, y de 1,5 a 70% en peso de modificadores polímeros, estando referidos los porcentajes en peso al peso total de la masa de moldeo y porque los componentes ABS son acrilonitrilo-butadieno-estireno, alfa-metilestireno-acrilonitrilo y/o estireno-acrilonitrilo y sus modificaciones, modificando los modificadores polímeros la rugosidad (valor R_z), termoestabilidad y/o brillo, estructura superficial, curso de la contracción, de láminas fabricadas a partir de la masa de moldeo.
2. Masa de moldeo conforme a la reivindicación 1, **caracterizada** porque las proporciones de la composición de resina de poliéster ascienden a 33,4 a 88,8% en peso, de las ceras a 1 a 2 % en peso, de los componentes ABS a 5 a 64% en peso y de un aceite vegetal a 0 a 0,6% en peso, referidas al peso total de la masa de moldeo.
3. Masa de moldeo conforme a las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** porque las proporciones de la composición de resina de poliéster ascienden a 90 a 97% en peso, de los agentes de mateado a hasta 10% en peso y de las ceras a 1 a 3% en peso, referidas al peso total de la masa de moldeo.
4. Masa de moldeo conforme a alguna de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque las ceras contienen ceras de éster parcialmente saponificadas y/o ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados no ramificados y/o ceras montanas.
5. Masa de moldeo conforme a la reivindicación 4, **caracterizada** porque los ácidos monocarboxílicos son ácido esteárico y palmítico.
6. Masa de moldeo conforme a la reivindicación 2, **caracterizada** porque el aceite vegetal es aceite de soja epoxidado.
7. Masa de moldeo conforme a la reivindicación 1 6 3, **caracterizada** porque contiene uno o más agentes de mateado del grupo de carbonato cálcico, talco silicato de aluminio y magnesio, copolímero de acrilato-estireno y PVC de alto peso molecular y/o reticulado.
8. Masa de moldeo conforme a la reivindicación 2, **caracterizada** porque contiene de 70 a 74% en peso de composición de resina de poliéster, de 23 a 27% en peso de componentes ABS, 2% en peso de ceras y 0,6% en peso de aceite vegetal.
9. Masa de moldeo conforme a la reivindicación 2, **caracterizada** porque contiene de 49 a 52% en peso de composición de resina de poliéster, de 46 a 48% en peso de componentes ABS, 2% en peso de ceras y 0,6% en peso de aceite vegetal.
10. Masa de moldeo conforme a la reivindicación 2, **caracterizada** porque contiene de 33,4 a 35% en peso de composición de resina de poliéster, de 62 a 64% en peso de componentes ABS, 2% en peso de ceras y 0,6% en peso de aceite vegetal.
11. Masa de moldeo conforme a la reivindicación 3, **caracterizada** porque contiene de 92 a 94% en peso de composición de resina de poliéster, 2% en peso de ceras y de 4 a 6% en peso de agentes de mateado.
12. Masa de moldeo conforme a la reivindicación 3, **caracterizada** porque contiene de 95 a 97% en peso de composición de resina de poliéster, 2% en peso de ceras y de 1 a 3% en peso de agentes de mateado.
13. Lámina fabricada a partir de la masa de moldeo conforme a alguna de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada** porque se calandra o se extruye sin estirar a partir de la masa de moldeo con un grosor de 100 μm a 1 mm y en caso necesario en un paso de procedimiento "in line" u "off line" se estira en dirección longitudinal y/o transversal dando la lámina continua con una razón de estirado entre 1,1 y 7, en especial de 3 a 4.
14. Lámina conforme a la reivindicación 13, **caracterizada** porque la lámina estirada presenta un grosor de 15 a 800 μm .
15. Lámina conforme a la reivindicación 14, **caracterizada** porque el grosor de lámina asciende a 25 a 600 μm , en especial a 35 a 500 μm .
16. Lámina conforme a la reivindicación 14, **caracterizada** porque la temperatura de reblandecimiento Vicat A50 es mayor que/igual a 78°C a 115°C.

ES 2 326 236 T3

17. Lámina conforme a la reivindicación 14, **caracterizada** porque la temperatura de reblandecimiento Vicat B50 es mayor que/igual a 75°C a 100°C.

5 18. Lámina conforme a la reivindicación 14, **caracterizada** porque tras disposición de la lámina durante 30 s en agua caliente a 95°C la variación dimensional transversal, medida a temperatura ambiente, asciende a -15 a -65%.

19. Lámina conforme a la reivindicación 14, **caracterizada** porque tras disposición de la lámina durante 30 s en agua caliente a 75°C la variación dimensional transversal, medida a temperatura ambiente, asciende a -3 a -50%.

10 20. Lámina conforme a la reivindicación 14, **caracterizada** porque con un grosor de lámina de 35 μm y una razón de estirado de 3,7 en dirección longitudinal la contracción asciende a 3 a 50% a 75°C de temperatura de la lámina.

15 21. Lámina conforme a la reivindicación 14, **caracterizada** porque con un grosor de lámina de 35 μm y una razón de estirado de 3,7 en dirección longitudinal la contracción asciende a 15 a 65% a 95°C de temperatura de la lámina.

22. Lámina conforme a la reivindicación 14, **caracterizada** porque su resistencia del estampado asciende a 115° a 170°C.

20 23. Uso de la lámina conforme a alguna de las reivindicaciones 13 a 22 como lámina para envasado, de contracción, para muebles o tarjetas.

24. Uso de la masa de moldeo conforme a alguna de las reivindicaciones 13 a 22 para la fabricación de láminas, láminas continuas, perfiles, placas, cuerpos de moldeo.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

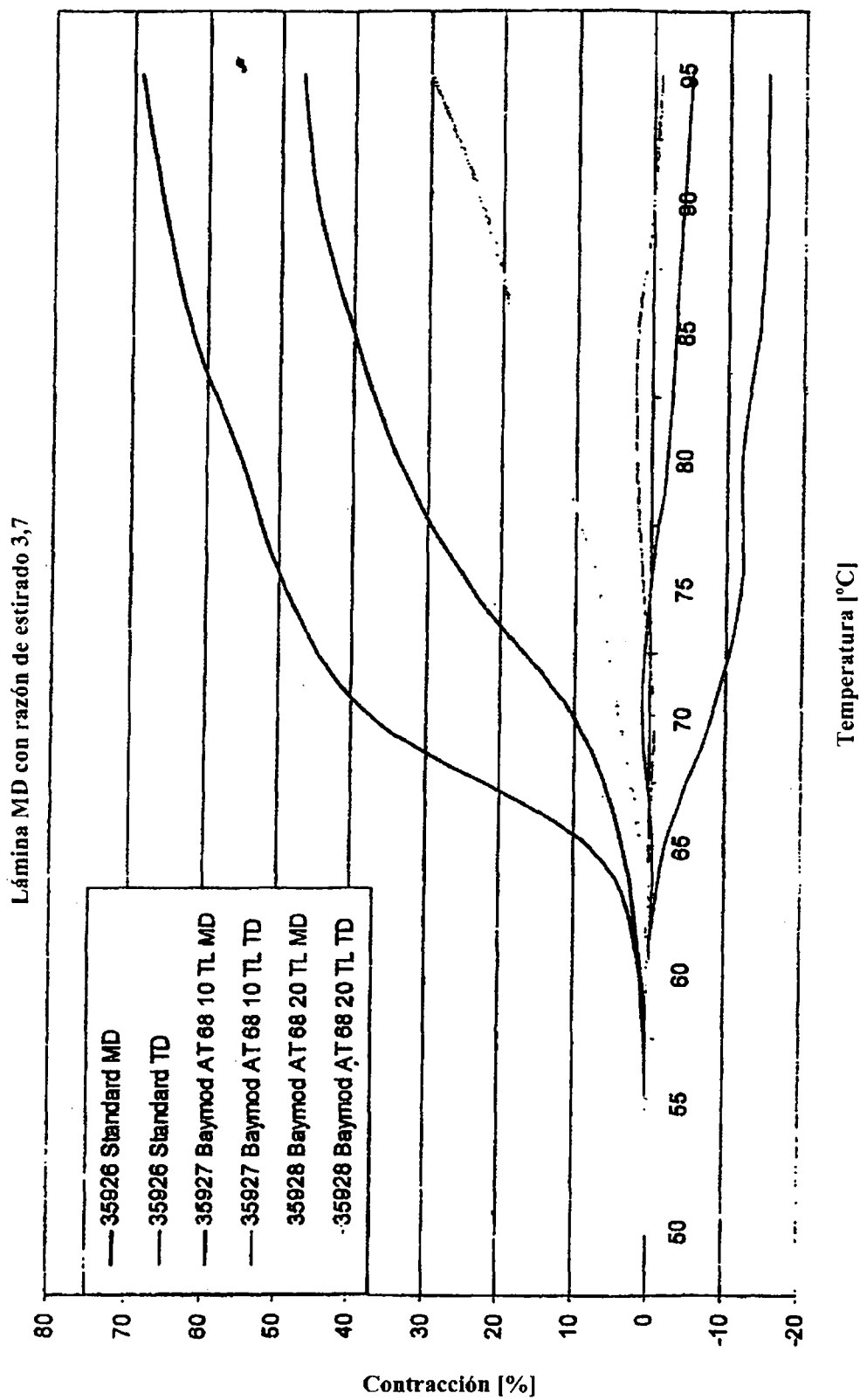


Fig. 1