

Int. Cl. ² _____

434.422

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HOJAS COMPUESTAS EMBUTIBLES TRANSPARENTES A BASE DE POLIOLEFINAS Y POLIESTERES", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a hojas compuestas transparentes y embutibles, hechas de láminas de polietileno y láminas de poliéster o a base de tereftalato de polietileno (que en lo que sigue se designa como "poliéster)", en las que las láminas individuales están unidas entre sí por medio de un copolímero de vinilacetato de etileno como adhesivo, y al procedimiento para fabricarlas.

10. Las láminas simples hechas de un termoplasto tienen un cuadro específico de propiedades, el cual determina su campo de empleo. Así, por ejemplo, la permeabilidad de las láminas a los gases tiene importancia considerable en

las láminas de embalaje de alimentos para el efecto del mantenimiento en fresco de éstos. Las láminas simples tienen por lo general índices diferentes de permeabilidad para los mismos gases. Así, el polietileno presenta menor permeabilidad para el vapor de agua, mientras que su permeabilidad es relativamente alta para el oxígeno, el nitrógeno y el anhídrido carbónico. A la inversa aparecen las relaciones en las láminas de poliamida y de tereftalato de polietileno. Por ello se emplean con ventaja para el embalaje laminados de diversos termoplastos.

Como hojas compuestas para este sector del embalaje se han dado a conocer las hechas de poliamidas o de tereftalato de polietileno estirado biaxilmente y polietileno de presión alta y densidad baja (LDPE; véase "Polyamid-folien und -verbundfolien", Kunststoffe 61, 1971, página 518 y siguientes), pues con estas combinaciones se logran propiedades favorables de barrera a los gases para el efecto de mantenimiento en fresco. Las hojas compuestas de poliamida-polietileno han adquirido en este aspecto mucho mayor importancia, lo cual se explica por las otras propiedades de estos laminados, como transparencia suficiente, capacidad de embutición, de soldadura y de sellado y buenas propiedades de resistencia mecánica, y también porque estos laminados hechos por procedimientos conocidos presentan buena capacidad de adherencia.

En cambio, los laminados ya citados con láminas de polietileno estiradas biaxilmente, hechos por el procedimiento de placado, tienen poca importancia, porque a causa del estiramiento ya realizado les falta la propiedad, impor-

- tante para la ulterior elaboración, de ser embutibles. Hay que tener además en cuenta que el estiramiento es necesario para conseguir buena transparencia, ya que los tereftalatos de polietileno pueden cristalizar con relativa facilidad, con lo que se pierde la claridad óptica en las láminas. La cristalización puede apearocer aquí ya durante la fabricación de hojas compuestas no estiradas o bien luego, en su elaboración ulterior (por ejemplo, en el proceso de embutición).
- 5.
10. Se sabe que las hojas compuestas de polietileno-poliéster presentan capacidad insuficiente de adherencia y que se necesitan adhesivos apropiados para asegurar un poder de adhesión suficiente en la fabricación y ulterior elaboración de los laminados, y particularmente en la embutición. Sobre todo para la fabricación de estos laminados por el económico procedimiento de la coextrusión, las dificultades de la adherencia no están todavía superadas. Hasta ahora no se han dado a conocer hojas compuestas, transparentes y embutibles, hechas de láminas de polietileno y láminas de poliéster, que no pierdan después de la operación de embutición su claridad óptica ni su capacidad de adherencia y que además sean fabricables también por coextrusión.
- 15.
- 20.
- Ahora se ha descubierto que mediante la selección de determinados tereftalatos de polietileno con escaso poder de cristalización y el empleo de un copolímero de vinilacetato de etileno como adhesivo se obtienen hojas compuestas con polietileno que poseen las propiedades mencionadas antes. Objeto de este invento son pues hojas compuestas, embutibles y transparentes, hechas de láminas de polietileno,
- 25.

- láminas de poliéster y un adhesivo y caracterizadas por estar unida a lo menos una lámina de poliéster no estirada, hecha o a base de tereftalato de polietileno con una temperatura de cristalización del 150° C por lo menos, medida en la lámina, con una lámina de polietileno por lo menos, no estirada, por medio de una capa adhesiva de copolímero de vinilacetato de etileno.
- 5.

- De preferencia la temperatura de cristalización de la lámina de poliéster es de 160° C o más, y de preferencia el copolímero de vinilacetato de etileno presenta un punto de fusión de 40 a 95° C, y particularmente de 45 a 75° C. Dado que el punto de fusión depende del contenido de acetato de vinilo en el copolímero, los intervalos de punto de fusión indicados antes corresponden a un contenido de acetato de vinilo de un 20 a 40 % en peso, y preferentemente de 25 a 35 % en peso, respecto al copolímero.
- 10.
- 15.

- Por temperatura de cristalización (T_K) se entiende la temperatura de la velocidad máxima de cristalización. Constituye una medida para el poder de cristalización de un poliéster, poder que es tanto menor cuanto más alta es la temperatura de cristalización. Esta última se determina por medio de un calorímetro explorador diferencial DSC-1B de la firma Perkin-Elmer en muestras fundidas, templadas a 300° C durante tres minutos y luego enfriadas bruscamente, empleando una velocidad de calentamiento de 16° C por minuto; los contenedores de las muestras, hechos de aluminio, proceden igualmente de la Perkin-Elmer (Estados Unidos). Como temperatura de cristalización se designa la temperatura en que se halla la punta de pico exotérmico del calor específico en
- 20.
- 25.

el termograma. También es posible que con este método de medición no se observe ningún pico exotérmico si la T_K se halla por encima de 150° C, porque a causa de una velocidad de cristalización demasiado pequeña no se desprenda calor de cristalización suficiente. También esta propiedad de un poliéster se toma en cuenta para los efectos de este invento.

5. Las masas de poliéster para moldeo con comportamiento de cristalización apropiado se obtienen por procedimientos conocidos (por ejemplo, condensación en fusión o en fase sólida en presencia de combinaciones de catalizadores que contienen uno o varios de los metales magnesio, zinc, cobalto y/o manganeso como catalizadores de la transesterificación, y como catalizadores de la policondensación los metales usuales, como antimonio, plomo, germanio y/o titanio). El empleo puede efectuarse en forma de mezclas de polvos metálicos, de aleaciones metálicas o de mezclas de compuestos metálicos. Los metales del grupo del litio, sodio, calcio, bario y/o estroncio no deben hallarse presentes, o sólo en cantidades pequeñas. Procedimientos para la fabricación de tales poliésteres están descritos, por ejemplo, en la DT-OS 1.720.253. También pueden emplearse retardadores de la cristalización (como, por ejemplo, pequeñas cantidades de un polímero difícilmente cristalizante) para regular el comportamiento de la cristalización. Es además posible incluir en la condensación para la preparación del poliéster componentes que igualmente pueden aumentar la temperatura de cristalización.

Dado que la temperatura de cristalización de las láminas se halla por lo general más baja que en la mesa de

- moldeo empleada para la fabricación, debe ser en la masa de moldeo superior a 150° C, preferentemente de 160° C por lo menos y en particular de 170° C por lo menos, para conseguir en las láminas conformes a este invento una temperatura de cristalización de 150° C por lo menos. La magnitud del decremento de la T_K depende del poliéster y de las condiciones de fabricación y puede averiguarse mediante un ensayo preliminar. La viscosidad intrínseca debe ser de 0,60 dl/g por lo menos, mientras que el límite superior está determinado según puntos de vista económicos. Las masas de moldeo pueden contener también otros suplementos usuales, como estabilizadores o reguladores de la fluencia. En calidad de poliéster para las hojas compuestas de este invento entran en cuenta los tereftalatos de polietileno filmógenos y los poliésteres mixtos filmógenos a base de tereftalato de polietileno. De preferencia los poliésteres mixtos contienen intracondensados por lo menos 25 moles %, y en particular por lo menos 40 moles %, de radicales de ácido tereftálico y a lo menos 25 moles %, y en particular 40 %, de radicales de etilenglicol, respecto al poliéster.

- Radicales de ácido dicarboxílico aptos como componente son, por ejemplo, los del ácido ftálico, del ácido softálico, del ácido 1,4-, 2,5- o 2,6-naftalindicarboxílico, de ácidos tereftálicos substituídos y/o ácidos isoftálicos substituídos; y en calidad de radicales diólicicos entran en cuenta los de propandiol-1,2, propandiol-1,3, butandiol-1,4, hexandiol-1,6, neopentilglicol, trimetilhexandiol-1,6, 1,4-diclohexandiol y 1,4-dihidroximetilciclohexano. Se prefieren los poliésteres mixtos que contienen

- intracondensados de 1 a 10 moles % de radicales de ácido isoftálico, de 1 a 10, y en particular de 2,5 a 7,5 moles % de radicales de 2,2'-dimetil-bis-(4'-hidroxietoxifenil)-propano o de 1 a 7,5, y en particular de 2,5 a 5, moles % de radicales de trimetilhexandiol-(1,6).
5. La lámina de polietileno está constituida ordinariamente por polietileno del corriente en el comercio; se prefiere especialmente el polietileno de densidad baja (LDPE).
10. La fabricación de las hojas compuestas de este invento puede realizarse por medio de los dispositivos y con los procedimientos (por ejemplo, placado, revestimiento por extrusión, coextrusión, etc.) conocidos para la fabricación de hojas y laminados.
15. En el placado, por ejemplo, se procede en detalle a plastificar primeramente en una extrusora polietileno y un poliéster con temperatura de cristalización superior a 150° C, preferentemente de 160° C por lo menos y en particular de 170° C por lo menos, y a fabricar por medio de una boquilla de ranura ancha, o por el procedimiento de insuflación en manga, láminas planas no estiradas. En una segunda operación pueden luego unirse las láminas simples con copolímero de vinilacetato de etileno como adhesivo, para lo cual se aplica el copolímero plastificado a una cinta de una de las láminas y se une ésta con la cinta de la segunda lámina ejerciendo presión. Esta presión puede ejercerse aquí haciendo pasar la cinta de lámina revestida de adhesivo, al mismo tiempo que la segunda cinta de lámina, por el intersticio de unos rodillos. Como cinta
- 20.
- 25.

portadora del adhesivo puede servir la lámina de polietileno o la lámina de poliéster.

5. Para el revestimiento por extrusión puede procederse aplicando el copolímero de vinilacetato de etileno a una lámina portadora, de poliéster no estirado, hecha previamente y uniendo ésta luego de la manera ordinaria en el intersticio entre un rodillo refrigerador y un rodillo compresor con una lámina de polietileno recién extruída.

10. En el procedimiento de placado debe tenerse en cuenta que la temperatura de cristalización de las láminas de poliéster hechas previamente puede decaer algo durante la fabricación de los laminados. Por lo tanto deben emplearse para este procedimiento láminas de poliéster cuya temperatura de cristalización se halle por encima de 150° C, 15. preferentemente 10° C más arriba por lo menos, para que la temperatura de cristalización en las hojas compuestas conformes a este invento sea de 150° C por lo menos. La magnitud del decremento de temperatura depende del poliéster y de las condiciones de proceso y puede averiguarse por medio de un ensayo preliminar. 20.

No obstante, es muy ventajoso efectuar la fabricación de las hojas compuestas conformes a este invento por el económico procedimiento de la coextrusión. Se ha descubierto que los laminados fabricados por este procedimiento con empleo de copolímeros de vinilacetato de etileno como 25. adhesivo presentan excelente transparencia y solidez de adherencia, las cuales se conservan por completo aún después de la ulterior elaboración.

Otro objeto de este invento es pues un procedimiento

- to para la fabricación de hojas compuestas transparentes y embutibles, hechas de láminas de polietileno sin estirar, láminas de poliéster sin estirar dotadas de una temperatura de cristalización de 150° C a lo menos, medida en la lámina, y un adhesivo, procedimiento que se caracteriza por ponerse en forma de capa, por coextrusión mediante una tobera para capas múltiples o mediante varias toberas simples.
5. a) a lo menos una masa de moldeo de polietileno,
b) a lo menos una masa de moldeo de poliéster
10. hecha o a base de tereftalato de polietileno con temperatura de cristalización superior a 150° C y
c) una masa de moldeo hecha de copolímero de vinilacetato de etileno, como adhesivo,
15. y unirse las capas, en estado todavía flúido de fusión, en la tobera o poco después de la tobera.
- La realización del proceso de coextrusión conforme a este invento puede efectuarse según diversas modalidades, que fundamentalmente se distinguen en la forma de la tobera empleada y en el tipo de la unión. En general, las masas de moldeo se plastifican por separado en la extrusora y las fusiones se llevan a toberas para capas múltiples, en las cuales el adhesivo viene a disponerse entre la capa de polietileno y la capa de poliéster. Empleando una tobera circular para capas múltiples la unión se consigue en la tobera o poco después de ella por insuflación de la capa más interna con un gas inerte (por ejemplo, aire, nitrógeno o anhídrido carbónico); es el procedimiento de coextrusión en manga. Luego la hoja compuesta se extrae de la
20.
25.

- manera ordinaria por medio de rodillos expresores. Cuando se emplean toberas de ranura ancha para capas múltiples, la unión se efectúa, o bien mediante una disposición correspondiente de los intersticios individuales de las toberas,
5. todavía en la propia cabeza de la tobera, y extrayendo luego por medio de rodillos refrigerados y rodillos compresores, o bien fuera de la cabeza de la tobera, por presión en un intersticio entre rodillos refrigeradores y rodillos compresores, después de lo cual la extracción de la hoja
10. compuesta puede realizarse por medio de dispositivos conocidos. Si se emplean varias toberas simples de ranura ancha, la unión de las diversas películas de fusión puede efectuarse, por ejemplo, mediante presión en el intersticio entre un rodillo refrigerador y un rodillo compresor.
15. Por el procedimiento que se ha mencionado antes es en principio posible fabricar hojas compuestas que además de la capa adherente estén constituidas por una o varias capas de polietileno y de poliéster. El espesor de las capas se determina según la finalidad de empleo. La capa adherente a base de copolímero de vinilacetato de etileno no
20. es de preferencia más gruesa de 10 micras, y en particular de 5 micras, y la capa de polietileno y la de poliéster tienen en general 15 micras a lo menos, y en particular 20 micras a lo menos, de espesor. El límite superior del espesor de estas últimas capas, que puede ser de hasta 100 micras y
25. más, se determinada según el espesor que se requiera para la capa en la hoja compuesta embutida. La embutición puede realizarse a temperaturas de 80 a 150° C, y preferentemente de 90 a 130° C. Cuando la temperatura de cristalización de la

5. lámina de poliéster se halla en las cercanías del límite inferior, se elegirá una temperatura relativamente más baja, para evitar la cristalización. Con índices altos de T_K , puede elegirse también para la operación de embutición una temperatura correspondientemente más alta del intervalo que se ha indicado.

10. Las hojas compuestas de este invento presentan extraordinariamente transparencia y capacidad de embutición, y es sorprendente que la transparencia y la solidez de adherencia se conserven por completo aún después del proceso de embutición. Se distinguen además por el brillo de la superficie, muy buena resistencia mecánica, capacidad para la soldadura y el sellado, efecto de mantenimiento en fresco, inocuidad fisiológica y ausencia de todo olor propio.

15. En virtud de estas propiedades son excelentes como material de embalaje transparente, en particular para los alimentos. Con el fin de mejorar el efecto de mantenimiento en fresco y reducir la permeabilidad a los gases puede aplicarse a la superficie de las hojas compuestas, de manera conocida, un lacado de cloruro de polivinilideno, por ejemplo.

20.

25. El ejemplo que sigue explica el invento con más detalle. La viscosidad intrínseca de los poliésteres se determina a 30° C en una solución al 1 % hecha de partes iguales de fenol y de tetracloroetano. El método de medición para la temperatura de cristalización se ha indicado ya antes. La temperatura de cristalización del poliéster en la hoja compuesta se determina en una muestra recortada, empleando un calorímetro explorador diferencial DSC-1B de la

firma Perkin-Elmer y con una velocidad de calentamiento de 16° C por minuto.

Ejemplo

- En la extrusora I de una instalación Rotex 25
5. D/15 para hojas insufladas de tres capas, de la firma Kiefel, de Worms, se plastifica y transporta a 250 revoluciones por minuto y a temperaturas de 195° C Lupolen 3020 D (IDPE) de la BASF. En la extrusora II se procede a temperaturas de 175° C y con 125 revoluciones por minuto a la plasticificación de un copolímero de vinilacetato de etileno (Nipoflex 750, de la Nippon Leather Ind. Co.), mientras en la
10. extrusora III se plastifica y transporta, a temperaturas de 250° C y con 80 revoluciones por minuto, un copoliéster de tereftalato de polietileno con 7,5 moles % de 2,2-dimetil-bis-(4,4'-hidroxietoxifenil)-propano (respecto al componente dióxico), que presenta una viscosidad intrínseca de 1,08 dl/g y cuya temperatura de cristalización no es ya mensurable. Después de salir de la ranura de una tobera redonda para capas múltiples, las fusiones se unen por insuflación
15. con aire de la manga interior, con lo que el Lupolen 3020 D viene a quedar dentro y el copoliéster viene a quedar fuera, mientras el Nipoflex 750 actúa de adhesivo. La tobera redonda para capas múltiples, o sea el cabezal soplador, se mantiene a 225° C. La hoja se extrae de la manera
20. ordinaria, mediante rodillos expresores, con una velocidad de 4,5 metros por minuto. El espesor de las capas es, en la sucesión de Lupolen 3020 D / Nipoflex 750 / copoliéster, de 40 milimicras / 4 milimicras / 25 milimicras. La hoja es completamente transparente y presenta en una máquina Mahaffy
- 25.

& Harder para embutir y embalar extraordinaria capacidad de embutición, además de conservarse completamente transparente después del proceso de embutición y de no despegarse las láminas individuales.

5.

REIVINDICACIONES

=====

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 1554/74 del 5 de Febrero de 1974.

10.

1. Procedimiento para la fabricación de hojas compuestas embutibles transparentes a base de poliolefinas y poliésteres, especialmente hechas de láminas de polietileno sin estirar, de láminas de poliéster sin estirar dotadas de una temperatura de cristalización de 150° C por lo menos, medida en la lámina y de un adhesivo, caracterizado por coextruirse en forma de capa con una tobera para capas múltiples o con varias toberas simples,

15.

- a) a lo menos una masa de moldeo de polietileno,
- b) a lo menos una masa de moldeo de poliéster hecha

20.

o a base de tereftalato de polietileno con temperatura de cristalización superior a 150° C y

- c) una masa de moldeo hecha de un copolímero de vinilacetato de etileno, como adhesivo,

25.

y unirse entre sí las capas, todavía en estado fluido de fusión, en la tobera o poco después de la tobera.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la temperatura de cristalización es de 160° C por lo menos, y preferentemente de 170° C por lo

menos.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la masa de moldeo de polietileno se compone de polietileno de densidad baja.

5.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la masa de moldeo de poliéster se compone de un tereftalato de polietileno que contiene intracóndensados 25 moles % a lo menos, y preferentemente 40 moles % a lo menos, de radicales de ácido tereftálico, más 25 moles % a lo menos, y preferentemente 40 moles % a lo menos, de radicales etilenglicólicos, respecto al poliéster.

10.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que el tereftalato de polietileno contiene de 1 a 10 moles % de radicales de ácido isoftálico.

15.

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que el tereftalato de polietileno contiene de 1 a 10 moles %, y en particular de 2,5 a 7,5 moles %, de radicales de 2,2'-dimetil-bis-(4'-hidroxietoxifenil)propano.

20.

7.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que el tereftalato de polietileno contiene de 1 a 7 moles %, y en particular de 2,5 a 5 moles %, de trimetilhexandiol-1,6.

25.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el copolímero de vinilacetato de etileno presenta un punto de fusión de 40 a 95°C, y preferentemente de 45 a 75°C.

9.- Procedimiento para la fabricación de hojas compuestas embutibles transparentes a base de poliolfinas y po-

liésteres.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 15 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 4 Febrero de 1975

p.a.

J. L. MORA

p. a.

Firmado: JOSE L. MORA