

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 545**

51 Int. Cl.:

**C08L 27/06** (2006.01)

**C08L 67/02** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2005 E 05770100 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 1844101**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una lámina o una banda de lámina a partir de una mezcla de polímero de cloruro de vinilo o poli(cloruro de vinilo) y lámina producida con el mismo**

30 Prioridad:

**27.01.2005 DE 102005003776**

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

**26.05.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRIGO, THORSTEN;  
SCHRAUF, ROLAND y  
KÜRMYER, WERNER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 536 545 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

Procedimiento de fabricación de una lámina o una banda de lámina a partir de una mezcla de polímero de cloruro de vinilo o poli(cloruro de vinilo) y lámina producida con el mismo

5 La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una lámina o una banda de lámina a partir de una mezcla con del 5 al 94 % en peso de polímero de cloruro de vinilo o poli(cloruro de vinilo) y un valor de K de 50 a 90, con el 2 al 25 % en peso de aditivos y un polímero, en el que los porcentajes en peso se refieren al peso total de la masa para moldear, así como una lámina producida a partir de la masa para moldear.

10 A partir de la mezcla se produce mediante plastificado y posterior extrusión a través de una tobera o mediante calandrado una lámina o una banda de lámina, que puede continuar procesándose en la línea y/o fuera de la línea, por ejemplo mediante estiramiento.

15 Las composiciones de poli(cloruro de vinilo) plastificadas y rígidas se modifican de un modo en sí conocido mediante la adición de diferentes aditivos, para obtener el perfil de propiedades deseado. Las composiciones de PVC conocidas pueden moldearse en caliente y son adecuadas para una cantidad de aplicaciones, por ejemplo como láminas para embalaje, láminas contraíbles y láminas rígidas. Para la modificación de láminas de PVC se usan agentes modificantes para mejorar la resistencia a los impactos, mejorar la estabilidad térmica, coadyuvantes para mejorar la capacidad de procesamiento y el expelido de la instalación de producción, lubricantes para mejorar el comportamiento de gelificado durante la fabricación, auxiliares de deslizamiento para mejorar la termomoldeabilidad y el estiramiento, agentes de mateado para reducir el brillo y similares. La proporción en peso de los distintos aditivos se encuentra según los requerimientos entre el 0,1 y más del 40 % en peso. Para mejorar la capacidad de deslizamiento y el estiramiento de composiciones de poli(cloruro de vinilo), se usan preferentemente copolímeros de cloruro de vinilo.

25 Por el documento EP- 0 172 479 B1 se conoce una lámina con superficie mate y áspera a base de polímeros de cloruro de vinilo y sustancias de relleno. Además, a esta lámina se le añaden lubricantes y estabilizadores térmicos. Como sustancia de relleno se usa almidón con del 1 al 15 % en peso, con respecto a la suma del peso del material de lámina. Mediante estas sustancias de relleno se logran láminas de poli(cloruro de vinilo) a base de polímeros de cloruro de vinilo con pesos moleculares muy diferentes, un buen mateado y aspereza y simultáneamente un enturbiamiento interno lo más reducido posible. Como polímeros de cloruro de vinilo pueden usarse a este respecto homocopolímeros de cloruro de vinilo o copolímeros de cloruro de vinilo, que se han producido mediante uno de los procedimientos habituales de polimerización, es decir según polimerización en emulsión, la polimerización en suspensión o polimerización en masa. La proporción de los comonómeros en los copolímeros, en general, es como máximo del 20 % en peso, con respecto al copolímero.

35 De la publicación DE 27 16 853 se conoce una lámina con superficie mate y áspera, que se compone de un polímero de cloruro de vinilo, un estabilizador y un lubricante y que se fabricó mediante calandrado de amasado en rodillo. El polímero de cloruro de vinilo posee en una cantidad del 10 al 40 % en peso un peso molecular promedio de 110.000 a 190.000 y en una cantidad del 60 al 90 % en peso, en cada caso con respecto a la suma del polímero de cloruro de vinilo, un peso molecular promedio de 45.000 a 75.000. El estabilizador se selecciona de un grupo de estabilizadores de estaño y el lubricante del grupo de los ésteres del ácido montánico, ácido esteárico, bis-esteariletildiamina, bis-palmitoiletildiamina y éster de glicerina del ácido oleico, siendo la cantidad del estabilizador del 0,5 al 2 % en peso y la cantidad de lubricante del 0,1 al 2 % en peso, en cada caso con respecto al polímero de cloruro de vinilo. El agente modificador para aumentar la resistencia al impacto se selecciona del grupo de los copolímeros de acrilnitrilo- butadieno-estireno, metilmetacrilato-butadieno, estireno y metilmetacrilato-acrilnitrilo-butadieno-estireno, en una cantidad del 3 al 15 % en peso, con respecto al copolímero de cloruro de vinilo.

45 El documento EP 1 066 339 B1 describe un procedimiento para producir una lámina o una hoja a partir de una composición de resina de poliéster mediante calandrado. El componente poliéster de la resina es un poliéster amorfo o semicristalino, que presenta un semiperiodo de cristalización en estado fundido de al menos 5 min. El componente poliéster se compone de al menos el 80 % en moles de un componente residual de diácido, del 80 al 100 % en moles de un componente residual de diol y del 0 al 20 % en moles de un diol modificado. El componente residual de diácido se basa en un 100 % en moles en un residuo de diácido y el residuo de diol se basa en un 100 % en moles en un residuo de diol. La composición de resina incluye un aditivo, que es un lubricante interno o un antideslizante o una mezcla de los mismos. La cantidad del aditivo añadido se encuentra entre el 0,01 al 10 % en peso basado en el peso total de la composición de resina.

55 Tales composiciones de resina de poliéster amorfas o semicristalinas, sorprendentemente, son adecuadas para el calandrado mediante procedimientos habituales de calandrado para la fabricación de láminas u hojas uniformes. Tales compuestos de resina de poliéster se comercializan con el nombre comercial de Tsunami® de la empresa Eastman Chemical Corp., Tennessee, EE.UU. Las composiciones de resina de poliéster habitualmente se usan para la producción de láminas de poliéster como polímeros base que por lo general presentan un peso mayor al 96 % en peso, con respecto al peso total de las láminas de poliéster.

La publicación JP 2002167487 A tiene el objetivo de proporcionar un material de reciclado polimérico a base de PVC, habiéndose procesado el PVC una o varias veces. Para mejorar las propiedades de aislamiento eléctrico y la resistencia a altas temperaturas del material de reciclado se prevé mezclar el residuo de PVC que se va a procesar con poliéster que también se ha procesado una o varias veces, en particular se ha colado. El poliéster contiene además del 1 al 40 % en peso de poli(tereftalato de butileno).

La publicación US 4 401 720 se refiere a composiciones de PVC-Plastisol que se usan como adhesivo para laminar estructuras. Las composiciones de Plastisol se pueden fundir para dar láminas, pero no se ha encontrado ninguna indicación de que puedan extrudirse o calandrarse para dar láminas. En la publicación se describe una mezcla de poli(cloruro de vinilo) y un poliéster, a la que se añade un plastificante.

En las láminas de PVC habituales se usan como agentes modificadores los copolímeros habituales de acrilnitrilo-butadieno-estireno, metacrilato de metilo-butadieno-estireno, metacrilato de metilo-acrilnitrilo-butadieno-estireno, metacrilato de metilo y polietileno clorado, poli(metacrilato de metilo) y etileno-acetato de vinilo como componentes de resistencia al impacto en una cantidad del 1 al 20 % en peso, con respecto al peso de la lámina de PVC. Los lubricantes habituales de las masas para moldear de PVC, a partir de las que se fabrican las láminas de PVC, son ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas de ácido graso, jabones metálicos, ésteres de alcoholes grasos con alcoholes mono o polihidroxílicos, ésteres de ácidos dicarboxílicos con alcoholes mono o polihidroxílicos, ésteres de alcoholes grasos y ácidos dicarboxílicos con alcoholes polihidroxílicos, los denominados ésteres mixtos o ésteres complejos, ésteres de ácido ftálico con alcoholes mono o polihidroxílicos o ceras naturales o sintéticas. La cantidad de lubricantes es del 0,1 al 2 % en peso, con respecto al peso total de la masa para moldear. Los estabilizadores térmicos conocidos son estabilizadores de estaño, especialmente carboxilatos de estaño, mercáptidos de estaño y dioglicolatos de estaño. Además pueden usarse estabilizadores metálicos a base de calcio, cinc, bario, cadmio y otros estabilizadores orgánicos exentos de metales y estabilizadores inorgánicos, como por ejemplo captadores de cloro a base de dihidrotalcita. La proporción de los termoestabilizadores, por lo general, asciende del 0,3 al 5 % en peso, con respecto al peso total de la masa para moldear.

Es un objetivo de la invención proporcionar un procedimiento de producción de láminas, así como láminas a base de poli(cloruro de vinilo) o polímero de cloruro de vinilo, en el que en comparación con láminas de PVC que contienen modificadores estándar como componentes de resistencia al impacto, al menos algunas de las propiedades siguientes como termomoldeabilidad, capacidad de estiramiento, resistencia, pasteurizabilidad y defectos ópticos, como manchas, se presentan mejoradas, aumentando por lo tanto la transparencia a la luz, la neutralidad de color y la foto y termoestabilidad de las láminas.

Este objetivo se cumple según la invención mediante un procedimiento de fabricación de una lámina o una banda de lámina a partir de una mezcla de polímero de cloruro de vinilo o poli(cloruro de vinilo), políesteres y aditivos que comprende las etapas de

(a) seleccionar un polímero de cloruro de vinilo o poli(cloruros de vinilo) en polvo, en forma de pellas o granulado con un valor de K de 50 a 90 y una proporción  $\geq 5$  % en peso en la mezcla y mezclar con aditivos del grupo de agentes modificadores constituido por polímeros de alto peso molecular, estabilizantes, ceras, antibloqueantes, colorantes, plastificantes, coadyuvantes de procesamiento con una proporción del 2 al 25 % en peso de la mezcla;

(b) seleccionar un poliéster amorfo o semicristalino en polvo, en forma de pellas o granulado con un semiperiodo de cristalización en el estado fundido de al menos 5 min, con una proporción del 5 al 90 % en peso de la mezcla;

(c) plastificar y fundir la mezcla según las etapas (a) y (b);

(d) calandrar la mezcla fundida mediante introducción en la rendija para compresión de dos rodillos de calandrado de una calandra con rodillos a temperaturas de 150 a 250 °C para moldear una lámina o una banda de lámina, y

(e) estirar la lámina o banda de lámina en un procedimiento en línea o fuera de línea con un grado de estiramiento de 3 a 7 en dirección longitudinal o transversal.

En un desarrollo ulterior de la invención, el poli(cloruro de vinilo) es del 60 al 80 % en peso de la mezcla y su valor de K asciende de 50 a 65 y los aditivos presentan una proporción del 2 al 16 % en peso y el poliéster  $\geq 10$  en peso en la mezcla.

En otra forma de realización de la mezcla según la invención, el poli(cloruro de vinilo) presenta un valor de K de 60 y una proporción del 60 al 62 % en peso en la mezcla y la proporción del poliéster asciende del 20 al 30 % en peso de la mezcla. Preferentemente, las proporciones del poli(cloruro de vinilo) se ubican en el 70 al 72 % en peso y la proporción del poliéster en el 15 % en peso de la mezcla. El poli(cloruro de vinilo) presenta especialmente un valor de K de 60, una proporción del 60 al 62 % en peso y el poliéster una proporción del 23 al 27 % en peso, especialmente del 25 % en peso de la mezcla.

- Los aditivos de la mezcla, de modo ventajoso se seleccionan del grupo de agentes modificadores, preferentemente polímeros de alto peso molecular, estabilizadores, ceras, antibloqueantes, colorantes, plastificantes, coadyuvantes de procesamiento. El polímero de cloruro de vinilo incluye en una forma de realización según la invención dos componentes, de modo que la masa para moldear contiene polímero de cloruro de vinilo con un valor de K de 50 a 65, una proporción del 55 al 70 % en peso de la mezcla y polímero de cloruro de vinilo con un valor de K de 70 a 90, una proporción del 15 al 25 % en peso de la masa. Preferentemente el polímero de cloruro de vinilo se compone de copolímero de cloruro de vinilo, que como comonomero contiene etileno, propileno o acetato de vinilo con una proporción del 1 al 45 % en peso del copolímero de cloruro de vinilo. El poliéster contenido en el conjunto de la mezcla se añade en polvo, en forma de pellas o granulado a la mezcla.
- A partir de la mezcla se producen láminas, bandas de láminas.
- Las láminas, o bien, bandas de láminas según la invención, se obtienen al extrudar, o bien, calandrar la masa para moldear dando una lámina, o bien, una banda de lámina sin estirar con un espesor de 100  $\mu\text{m}$  a 1 mm. Esta lámina, o bien, banda de lámina puede usarse directamente o estirarse en una etapa de procedimiento posterior (en línea y/o fuera de línea). El grado de estiramiento puede ascender a valores de 3 a 7, especialmente de 3 a 4. Mediante el estirado se obtienen láminas más delgadas con una elevada modificación de medida en el sentido de estiramiento (láminas contraíbles). El grado de estiramiento está dado por el cociente del espesor de lámina previo al estiramiento y el espesor de lámina después del proceso de estiramiento. La lámina estirada presenta un espesor de 20  $\mu\text{m}$  a 800  $\mu\text{m}$ , especialmente de 35 a 200  $\mu\text{m}$ . El enturbiamiento de una lámina asciende del 2 al 5 % con un espesor de lámina de 50  $\mu\text{m}$  y 9 al 16 % con un espesor de lámina de 200  $\mu\text{m}$ .
- Especialmente la resistencia a la rotura por impacto de la lámina estirada longitudinal/transversalmente con un espesor de lámina de 50  $\mu\text{m}$  es de 150 a 230 / 580 a 980  $\text{kJ/m}^2$ . La resistencia a la rotura por impacto de una lámina sin estirar con un espesor de lámina de 200  $\mu\text{m}$  es longitudinal/transversalmente de 230 a 330  $\text{kJ/m}^2$  / 330 a 420  $\text{kJ/m}^2$ .
- El módulo E de la lámina según la invención es longitudinal/transversalmente de 1400 a 3500  $\text{N/mm}^2$  / 1400 a 3500  $\text{N/mm}^2$  para un espesor de lámina en el intervalo de 35 a 200  $\mu\text{m}$ .
- El procedimiento de fabricación de una lámina o una banda de lámina a partir de una mezcla comprende la etapa de la reivindicación 1.
- La ulterior conformación del procedimiento resulta de las características de las reivindicaciones 2 a 6.
- Las láminas según la invención entre otras aplicaciones se usan como lámina para embalaje, lámina contraíble, lámina para muebles, para casetones de techo, así como láminas para imprimir o escribir sobre su superficie. Dado que las láminas son termoformables y/o estirables, se usan ante todo como láminas para embalaje y láminas contraíbles.
- A continuación se explica la invención en mayor detalle mediante ejemplos de láminas.
- Los ejemplos de láminas indicados en las Tablas 1 y 2 a continuación incluyen los ejemplos comparativos 1 a 3, 7 y los ejemplos de la invención 4 a 6. En la receta de las respectivas láminas se indican las denominaciones químicas de los distintos componentes de las láminas, sus denominaciones de marcas, o bien, del respectivo proveedor.
- Los ejemplos comparativos 1 a 3 se refieren a láminas de PVC con proporciones menores de PVC desde el Ejemplo comparativo 1 al Ejemplo comparativo 3 y proporciones en aumento de copolímeros de acetato de vinilo/ cloruro de vinilo en las láminas. El ejemplo comparativo 7 es una lámina de PET con una proporción del 97,5 % en peso de poliéster en la lámina. Este poliéster es un poliéster del tipo revelado y patentado en el documento EP-0 1 066 339 B1 de la empresa Eastman Chemical Co., Tennessee, EE.UU.
- La medición del semiperiodo de cristalización del poliéster se describe en detalle en la reivindicación 1 de la patente europea a la que se hace referencia a este respecto.
- En las láminas de la invención de los ejemplos 4 a 6 la proporción de PVC en las respectivas mezclas de PVC/PET se reduce desde el ejemplo 4 al ejemplo 6 y aumentan las proporciones del poliéster según la patente europea que se indicó previamente, en la que como modificador se usó el poliéster en lugar de los copolímeros de acetato de vinilo /cloruro de vinilo. Los demás aditivos de las láminas tuvieron en cada caso proporciones idénticas de peso en las láminas en los ejemplos comparativos 1 a 3 y en los ejemplos según la invención 4 a 6.
- Se entiende por polímero de cloruro de vinilo los productos de homopolimerización de cloruro de vinilo y/o copolimerización de cloruro de vinilo. A este respecto, el poli(cloruro de vinilo) es el polímero que se produce por homopolimerización de cloruro de vinilo, formando parte así de los productos de homopolimerización de cloruro de vinilo. El valor de K de los productos de polimerización de cloruro de vinilo equivale a una cifra característica, que es correlativa con el grado medio de polimerización, o bien, el peso molecular promedio y, como se sabe, se ajusta al cumplir una determinada temperatura durante la polimerización y/o la adición de reguladores. El valor de K de un polímero de cloruro de vinilo se determina según la norma DIN 53 726, disolviéndose el polímero de cloruro de vinilo

en ciclohexanona.

La masa para moldear contiene en una forma de realización poli(cloruro de vinilo) con un valor de K de 60 y con el 50 al 75 % en peso, con respecto al peso total de la masa para moldear. Como modificador respecto de la resistencia a la rotura por impacto se usa un copolímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno de por ejemplo el 10 % en peso, con respecto a la masa para moldear. La masa para moldear según la invención contiene una cantidad reducida de coadyuvante de procesamiento, por ejemplo un copolímero de metacrilato de metilo-éster acrílico-estireno del 1 al 2 % en peso, con respecto a la masa para moldear, especialmente del 1 % en peso. Además se usó como estabilizador térmico un estabilizador de organo-estaño-azufre, como dioctilestaño-bis-(éster 2-etil-1-hexilílico del ácido tioglicólico) con más del 70 % y monoctilestaño-tris-(éster 2-etil-1-hexilílico del ácido tioglicólico) con menos del 30 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad del estabilizador. La proporción del estabilizador en la masa para moldear es del 1 a 2 el % en peso, especialmente del 1,5 % en peso.

Como lubricantes se usan preferentemente mezclas de ésteres complejos y de glicina, así como ácidos monocarboxílicos alifáticos, no ramificados, saturados, como ácido palmítico y ácido esteárico. La cantidad eficaz del lubricante por lo general es del 0,1 al 2,5 % en peso, especialmente del 0,3 % en peso, con respecto al peso total de la masa para moldear. El segundo componente esencial de la mezcla del polímero de cloruro de vinilo o bien, poli(cloruro de vinilo) y un polímero es un poliéster amorfo, semicristalino, que se usa en una cantidad del 5 al 90 % en peso, con respecto a la masa para moldear. Este poliéster es un producto de comercialización habitual de la empresa Eastman Chemical Co., Tennessee, EE.UU., como se describe en la patente europea EP 1 066 339 B1. Este poliéster es un componente de la masa para moldear según la invención en lugar de los copolímeros habituales de cloruro de vinilo y acetato de vinilo. Como agente antibloqueante en general se agrega además, caolín o creta en una cantidad del 0,1 al 0,5 % en peso, especialmente del 0,2 % en peso, con respecto a la cantidad de la masa para moldear.

La masa para moldear, naturalmente, también puede teñirse con ayuda de los correspondientes agentes colorantes, o bien, sustancias colorantes, realizándose el teñido a blanco preferentemente con dióxido de titanio y/o creta. Como agente ignífugo puede añadirse además trióxido de antimonio y como agente antiestático preferente, sal de amonio cuaternaria. Del mismo modo pueden añadirse los plastificantes habituales y otros coadyuvantes de procesamiento. El procesamiento de la masa para moldear de la que se parte al producir las láminas de la invención se efectúa por mezclado de un polímero de cloruro de vinilo o poli(cloruro de vinilo) en polvo, en forma de pellas o granulado con del 5 al 94 % en peso y un valor de K de 50 a 90 con aditivos, cuya proporción es del 2 al 25 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la masa para moldear, mediante la adición de un poliéster amorfo o semicristalino en polvo, en forma de pellas o granulado con una proporción del 5 al 90 % en peso de la masa para moldear. La masa para moldear se plastifica, se funde y al calandrar se forma una lámina o banda de lámina, que se lamina al ser llevada a través de una ranura de compresión de dos cilindros de calandrado de una calandra de cilindros, a temperaturas de 150 a 250 °C de los cilindros de calandrado. Allí se aplica el procedimiento de calandrado de amasado por rodillos conocido para el polímero de cloruro de vinilo. Previo a los cilindros de la calandra de 4 a 6 cilindros que, por lo general, incluye rodillos extremadamente lisos de cromado duro, se forma en cada ranura de cilindro un cuerpo de amasado en rotación, que es denominado amasado por rodillos. La lámina calandrada se desprende del último rodillo de calandra y se enfría y se enrolla mediante rodillos refrigeradores. A continuación, además, puede efectuarse en una etapa de procedimiento en línea y/o fuera de línea, por ejemplo un proceso de estiramiento en sentido longitudinal y/o transversal con un grado de estiramiento de 3 a 7. La lámina, a este respecto, se vuelve más fina y adquiere la capacidad de contraerse (elevados valores de modificación de medida en el sentido del estiramiento).

La lámina por lo general tiene un espesor de 100 µm a 1 mm y se estira según necesidad con un grado de estiramiento de 3 a 7 hasta alcanzar valores de espesor de, por ejemplo, 20 a 250 µm. El grado de estiramiento es el cociente del espesor de la lámina previo al estiramiento y preferentemente es de 3 a 4. Así se obtienen láminas con un espesor de 20 a 250 µm y preferentemente con un espesor de 35 a 200 µm.

En las láminas se midieron las siguientes propiedades.

1. El espesor se determinó según la norma DIN 53370 mediante un dispositivo de sondeo de la empresa Mitutoyo, Japón, del tipo 543/250 B. En las mediciones puntuales se colocó la lámina entre las superficies de medición abiertas del dispositivo de sondeo, que luego se cerraron sin producirse impactos. El espesor se leyó del dispositivo de sondeo.

2. El enturbiamiento significa la parte porcentual de la luz difusa en sentido de avance del caudal total de luz que atraviesa la lámina. La medición del enturbiamiento se produce con un desarrollo propio de la empresa de un dispositivo de medición, que presenta una geometría similar a la geometría del dispositivo de medición según la norma ASTM D 1003-61.

3. La medición de la pasteurizabilidad se realiza según una instrucción interna de fábrica. Para ello, se suelda una lámina alrededor de un cilindro de vidrio con tetrahidrofurano y se coloca en un baño de agua con la temperatura de pasteurización indicada. Después de almacenamiento en el agua se retira la lámina del cilindro de vidrio y se determina el enturbiamiento.

4. Radio de canto. Esta medición se realiza según una instrucción interna de fábrica. La lámina se moldea mediante moldeo en negativo en un molde al vacío con tres temperaturas diferentes que ascienden en etapas de 20 °C hasta obtener pequeños vasos redondos. Se mide ópticamente el radio entre la pared del vaso y el fondo del vaso. Este radio en primera instancia es grande y se reduce con mayor capacidad de flujo de una lámina durante el procedimiento de termomoldeado, es decir, se acerca más al radio de transición entre la pared y el fondo de la pieza moldeada. A este respecto solo se indica el radio de canto dado a una temperatura de 100 °C.
5. Resistencia a la rotura por impacto: La medición se realiza según la norma DIN EN ISO 8256 en sentido longitudinal y transversal mediante un mecanismo de péndulo. A este respecto, la lámina se estira mediante un solo movimiento de péndulo hasta producirse la rotura. La energía usada para ello se determina por la pérdida de energía del péndulo, realizándose una corrección para la fricción del indicador de seguimiento y el movimiento de impulsado.
6. Medición de módulo E: El módulo E se determina según la norma DIN EN ISO 527 en sentido longitudinal y transversal. Para ello se estira una tira de lámina fijada entre dos pinzas, con un ancho de 15 mm, una longitud de 170 mm y una longitud de fijación de 100 mm con una velocidad de avance constante predeterminada de 10 mm/min y condiciones de verificación predeterminadas, como por ejemplo, clima normalizado. Del diagrama registrado fuerza de tracción /modificación de longitud, se determina el módulo de elasticidad como elevación de la curva.
7. Modificación de medida en sentido transversal. Esa medición se realiza según la norma DIN 53377. Para ello, se coloca una lámina a una temperatura predeterminada de 75 °C y 95 °C durante 30 segundos en un baño de agua. Se mide a temperatura ambiente, la modificación de medida que se produjo.
8. Comienzo de la contracción: Se indica la temperatura -redondeada a etapas de 5 °C, en la que la lámina presenta una modificación de medida transversal menor al -1 % y una modificación de medida mayor al -5 %.
9. Manchas: Este valor se registra mediante un sistema de inspección de cámara fotográfica de la empresa Optical Controlsystem, Alemania, tipo FSP 600, que detecta fallas de efecto óptico, por ejemplo manchas, material termodegradado, pequeñas vesículas y similares durante el calandrado de una lámina en el procedimiento de transmisión. Se registran magnitudes de fallas en un intervalo de 500 a 2000  $\mu\text{m}$  y se indica la cantidad de fallas por 10  $\text{m}^2$  de superficie de lámina.
10. Termoestabilidad: Una mezcla que se va a analizar de PVC, aditivos y otros polímeros se lamina en el carro de dos rodillos con parámetros definidos, como una temperatura de superficie de rodillos de 185 °C, una temperatura de amasado de 180 °C, una velocidad del rodillo 1 de 6,7 m/min y del rodillo 2 de 6,9 m/min y un espesor de lámina de 400  $\mu\text{m}$ . En función del tiempo, se evalúa a simple vista el grado de amarilleo, es decir, la termodegradación y se clasifica cualitativamente con las calificaciones 1 a 6 (notas del sistema escolar), indicando la calificación 1 una degradación mínima y la calificación 6 una degradación fuerte. Para la documentación también pueden tomarse pequeñas muestras en breves intervalos de tiempo y colocarse en serie sobre una superficie sólida.
11. Neutralidad cromática: Las láminas se mide por colorimetría según la norma DIN 6174 con brillo. Para ello, las láminas se colocan en cinco capas sobre un azulejo blanco.
12. Ensayo de solidez a la luz (suntest): En esta medición se colocan láminas con una superficie de aproximadamente 480  $\text{cm}^2$  en un ambiente de ensayo y se iluminan en un intervalo de longitud de onda de 270 a 1100 nm con una potencia de irradiación de 585  $\text{W}/\text{m}^2$ . Después de 24 horas en cada caso, se realiza una medición de color de la lámina de una capa con brillo según la norma DIN 6174 y posteriormente se realiza una comparación con una muestra de lámina sin irradiación de luz. Se determina el tiempo después del que se produce una diferencia de color de  $dE = 5,0$ .
- En la Tabla 1 se resumen las recetas, las materias primas y sus proveedores, así como las denominaciones químicas de las materias primas; y en Tabla 2 las propiedades y las unidades de medida para los espesores de lámina de 200  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$  para el Ejemplo comparativo 1 a 3 y 7 y los ejemplos según la invención 4, 5 y 6.
- A este respecto, se mostró que el enturbiamiento de las láminas de la invención según los Ejemplos 4 y 5 es menor que el de las láminas del Ejemplo comparativo 1 y 3. El enturbiamiento de una lámina estirada con un espesor de 50  $\mu\text{m}$  es del 2 al 5 %. La pasteurización con las láminas de la invención puede realizarse a una temperatura mayor a 50 °C y a 90 °C, mientras que en las láminas del Ejemplo comparativo es inferior a 50 °C. Con mayor proporción de poliéster en las láminas de la invención, la temperatura para la pasteurización se aproxima a la temperatura de 85 °C para la pasteurización de una lámina del ejemplo comparativo 7.
- El radio de canto de las láminas de la invención con un espesor de 200  $\mu\text{m}$  de los Ejemplos 4 y 5 es menor que aquel de una lámina según el Ejemplo 1, lo que es un indicio de una mejor deformabilidad térmica de las láminas de la invención. El radio de canto a una temperatura de 100 °C es de 1,2 a 2,0 mm, especialmente de 1,4 a 1,8 mm.

La resistencia a la rotura por impacto en sentido longitudinal / transversal es notablemente superior en las láminas de la invención que en las láminas del Ejemplo comparativo 1 a 3 y 7.

5 El módulo E en sentido longitudinal / transversal es menor en las láminas de la invención que en las láminas del Ejemplo comparativo 1 a 3 y aproximadamente igual que el módulo E de la lámina de PET pura del Ejemplo 7. El módulo E longitudinal/transversal de las láminas de la invención asciende de 1400 a 3500 N/mm<sup>2</sup> /1400 a 3500 N/mm<sup>2</sup>, para un espesor de lámina en el intervalo de 50 a 200 µm.

10 Las diferencias de medidas en sentido transversal a 95 °C de la lámina según la invención son hasta un 10 % mayores que las de las láminas de comparativas, mientras que a la temperatura de 75 °C la modificación de medidas de la lámina de la invención y de las láminas comparativas presenta aproximadamente los mismos valores. Pero dado que en las láminas sin PET es limitado el máximo grado de estiramiento y con ello la modificación de medida máxima posible, y produce una modificación máxima de medida del 66 % (Ejemplo 3), es posible aumentar el grado de estiramiento sin rotura en las recetas que contienen PET y así alcanzar valores próximos al 72 % (Ejemplo 6), lo que constituye una considerable mejora de esta cualidad. La modificación de medida de las láminas de la invención mediante contracción en sentido transversal es del 20 al 70 % a una temperatura de 75 °C y del 45 al 15 80 % a una temperatura de 95 °C.

El comienzo de la contracción de todas las láminas se realiza aproximadamente a la misma temperatura de 60 °C. La cantidad de fallas ópticas, en las láminas de la invención es menor en un factor 3 que en las láminas de los Ejemplos comparativos 1 a 3 y por 10 m<sup>2</sup> asciende a 10, es decir, que la cantidad es menor / igual a 10.

20 Para la neutralidad del color se aplica, que los valores  $\Delta L^*/\Delta a^*/\Delta b^*$  de las láminas de la invención sólo presentan leves diferencias frente a los mismos valores de una lámina del ejemplo comparativo 1, usándose esa lámina como estándar. Los valores de los colores de la lámina estándar son:  $L^* = 91,77$ ,  $a^* = -0,12$  y  $b^* = 3,38$ . En la Tabla 2a se indican las diferencias  $\Delta L^*/\Delta a^*/\Delta b^*$  de los valores cromáticos de la lámina estándar. Las diferencias en los Ejemplos muestran que entre los Ejemplos no se observan grandes diferencias. Los valores de los colores de una lámina se ubican en los intervalos de  $L^* = 91$  a 93,  $a^* = -0,2$  a  $+0,2$  y  $b^* = 3$  a 4.

25 El Ensayo de solidez a la luz muestra, que en las láminas de la invención se produce una diferencia de color recién después de tiempo más prolongado que en el caso de los ejemplos comparativos 1 y 3. Así, el tiempo para que se produzca una diferencia de color es de 8,8 h o bien, 14,5 h en las láminas de la invención de los Ejemplos 4 y 6, mientras que en los ejemplos comparativos 1 y 3 se produce una diferencia de color al cabo de 6,6 h o bien, 4,2 h.

Tabla 1a

Receta	Ejemplo de materia prima (proveedor)	Denominación química	Láminas de PVC		
			Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
M/S PVC	VINNOLIT S 3160 (Vinnolit)	poli(cloruro de vinilo) (preparado según el procedimiento en masa o suspensión con un valor de K de 60	86	56	16
Modificador	KANE ACE B 580 (Kaneka)	copolímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno	10	10	10
Coadyuvante de procesamiento	KANE ACE PA 101 (Kaneka)	copolímero de metacrilato de metilo-éster acrílico-estireno	1	1	1
Estabilizador	THERMOLITE 890F (Arkema)	dioctilestañobis(éster 2-etil-1-hexílico de tioglicol): > 70 % monocitlaestañobis(éster 2-etil-1-hexílico del ácido tioglicólico): < 30 %	1,5	1,5	1,5
Cera A	Ligalub 74 KE (Greven Fett Chemie)	mezcla de ésteres complejos y de glicerina	1	1	1
Cera B	Pisterene 4900 (Unichema)	ácidos monocarboxílicos alifáticos, no ramificados, saturados, principalmente ácido palmítico y estearico	0,3	0,3	0,3
Poliéster	Tsunami (Eastman)	v. el documento EP 1 066 339 B1	0	0	0
VAC-Copo	VINNOLIT S 3157/11 (Vinnolit)	Copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo (contenido de acetato de vinilo 11 %)	0	30	70
Antibloqueante	MICROCARB LB 10 T (Reverté)	Creta	0,2	0,2	0,2
Parámetro de estramiento	Unidad				
Grado máx. de estramiento	sin unidad (Cociente de espesor de prelámina y espesor después del proceso de estirado)		2,5	3,0	3,5
Temperatura de estramiento (Temp. de lámina)	[°C]		100	100	105

Tabla 1b

Receta	Ejemplo de materia prima (Proveedor)	Denominación química	Mezcla de PVC/PET				Lámina de PET
			Ejemplo s/inversión n 4	Ejemplo s/inversión n 5	Ejemplo s/inversión n 6	Ejemplo s/inversión n 7	
M/S PVC	VINNOLIT S 3160 (Vinnolit)	poli(cloruro de vinilo) (preparado según el procedimiento de masa o suspensión con un valor de K de 60)	71	61	51	0	
Modificador	KANE ACE B 580 (Kaneka)	copolímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno	10	10	10	0	
Coadyuvante de procesamiento	KANE ACE PA 101 (Kaneka)	copolímero de metacrilato de metilo-éster acrílico-estireno	1	1	1	1	
Estabilizador	THERMOLITE 890F (Arkema)	dioctilestañobis(éster 2-etil-1-hexílico de tioglicol): > 70 % monooctilestañotris-(éster 2-etil-1-hexílico del ácido tioglicólico): < 30 %	1,5	1,5	1,5	0	
Cera A	Ligalub 74 KE (Greven Fett Chemie)	mezcla de ésteres complejos y de glicerina	1	1	1	1	
Cera B	Pisterene 4900 (Unichema)	ácidos monocarboxílicos alifáticos, no ramificados, saturados, principalmente ácido palmítico y estearico	0,3	0,3	0,3	0,3	
Poliéster	Tsunami (Eastman)	v. el documento EP 1 066 339 B1	15	25	35	97,5	
VAC-Copo	VINNOLIT S 3157/11 (Vinnolit)	Copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo (contenido de acetato de vinilo 11 %)	0	0	0	0	
Anti-bloqueante	MICROCARB LB 10 T (Reverte)	Creta	0,2	0,2	0,2	0,2	
Parámetro de estiramiento	Unidad						
Grado máx. de estiramiento	sin unidad (Cociente de espesor de prelámina y espesor después del proceso de estirado)		3,0	3,5	4,0	5,0	
Temperatura de estiramiento (Temp. de lámina)	[°C ]		100	100	100	90	

Tabla 2a

Propiedades de la lámina	Unidad	Láminas de PVC			
		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 3
Espesor	µm	200	200	200	200
Enturbiamiento	%	12	/	13	8
Pasteurizabilidad	°C	< 50	< 50	< 50	< 50
Radio de canto a 100 °C	mm	3,0	/	/	/
Resistencia a la rotura por impacto (longitudinal/transversal)	kJ/m <sup>2</sup>	250/300	/	250/320	280/550
Módulo E (longitudinal/transversal)	N/mm <sup>2</sup>	2010/1920	/	/	2300/3500
Modificación de medida transversal a 95 °C	%	/	-60	/	-66
Modificación de medida transversal a 75 °C	%	/	-50	/	-55
Inicio de contracción	°C	/	60	/	55
Manchas	/10 m <sup>2</sup>	~40	~30	~30	/
Termoestabilidad (al cabo de 25 min de tiempo de espera)	notas escolares	2	/	4	/
Neutralidad cromática (patrón = Ejemplo 1)	$\Delta L/\Delta a/\Delta b$	/	/	/	0,74/0,14/0,27
Ensayo de solidez a la luz (alcanzado hasta dE 5)	horas	6,6	/	4,2	/

Tabla 2b

Propiedades de la lámina	Unidad	Mezcla de PVC/PET							
		Ejemplo s/invencción 4		Ejemplo s/invencción 5		Ejemplo s/invencción 6		Lámina de PET	
Espesor	µm	200	50	200	50	200	50	200	50
Enturbiamiento	%	9	3	10	4	16	5	/	/
Pasteurizabilidad	°C	75	75	75	75	80	80	85	85
Radio de canto a 100 °C	mm	1,8	/	1,6	/	1,4	/	/	/
Resistencia a la rotura por impacto (longitudinal/transversal)	kJ/m <sup>2</sup>	330/420	180/580	330/360	230/690	230/330	150/980	280 /310	170 /1600
Módulo E (longitudinal/transversal)	N/mm <sup>2</sup>	1590 /1400	1600 /2650	1660/1430	1870 /3000	1890 /1480	1490 /1420	1640 /1350	1500 /1300
Modificación de medida transversal a 95 °C	%	/	-60	/	-66	/	-72	/	-75
Modificación de medida transversal a 75 °C	%	/	-37	/	-47	/	-56	/	-65
Inicio de contracción	°C	/	60	/	60	/	60	/	60
Manchas	/10 m <sup>2</sup>	~10	/	~10	/	~10	/	~5	/
Termoestabilidad (al cabo de 25 min de tiempo de espera)	notas escolares	2	/	/	/	2	/	1	/
Neutralidad cromática (patrón = Ejemplo 1)	ΔL/Δa/Δb	/	-0,62 /0,18/0,34	/	-0,04/-0,04/0,36	/	/	/	/
Ensayo de solidez a la luz (alcanzado hasta dE 5)	horas	8,8	/	/	/	14,5	/	/	/

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de fabricación de una lámina o una banda de lámina a partir de una mezcla de polímero de cloruro de vinilo o poli(cloruro de vinilo), polésteres y aditivos, que comprende las etapas de
- 5 (a) seleccionar un polímero de cloruro de vinilo o poli(cloruros de vinilo) en polvo, en forma de pellas o granulado con un valor de K de 50 a 90 y una proporción  $\geq 5$  % en peso en la mezcla y mezclar con aditivos del grupo de agentes modificadores constituido por polímeros de alto peso molecular, estabilizantes, ceras, antibloqueantes, colorantes, plastificantes, coadyuvantes de procesamiento con una proporción del 2 al 25 % en peso de la mezcla;
- 10 (b) seleccionar un poliéster amorfo o semicristalino en polvo, en forma de pellas o granulado con un semiperiodo de cristalización en el estado fundido de al menos 5 min, con una proporción del 5 al 90 % en peso de la mezcla;
- (c) plastificar y fundir la mezcla según las etapas (a) y (b);
- 15 (d) calandrar la mezcla fundida mediante introducción en la rendija para compresión de dos rodillos de calandrado de una calandra con rodillos a temperaturas de 150 a 250 °C para moldear una lámina o una banda de lámina;
- (e) estirar la lámina o banda de lámina en un procedimiento en línea o fuera de línea con un grado de estiramiento de 3 a 7 en dirección longitudinal o transversal.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la temperatura media de estiramiento, o bien, la temperatura de la lámina durante el estiramiento es de 70 a 120 °C, especialmente 100 °C.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla se dispone en una amasadora, en un molino mezclador o en una extrusora a aproximadamente 130 a 190 °C, y a continuación se conforma mediante calandrado en una calandra de 3 a 6 rodillos dando una lámina o una banda de lámina.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el polímero de cloruro de vinilo se compone de un polímero de cloruro de vinilo en polvo con un valor de K de 50 a 65 y una proporción del 55 al 70 % en peso de la mezcla y un polímero de cloruro de vinilo en polvo con un valor de K de 70 a 90 y una proporción del 15 al 25 % en peso de la mezcla, que se mezclan entre sí, porque se añade a la mezcla poliéster amorfo o semicristalino en polvo, en forma de pellas o granulado y una proporción  $\geq 10$  % en peso de la mezcla y aditivos con una proporción  $\geq 5$  % en peso de la mezcla, la mezcla obtenida de este modo se plastifica y se funde y porque la mezcla fundida se calandra dando una lámina.
- 30 5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la superficie de la lámina se torna mate y áspera mediante calandrado de amasado por rodillos.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la superficie de la lámina se alisa y se le otorga un brillo intenso mediante cilindros pulidos de calandra.
- 35 7. Lámina, preparada según el procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, 5 y 6, presentando la lámina sin estirar calandrada a partir de la mezcla un espesor de 100  $\mu\text{m}$  a 1 mm y se estira en línea y/o fuera de línea con un grado de estiramiento de 3 a 7, dando una lámina con un espesor de 20  $\mu\text{m}$  a 800  $\mu\text{m}$ .
8. Lámina según la reivindicación 7, **caracterizada porque** el grado de estiramiento se encuentra entre 3 y 4.
9. Lámina según la reivindicación 7, **caracterizada porque** el espesor de lámina es de 35 a 200  $\mu\text{m}$ .
- 40 10. Lámina según la reivindicación 7, **caracterizada porque** el enturbiamiento de la lámina estirada con un espesor de 50  $\mu\text{m}$  es del 2 al 5 %, aumentando el enturbiamiento con un espesor de lámina creciente.
11. Lámina según la reivindicación 7, **caracterizada porque** la temperatura de pasteurización es superior a 50°C y de a 90 °C.
12. Lámina según la reivindicación 7, **caracterizada porque** el radio de canto de la lámina a una temperatura de 100 °C es de 1,2 a 2,0 mm.
- 45 13. Lámina según la reivindicación 7, **caracterizada porque** el radio de canto de la lámina a una temperatura de 100 °C es de 1,4 a 1,8 mm.
14. Lámina según la reivindicación 7, **caracterizada porque** la modificación de las medidas de la lámina mediante contracción en sentido transversal a una temperatura de 75 °C, se ubica en el intervalo del 20 al 70 %.
15. Lámina según la reivindicación 7, **caracterizada porque** la modificación de las medidas de la lámina mediante

## ES 2 536 545 T3

contracción en sentido transversal a una temperatura de 95 °C, se ubica en el intervalo del 45 al 80 %.

16. Lámina según la reivindicación 7, **caracterizada porque** los valores cromáticos de la lámina se ubican en los intervalos de  $L^* = 91$  a  $93$ ,  $a^* = -0,2$  a  $+0,2$  y  $b^* = 3$  a  $4$ .

5 17. Lámina según la reivindicación 7, **caracterizada porque** el módulo E longitudinal/ transversal es de 1400 a 3500 N/mm<sup>2</sup> / 1400 a 3500 N/mm<sup>2</sup> para un espesor de lámina en el intervalo de 50 a 200 µm.

18. Uso de una lámina según una de las reivindicaciones 7 a 17 como lámina termomoldeable y/o estirable.

19. Uso de una lámina según una de las reivindicaciones 7 a 17 como lámina para embalaje, lámina contraíble, lámina para muebles, lámina para tapizado de paredes, como lámina para imprimir o escribir sobre su superficie.