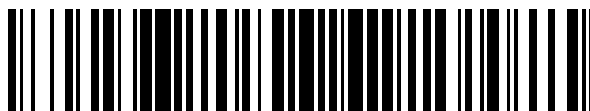


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 918**

51 Int. Cl.:

B32B 15/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2012** **E 12718954 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015** **EP 2701905**

54 Título: **Proceso para producir un sustrato metálico recubierto con polímero**

30 Prioridad:

28.04.2011 EP 11164219

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

09.10.2015

73 Titular/es:

TATA STEEL IJMUIDEN BV (100.0%)
Wenckebachstraat 1
1951 JZ Velsen-Noord, NL

72 Inventor/es:

PENNING, JAN PAUL;
BERENDS, ANKE MARJA;
STEEGH, MICHIEL y
WARINGA, CORNELIS JOHANNES

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 547 918 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

Proceso para producir un sustrato metálico recubierto con polímero

5 Esta invención se relaciona con un proceso para producir un sustrato metálico recubierto con polímero y un sustrato de tira de metal proporcionado con un recubrimiento polimérico.

10 En la industria del envasado el uso de sustratos recubiertos con polímero se está volviendo más y más común en la producción de latas. El sustrato recubierto con polímero puede producirse al extrudir una película polimérica fundida directamente sobre el sustrato metálico o mediante la producción de una película polimérica termoplástica que se lamina posteriormente, como una película sólida, sobre un sustrato metálico en una etapa del proceso de laminación integrada o separada.

15 La laminación se realiza usualmente mediante la conducción de la película polimérica y el sustrato a través de una línea de agarre de laminación formada por dos o más rodillos que presan el recubrimiento sobre la tira metálica. Una adhesión adecuada entre la película polimérica y el sustrato se logra mediante el sellado térmico de la película de recubrimiento polimérica sobre el sustrato metálico, en donde la película y/o el sustrato pueden calentarse para promover el sellado térmico, o mediante el uso de un promotor de adhesión (líquido) que se aplica a la película de recubrimiento polimérica y/o el sustrato antes de la etapa de laminación y que se cura posteriormente para obtener el efecto adhesivo.

20 En dependencia de la naturaleza del polímero termoplástico que se usa, la velocidad del sustrato a través del proceso de extrusión es limitada. Por ejemplo, para los poliésteres termoplásticos, que se usan comúnmente en los laminados de polímero-metal, las velocidades de extrusión se limitan a aproximadamente 150 a 250 m/min, en dependencia de la línea específica y el polímero. EP1019248 describe un proceso de extrusión en donde las velocidades de línea se limitan a la velocidad cuando la película colada de PET alcanza los límites superiores de extrusión. El límite se experimenta por los bordes inestables y las inestabilidades de flujo. Un proceso de laminación de película separado permite mayores velocidades de procesamiento, pero la capacidad de procesamiento y el éxito de la etapa de laminación es fuertemente dependiente de las propiedades mecánicas y físicas de la película. Las películas extrudidas a partir de poliésteres termoplásticos tales como PET son mecánicamente muy débiles y no pueden usarse en un proceso de laminación de película a una velocidad comercialmente viable. Además, las películas coladas de poliéster son susceptibles al 'envejecimiento físico', que tiende a degradar aún más las propiedades mecánicas y características de manejo cuando la película colada se almacena. Por estas razones las películas de poliéster para su laminación sobre sustratos metálicos suelen estirarse biaxialmente para alcanzar el nivel necesario de resistencia mecánica y estabilidad.

30 Sin embargo, la fabricación de películas de poliéster estiradas biaxialmente requiere un equipo complejo y a gran escala con gastos de capital excesivos y, debido a la escala del proceso, no permite fácilmente cambios en, por ejemplo, la composición de la película polimérica. Además, debido a que las películas estiradas biaxialmente son propensas a encogerse tras el calentamiento, las mismas necesitan recocerse o fijarse con calor antes de la laminación, lo que deja a la película estirada final altamente cristalina. Esto es desfavorable con respecto a la adhesión entre la película polimérica y el sustrato metálico, y limita fuertemente la capacidad de formación del sustrato recubierto con polímero.

35 EP0312304 describe un proceso en el cual una película polimérica se lamina sobre el sustrato de acero. Un poscalentamiento después de la laminación se aplica para producir un recubrimiento esencialmente amorfo. El producto descrito se basa en una película colada orientada biaxialmente o en una película colada simple. La película orientada biaxialmente tiene las desventajas que se describieron anteriormente. El uso de una película colada simple es mecánicamente débil y tiene características de manejo de la trama pobres que puede deteriorarse aún más por el envejecimiento físico.

40 Es un objetivo de esta invención proporcionar un proceso alternativo para producir una película polimérica para producir sustratos metálicos recubierto de polímero.

Además es un objetivo de esta invención proporcionar un proceso para producir un sustrato recubierto con polímero a alta velocidad.

55 Además es un objetivo de esta invención proporcionar un proceso para producir un sustrato recubierto con polímero a alta velocidad que requiere un gasto de capital menor.

60 Además es un objetivo de esta invención proporcionar un proceso para producir un sustrato recubierto con polímero en donde el polímero permite el uso de cantidades inferiores de estabilizadores, agentes antibloqueo o compuestos similares.

Uno o más de estos objetivos se alcanzan mediante un proceso para producir un sustrato metálico recubierto con polímero que comprende las etapas de:

65 – proporcionar una tira de metal como un sustrato;

- proporcionar una película polimérica para recubrir sobre el sustrato;
- opcionalmente proporcionar una capa de adhesión para promover la adhesión entre el sustrato y la película polimérica;
- en donde la película polimérica que consiste en una o más capas se produce por:
- 5 – fundir una mezcla adecuada de gránulos poliméricos en uno o más extrusores;
- pasar el polímero fundido a través de uno o más troqueles o calandrias para formar la película polimérica que consiste en dichas una o más capas;
- enfriar la película polimérica extrudida para formar una película polimérica sólida;
- recortar los bordes de la película polimérica extrudida;
- 10 – reducir el grosor de la película polimérica sólida mediante el estiramiento de la película polimérica sólida al ejercer una fuerza de estiramiento sólo en la dirección longitudinal;
- recortar opcionalmente los bordes de la película polimérica estirada;
- laminar la película polimérica estirada sobre el sustrato para producir un sustrato recubierto con polímero;
- poscalentar el sustrato recubierto con polímero para reducir la orientación y la cristalinidad de la película polimérica;
- 15 – enfriar, preferentemente enfriar rápido, el sustrato recubierto con polímero poscalentado.

La película polimérica estirada puede producirse en un proceso de dos etapas (extrusión de la película y estiramiento hechos por separado) o en un proceso integrado (extrusión de la película combinado con estiramiento). En el proceso de extrusión, una película polimérica fundida que consiste en una o más capas se produce mediante la fusión de una mezcla adecuada del polímero, por ejemplo en la forma de gránulos, en uno o más extrusores y al pasar el polímero fundido a través de un troquel de extrusión, usualmente un troquel plano. La película polimérica fundida se solidifica, por ejemplo, mediante su colada sobre un rodillo enfriado, o en el caso de un proceso de calandria, entre dos o más rodillos. La película es entonces esencialmente amorfa y no orientada. Cuando la película contiene más de una capa, que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante coextrusión, una de las capas exteriores funcionará como una denominada capa de adhesión, que tiene una composición tal que creará una mejor unión al metal que las otras capas. Después de la colada, los bordes gruesos de la película resultante del 'cuello' se recortan. El material recortado puede realimentarse en uno de los extrusores, opcionalmente después del reprocesamiento intermedio, para limitar las pérdidas materiales y optimizar la eficiencia de los costos. La película colada y recortada o bien se bobina sobre un carrete o se traspaşa directamente al rodillo de alimentación de la unidad de estiramiento.

En el proceso de estiramiento, la película polimérica sólida se alimenta a través de una unidad de estiramiento adecuada. Esta unidad de estiramiento puede comprender una serie de rodillos. En primer lugar, la película se calienta, por ejemplo, mediante uno o más rodillos de calentamiento, hasta una temperatura adecuada para el estiramiento. La película pasa entonces a los rodillos de alimentación que establecen la velocidad de entrada para el proceso de estiramiento (v_{entrada}). La película pasa posteriormente a los rodillos de estiramiento que funcionan a una velocidad mayor que los rodillos de alimentación ($v_{\text{salida}} >$) para llevar a cabo el proceso de estiramiento. La distancia entre los rodillos de alimentación y de estiramiento, el espacio de estiramiento, es un parámetro importante que puede variarse para lograr un proceso de estiramiento óptimo. Opcionalmente la película se traspaşa posteriormente a uno o más rodillos de recocido y/o enfriamiento que pueden utilizarse para recocer y/o enfriar la película de una manera apropiada. Todas las etapas del proceso de estiramiento se realizan bajo unos niveles de tensión de la película bien definidos, que pueden controlarse mediante el establecimiento de las velocidades, temperaturas, etc. adecuadas, de los rodillos individuales. Los rodillos aplicadores se usan preferentemente sobre los rodillos en el proceso de estiramiento para evitar el atrapamiento de aire entre la película y los rodillos. Con la máxima preferencia estos rodillos aplicadores están presentes sobre al menos los rodillos de calentamiento y de estiramiento.

Después de completar el estiramiento, los bordes de la película pueden recortarse para asegurar un enrollado adecuado y un procesamiento adicional de la película estirada. En esta etapa, la cantidad de material que necesita recortarse es usualmente muy pequeña. Después del estiramiento y del recorte opcional la película se bobina sobre un carrete. Entre el estiramiento y el bobinado, pueden realizarse uno o más de, inspección de defectos, medición de calibre, tratamiento de superficie (corona, llama, rociado de aditivos o agentes (líquidos), etc.) y/o el corte en múltiples anchos. Cuando la colada y el estiramiento se realiza en múltiples anchos del producto final, la fracción relativa del material recortado y potencialmente perdido es esencialmente más pequeña, lo que resulta en un mayor rendimiento. Cuando el estiramiento se realiza en línea con la colada de la película, el sistema de medición de calibre después del estiramiento puede usarse para el sistema de control del troquel de extrusión, que controla la forma de la trama fundida que viene sobre el rodillo de colada.

Una desventaja de la película polimérica sólida no orientada es que es mecánicamente débil y, posiblemente, quebradiza. Sin embargo, los inventores encontraron que puede procesarse de manera excelente en el proceso de estiramiento longitudinal debido a que la película es relativamente gruesa en esa etapa del proceso. Además, el proceso de envejecimiento físico mencionado anteriormente no limita severamente la capacidad de procesamiento de la película colada, siempre y cuando sea suficientemente gruesa. Los inventores encontraron que un grosor mínimo adecuado de la película polimérica sólida antes del estiramiento está en el orden de 50 micras. Las películas estiradas tienen un grosor que corresponde al grosor final deseado del recubrimiento polimérico sobre el sustrato metálico. En otras

palabras, la laminación de la película estirada sobre el sustrato metálico produce directamente el grosor deseado del recubrimiento. Típicamente, el grosor de la película estirada está entre 5 y 50 micras.

En el proceso de conformidad con la invención es esencial que la película colada se oriente en la dirección longitudinal solamente y no en la dirección transversal (LDO = Orientación en la Dirección Longitudinal). Cualquier operación de estiramiento resulta inevitablemente en una reducción del grosor y el ancho. Sin embargo, no se aplican fuerzas externas en la dirección del grosor o el ancho. La orientación transversal (TDO) o la orientación biaxial (BO) podrían también proporcionar una película en el calibre deseado, pero estas películas no poseen las propiedades deseadas. Durante el poscalentamiento cualquier película estirada se encoge. Las películas TDO mostrarán un encogimiento en la dirección transversal, mientras que las películas BO se encogerán en la dirección transversal y la dirección longitudinal. Esto hace que sea difícil el control del ancho de la película de recubrimiento aplicada en relación al ancho del sustrato metálico sobre el que se aplica. Debido a que la película LDO se estira solamente en la dirección longitudinal, sólo exhibirá el encogimiento en esa dirección y el encogimiento puede suprimirse simplemente mediante el control de la tensión de la película en esa dirección. Además, el equipo para realizar la orientación transversal y la orientación biaxial es mucho más complejo, y, por ejemplo, requiere el uso de un bastidor estricador, y en consecuencia es costoso e inflexible, lo que resulta en una película polimérica más costosa.

La invención combina la producción de películas coladas con el estiramiento longitudinal sólo para lograr el grosor requerido del recubrimiento y las propiedades físicas/mecánicas de la película de recubrimiento. Preferentemente esta película no se produce en línea con la etapa de laminación para evitar los problemas de perturbaciones en un proceso en cadena, a pesar de que en principio es posible llevar a cabo la colada, el estiramiento y la laminación en línea. Como la película polimérica estirada puede ser altamente cristalina y/u orientada y/o exhibir porosidad, el sustrato metálico recubierto con esta película se calienta a una temperatura de poscalentamiento diseñada para eliminar toda orientación y cristalinidad presente en el recubrimiento. Una etapa posterior de enfriamiento rápido crea una tira de metal recubierta con polímero con un recubrimiento polimérico altamente amorfo (es decir, no cristalino en gran parte). Este material es adecuado para crear un material formable muy bueno, con excelentes propiedades de adhesión y de barrera, y por lo tanto muy adecuado para hacer, por ejemplo, latas de estiramiento profundo. Lo esencial es la alta velocidad con la que este proceso puede usarse. Sólo limitaciones técnicas y problemas de control limitan la velocidad a la que la línea de laminación puede ejecutarse. Los inventores encontraron que el proceso puede realizarse de manera excelente a velocidades de línea de 400 a 700 m/min. Las velocidades más altas de hasta 1200 m/min se están considerando actualmente.

Los inventores encontraron que las películas poliméricas, tales como las películas de poliéster, que son perfectamente adecuadas para su laminación sobre sustratos metálicos a alta velocidad, pueden producirse mediante el proceso de la invención. La película polimérica se funde a un grosor relativamente alto y posteriormente se estira y orienta en la dirección longitudinal solamente (LDO = Orientación en la Dirección Longitudinal). Mediante el proceso de LDO, la película se vuelve más larga y más delgada, y de esta manera se logra el grosor final deseado de la película de recubrimiento polimérica. Además, si el proceso de estiramiento se lleva a cabo bajo las condiciones adecuadas, la película logrará una alta resistencia mecánica y buenas características de manejo para la laminación a alta velocidad, y se libera del envejecimiento físico, lo que permite prácticamente un almacenamiento ilimitado de la película LDO antes de la laminación. Para mejorar las propiedades de la superficie de la tira de metal, es posible añadir un tratamiento de superficie del acero y/o de la película antes de la entrada en la línea de agarre de laminación. Ejemplos de ello son los generadores de ozono, el tratamiento de corona o el tratamiento con llama. Estos tratamientos adicionales no son esenciales, pero proporcionan un rendimiento mejorado si fuera necesario.

Además, después de la etapa de enfriamiento final que sigue a la etapa de poscalentamiento pueden aplicarse tratamientos térmicos adicionales con los que la estructura física del recubrimiento (por ejemplo, la cristalinidad) puede modificarse adicionalmente. Los ejemplos de tal tratamiento son el tratamiento con llama, el tratamiento de corona, calentadores de infrarrojos, láser o los hornos de aire caliente. Este tratamiento puede mejorar aún más las propiedades de barrera de la película a expensas de parte de la capacidad de formación del polímero. Sin embargo, para algunas aplicaciones particulares puede justificarse esta pérdida de la capacidad de formación.

Preferentemente, la etapa de estiramiento se realiza por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero o la mezcla de polímeros que constituyen la capa principal de la película, o por encima de la T_g de cualquier otro polímero o mezcla de polímeros que pueden estar presentes en capas distintas de la capa principal de la película.

Un parámetro importante de la etapa de estiramiento es el denominado índice de estiramiento. Puede definirse de varias maneras. En primer lugar, el índice de estiramiento de la máquina puede definirse como $MDR = v_{salida}/v_{entrada}$. En segundo lugar, el índice de estiramiento de la película puede definirse como $FDR = d_{entrada}/d_{salida}$, donde $d_{entrada}$ y d_{salida} representan el grosor en el centro de la película antes y después del estiramiento, respectivamente. En ausencia de la contracción transversal de la película durante el estiramiento uniaxial, MDR y FDR tienen el mismo valor. Al asumir un volumen constante puede derivarse que $FDR/MDR = WR$, donde WR es el ancho de la película estirada expresado como una fracción del ancho de la película no estirada. WR es siempre igual o menor que 1, el valor real que depende de las condiciones de estiramiento y la composición de la película polimérica. Cabe señalar que debido a la recristalización la asunción del volumen constante no siempre es exacta, pero esto no quita la utilidad de WR como un

5 parámetro que controla el proceso de estiramiento. Preferentemente, WR es tan alto como sea posible, es decir cerca de 1 resulta en ninguna o muy pequeña reducción en ancho como resultado del estiramiento, pero debe ser al menos 0,7 para tener un proceso aceptable, tanto desde el punto de vista de la calidad de la película como del control del proceso. Preferentemente WR es al menos 0,8 y con mayor preferencia 0,9. El grado de reducción del ancho depende del polímero que se va a estirar. Por ejemplo, una película de conformidad con la receta E en la Tabla 1 mostró una reducción del ancho de aproximadamente 30 %, mientras que las películas de conformidad con las recetas B, C y D en la Tabla 1 mostraron valores de reducción del ancho de aproximadamente 15 %.

10 El valor máximo de FDR y MDR se determina mediante la composición de película polimérica y las condiciones de estiramiento. Por lo general está en el intervalo de 4 - 6 para las películas de poliéster y de 4-12 para las poliolefinas tales como el polipropileno o el polietileno. También hay un valor mínimo para MDR en el cual el proceso debe operarse con el fin de obtener una película adecuadamente estirada. Las películas poliméricas no orientadas, amorfas tienden a deformarse por una deformación de tipo cuello, no homogénea. Por debajo del denominado 'índice de estiramiento natural', el material estirado exhibirá ambas porciones estirada y no estirada, lo que da lugar a una película que es no homogénea, tanto en grosor como en ancho. En los índices de estiramiento por encima del índice de estiramiento natural, la película mostrará una deformación homogénea y exhibirá un comportamiento de 'endurecimiento por deformación'. MDR, por lo tanto, debe fijarse en los valores por encima del índice de estiramiento natural, a fin de lograr un estiramiento homogéneo correspondiente al régimen de endurecimiento por deformación. El índice de estiramiento mínimo puede encontrarse mediante la inspección de la curva de tensión-deformación bajo carga de la película no estirada.

15 Los inventores encontraron que las películas estiradas aún pueden ser objeto del envejecimiento físico y la fragilidad, si el índice de estiramiento es demasiado bajo. En cuanto a su estructura física, las películas con índices de estiramiento demasiado bajos aún contienen una fase amorfa altamente móvil que se somete a los procesos de relajación física y es responsable de la fragilidad de la película observada. La fase amorfa móvil no deseada puede detectarse, por ejemplo, mediante un análisis térmico. Las películas estiradas que exhiben esta fase mostrarán una transición vítrea distinguible en, por ejemplo, un espectro colorimétrico de barrido diferencial (DSC).

20 En consecuencia, el índice de estiramiento aplicado debe superar el índice de estiramiento natural del polímero con el fin de obtener una película homogénea y para permitir un proceso de estiramiento estable, y además debe ser lo suficientemente alto como para eliminar una fase amorfa móvil que conduce a un comportamiento físico no deseado de la película estirada.

25 El tiempo entre el bobinado de la película estirada y la laminación sobre la tira de metal puede variar entre casi inmediatamente después del estiramiento y el bobinado, o incluso en línea sin un bobinado intermedio, a mucho tiempo. La estabilidad de la película suficientemente estirada es tal que la película puede almacenarse durante un máximo de 5 años o más. Sin embargo, es preferible procesar la película dentro de los 6 meses, y aún con mayor preferencia dentro de 1 mes. La laminación de la película estirada sobre el sustrato metálico se lleva a cabo preferentemente en un proceso separado de la producción de la película estirada debido a la vulnerabilidad de perturbación en la cadena de los procesos de alta velocidad.

30 La laminación puede realizarse en la misma línea en la que se aplica un recubrimiento metálico sobre la tira, por ejemplo una línea de estañado. Podría hacerse también en una línea de laminación independiente, separada. La laminación sobre el sustrato se realiza mediante el uso de rodillos de prensado. Puede hacerse sobre un lado o dos lados, en dependencia de la aplicación de la tira de metal recubierta. Siempre un par de rodillos se usa para el prensado de la película contra el metal. Cuando se recubren ambos lados del sustrato con la película estirada, esto puede hacerse de manera simultánea o en dos etapas.

35 Para lograr una buena unión entre el metal y la película polimérica, pueden usarse dos técnicas de adhesión. La primera técnica implica el uso de un promotor de adhesión (líquido) o imprimador. La capa adhesiva se aplica en, por ejemplo, forma líquida por ejemplo mediante inmersión, rociado o recubrimiento con rodillo. La capa puede entonces calentarse a una temperatura de secado o de curado requerida y el calor aplicado ayuda además a promover la adhesión entre la capa imprimadora y la película polimérica. El segundo método se conoce como la laminación por sellado térmico. El metal se calienta a una temperatura que resulta en el ablandamiento de la capa de la película que se pone en contacto con el metal. Esta capa se conoce como el lado de adhesión o, cuando se usa una película de múltiples capas, la capa de adhesión. La temperatura de precalentamiento del sustrato requerida depende del polímero a laminar sobre el sustrato. Para los polímeros amorfos la temperatura es al menos 50 °C por encima de la Tg. Para los polímeros (semi)cristalinos, la temperatura de precalentamiento del sustrato está entre 10 y 50 °C por debajo del punto de fusión del polímero de mayor fusión en la capa de adhesión. La temperatura exacta usada se calcula mediante el uso de, por ejemplo, los datos de viscosidad de los polímeros usados, la velocidad de línea, la presión de laminación, el módulo de la película, la rugosidad de la película y de la tira metálica, etc. La temperatura de precalentamiento se selecciona de manera que la capa de adhesión cubrirá completamente la rugosidad de la tira de metal, donde el exterior de la película, que toca los rodillos de laminación, no debe exceder las temperaturas de adherencia de la película sobre los rodillos de laminación para evitar la adherencia de la película a estos rodillos.

Después de que el sustrato metálico se ha preparado de una manera adecuada (es decir, que tiene una capa adhesiva y/o se calienta a la temperatura de precalentamiento adecuada), la película polimérica estirada se pone en contacto con la tira mediante el uso de los rodillos de laminación. Estos rodillos se presionan sobre la tira de metal para generar una buena unión. Los rodillos de laminación se enfrían al menos en el exterior, pero también podrían enfriarse en el interior. Los rodillos deben ser lo suficientemente grandes como para hacer tiempo suficiente en el línea de agarre de laminación para generar una buena unión. La tensión en la película polimérica debe controlarse con cuidado, ya que puede exhibir la tendencia a encogerse cuando su temperatura aumenta. Debido a que la película se estira solamente en la dirección longitudinal, sólo exhibirá el encogimiento en esa dirección y el encogimiento puede suprimirse simplemente mediante el control de la tensión de la película en esa dirección.

La presión de laminación en la etapa de laminación, por ejemplo, en la línea de agarre de laminación entre dos rodillos de laminación, está preferentemente entre 0,1 MPa y 10 MPa. Los valores más altos resultarán un desgaste excesivo de los rodillos de laminación, la presión menor resultará en una adhesión insuficiente entre el recubrimiento y el metal y en un aumento del riesgo de atrapamiento de aire. Preferentemente, la presión de laminación es de al menos 0,5 MPa y/o a lo sumo 2,5 MPa.

Después de la línea de agarre, la tira recubierta se enfría opcionalmente mediante el uso de, por ejemplo, aire frío, a fin de impartir una rigidez, resistencia y/o dureza suficiente para el manejo adicional del producto semiterminado y para permitir el contacto con los rodillos adicionales que pueden estar presentes en el proceso de laminación (rodillos deflectores, etc.).

Después del enfriamiento, se aplica la etapa esencial de poscalentamiento. El ajuste de la temperatura del poscalentamiento se define por las propiedades del polímero. La película estirada es altamente orientada y, si se usan polímeros cristalizables, altamente cristalina. La temperatura de poscalentamiento se selecciona de manera que la orientación y la cristalinidad se eliminan dentro del tiempo de permanencia elegido en la sección de poscalentamiento. El tiempo de permanencia es preferentemente al menos 0,1 y preferentemente a lo sumo 10 segundos, o preferentemente a lo sumo 5 segundos. Para los policondensados, tales como los poliésteres o las poliamidas, la temperatura de poscalentamiento está preferentemente entre T_m y T_m+50 °C. Para los polímeros de vinilo no cristalizables, tales como el poliestireno o el poliácrito, la temperatura de poscalentamiento está preferentemente entre T_g+50 °C y T_g+150 °C y para los polímeros de poliadición cristalizables, tales como las poliolefinas, la temperatura de poscalentamiento está preferentemente entre T_m+50 °C y T_m+150 °C. Aunque es preferible que se elimine toda orientación y cristalinidad, una pequeña cantidad de cristalinidad y/u orientación es permisible. Sin embargo, esta no debe exceder más del 10 % de la cristalinidad y/o la orientación que existía antes del poscalentamiento. Un método para medir la cristalinidad por difracción de rayos X se proporciona en GN1566422, página 5 línea 31-50. Alternativamente, la cristalinidad puede determinarse a partir de las mediciones de densidad como se describe en EP0312304, página 2, línea 27-37. La cristalinidad puede determinarse también mediante la calorimetría de barrido diferencial (DSC), por ejemplo, mediante el uso de un calorímetro Mettler Toledo DSC821e operado a una velocidad de calentamiento de la muestra de 10 °C/min. La tira recubierta de metal caliente se enfría muy rápidamente después de salir de la sección de poscalentamiento. Esto se realiza preferentemente en un baño de agua fría, pero también podría hacerse con rodillos enfriados o gases fríos, siempre y cuando la velocidad de enfriamiento de la película polimérica sea de al menos 100 °C/s, con mayor preferencia al menos 400 °C/s.

La película fabricada y enrollada se fabrica normalmente con una cantidad limitada de anchos estándares. El ancho se establece después de la línea de estiramiento mediante el uso de un equipo de corte, por ejemplo unos cuchillos. El ancho del producto, que es el ancho de la tira de metal, podría ser diferente del ancho estándar de la película. Por lo tanto, la película se recortará a aproximadamente el ancho del producto mediante el uso de un equipo de corte, por ejemplo unos cuchillos, justo antes de la laminación. El ancho recortado es preferentemente una fracción de un milímetro menor que el ancho del producto, ya que las películas demasiado anchas crearán problemas de calidad, tales como bordes gruesos después de la etapa de poscalentamiento.

Aunque la película polimérica producida de conformidad con la invención puede usarse para aplicaciones diferentes de las latas o recipientes, es particularmente adecuada para aquellas aplicaciones en las que propiedades como la adhesión, las propiedades de barrera y la capacidad de formación sean esenciales. Esto hace que sea muy adecuada para la producción de latas y recipientes. Sin embargo, la película puede usarse además en la producción de sustratos metálicos laminados para los materiales de construcción, mobiliario o materiales para aplicaciones de transporte (automóvil, aeroespacial, etc.).

Los laminados de polímero-metal fabricados mediante el uso de este proceso pueden usarse para las latas o recipientes, con mayor preferencia las latas formadas fabricadas mediante el uso del estiramiento profundo y/o estiramiento y/o el planchado de pared.

Los recubrimientos de películas poliméricas que pueden producirse mediante el proceso de conformidad con la invención se basan preferentemente en poliésteres, copoliésteres (que incluyen PET, PBT), policarbonatos, poliamidas,

poliolefinas, elastómeros, PVC, PVDC o cualquier otro polímero que puede formarse en una película mediante extrusión. El recubrimiento polimérico puede consistir en una o más capas.

El proceso de conformidad con la invención tiene ventajas particulares cuando se producen películas poliméricas que consisten en polímeros termoplásticos esencialmente lineales, producidos mediante reacciones de policondensación (poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliimidas, etc.). Esta estructura limita la velocidad a la que estos polímeros pueden extrudirse y por lo tanto el recubrimiento por extrusión para estos polímeros se limita a las velocidades bajas. Para las poliolefinas tales como PE y PP, las velocidades de extrusión máximas posibles son mucho más altas debido a su arquitectura molecular (alto peso molecular, ramificación de cadena corta, ramificación de cadena larga, etc.). La extrusión y el recubrimiento por extrusión a > 600 m/min se conoce para las poliolefinas.

El sustrato metálico puede ser un metal no recubierto tal como acero o aluminio o aleaciones de aluminio o un metal con recubrimiento metálico, tal como la hojalata o el acero galvanizado, y puede contener una capa de conversión adicional o capa de pasivación para mejorar aún más el rendimiento del producto y/o promover la adhesión entre el metal y el recubrimiento polimérico. Esta capa de conversión adicional o capa de pasivación puede, por ejemplo basarse en óxido de cromo, cromo/óxido de cromo, óxido de titanio, óxido de zirconio, fosfatos.

La invención se lleva a la práctica además en un sustrato de tira de metal proporcionado con un recubrimiento polimérico obtenido mediante la laminación de una película polimérica estirada que consiste en una o más capas sobre el sustrato, seguido por el poscalentamiento y el enfriamiento, en donde la película polimérica se ha producido mediante un proceso que comprende las etapas de

- fundir una mezcla adecuada de gránulos poliméricos en uno o más extrusores;
- pasar el polímero fundido a través de uno o más troqueles o calandrias para formar la película polimérica que consiste en dichas una o más capas;
- enfriar la película polimérica extrudida para formar una película polimérica sólida;
- recortar los bordes de la película polimérica extrudida;
- reducir el grosor de la película polimérica sólida mediante el estiramiento de la película polimérica sólida en una unidad de estiramiento al ejercer una fuerza de estiramiento sólo en la dirección longitudinal;
- recortar opcionalmente los bordes de la película polimérica estirada;
- laminar la película polimérica estirada sobre el sustrato para producir un sustrato recubierto con polímero;
- poscalentar el sustrato recubierto con polímero para reducir la orientación y la cristalinidad de la película polimérica;
- enfriar, preferentemente enfriar rápido, el sustrato recubierto con polímero poscalentado.

La invención se lleva a la práctica además en una tira de metal de conformidad con la invención, en donde la película estirada longitudinalmente comprende o consiste en uno o más de un polímero del grupo de polímeros que consiste en:

- los policondensados, tales como los poliésteres, los copoliésteres o las poliamidas
- los polímeros de vinilo no cristalizables, tales como el poliestireno, el poliacrilato, PVC o PVDC o
- los polímeros de poliadición cristalizables, tales como las poliolefinas.

La invención se lleva a la práctica además en una tira de metal de conformidad con la invención en donde la película estirada longitudinalmente comprende o consiste en tereftalato de polietileno, tereftalato de polietileno modificado con IPA, tereftalato de polietileno modificado con CHDM, tereftalato de polibutileno, naftalato de polietileno, o copolímeros o mezclas de los mismos. La presente invención se dirige a producir materiales recubiertos con polímero a una alta productividad con un gasto de capital relativamente bajo (operaciones de unidad compacta), costos fijos relativamente bajos mientras que se mantienen los costos variables (velocidad de línea alta) y la logística de producción flexible (estiramiento integrado o no, tiempo de almacenamiento variable posible, cambio fácil del polímero). La posibilidad de la velocidad de línea alta es una de las principales ventajas de esta invención pero también trabajará a velocidades de línea más bajas. El proceso de conformidad con la invención proporciona excelentes metales recubiertos con polímero, que pueden producirse a velocidades extremadamente altas con excelentes propiedades para producir una lata a partir del material. Además, el proceso puede operarse mediante el uso de operaciones de unidad compacta y permite una gran flexibilidad en la composición del producto y en la logística de la producción.

La invención se explicará ahora adicionalmente por medio de las siguientes figuras y ejemplos no limitantes.
Figuras

La figura 1 muestra una representación esquemática del proceso LDO.

La figura 2 muestra las curvas de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de las películas estiradas, después del envejecimiento, como una función del índice de estiramiento.

La figura 3 muestra las curvas de DSC de la película colada B.

La figura 4 muestra las curvas de DSC de la película estirada B con un índice de estiramiento de MDR = 4,6.

EJEMPLOS

Las películas poliméricas se obtuvieron por medio de una unidad de extrusión que consistía en un sistema de secado para el granulado polimérico, un sistema de mezclado en seco y mezcla del granulado, tres extrusores de un solo tornillo separados, un bloque alimentador y una unidad de troquel, un rodillo de colada fría y un enrollador para la película colada producida.

Las mezclas secas adecuadas de los gránulos poliméricos se alimentaron a los tres extrusores, donde los gránulos se fundieron, presurizaron y transportaron al bloque alimentador, y posteriormente se pasaron a través de un troquel plano, para obtener una película de tres capas que tenía una capa de adhesión, una capa principal y una capa superior. La película extrudida se coló sobre el rodillo de colada fría, se enfrió, se le recortó el borde y se enrolló sobre el enrollador. La cantidad de polímero que pasó a través de los extrusores por unidad de tiempo (expresada como g/min) y la velocidad final de enrollado de la película colada se ajustaron para lograr el grosor deseado de la película colada.

En los ejemplos más adelante, se usaron cinco tipos diferentes de resina de poliéster para producir los diferentes tipos de películas de poliéster:

- IPA-PET: copolímero de poli(tereftalato de etileno) en el que aproximadamente 3 % en mol de unidades de monómero de ácido tereftálico se ha sustituido por unidades de monómero de ácido isoftálico
- CHDM-PET: copolímero de poli(tereftalato de etileno) en el que aproximadamente 3 % en mol de unidades de monómero de etilenglicol se ha sustituido por unidades de monómero de ciclohexano-dimetanol
- PETg: copolímero de poli(tereftalato de etileno) en el que aproximadamente 30 % en mol de unidades de monómero de etilenglicol se ha sustituido por unidades de monómero de ciclohexano-dimetanol
- PBT: homopolímero de poli(tereftalato de butileno)
- TiO₂ MB: una mezcla al 50/50 % en peso de TiO₂ y CHDM-PET

Tabla 1. Recetas de la película de poliéster

código	capa de adhesión	capa principal	capa superior
A	70% PETg	100% CHDM-PET	100% CHDM-PET
	30% CHDM-PET		
B	70% PETg	100% IPA-PET	100% IPA-PET
	30% IPA-PET		
C	70% PETg	67% IPA-PET	100% IPA-PET
	30% IPA-PET	33% TiO ₂ MB	
D	100% IPA-PET	67% IPA-PET	70% PETg
		33% TiO ₂ MB	30% IPA-PET
E	75% IPA-PET	75% IPA-PET	75% IPA-PET
	25% PBT	25% PBT	25% PBT

Las propiedades mecánicas de la película se determinaron mediante el uso de un medidor de tensión Instron 5587 equipado con mordazas neumáticas, operado a una longitud de calibre de la muestra de 40 mm y una velocidad de cruceta de cualquiera de 10 mm/min, 40 mm/min o 400 mm/min. Las muestras de la película de 10 mm de ancho y aproximadamente 80 mm de longitud se cortaron de las películas mediante el uso de un cuchillo quirúrgico. El grosor de la película se determinó a partir del peso de una muestra de la película de longitud y ancho conocidos, asumiendo una densidad de 1380 kg/m³. El comportamiento quebradizo frente al dúctil de las películas se determinó al probar 10 muestras de una película determinada a una velocidad de cruceta de 10 mm/min y 400 mm/min, y establecer el número de muestras que sufrió la fractura dúctil. La fractura dúctil se entiende como una deformación bajo carga a la rotura superior al 10 %.

Las propiedades térmicas de las películas (temperaturas de transición y cristalinidad) se determinaron mediante la calorimetría de barrido diferencial (DSC), mediante el uso de un calorímetro Mettler Toledo DSC821e operado a una velocidad de calentamiento de la muestra de 10 °C /min.

EJEMPLO 1

Las películas coladas de poliéster de tres capas de conformidad con la receta A se produjeron a un grosor de la película colada de 100 micras y se estiraron de conformidad con el proceso LDO representado esquemáticamente en la Fig. 1 con varios Índices de Estiramiento de la Máquina (MDR) en el intervalo de 3,3 a 4,8.

La figura 1 es una representación esquemática del proceso en donde A representa la producción de la película colada, B es la sección de calentamiento en donde la película colada se calienta, C es la sección de estiramiento o unidad de estiramiento donde la película calentada se estira en la dirección longitudinal solamente, D es la sección de recocido, E es la sección de enfriamiento y F es una bobinadora para bobinar la película estirada en esta modalidad.

Las películas se almacenaron posteriormente durante al menos 1 año en condiciones ambientales y las propiedades mecánicas se determinaron en la dirección longitudinal y la dirección transversal. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Con $MDR=3,3$, la curva de tensión-deformación bajo carga de la película estirada, medida en la dirección longitudinal, aún exhibe un límite de elasticidad de pendiente cero distinguible, lo que indica que el índice de estiramiento aplicado es más bien bajo. Con $MDR = 4,0$ o superior, las curvas tensión-deformación bajo carga no exhiben este límite de elasticidad de pendiente cero, pero representan las propiedades de endurecimiento por deformación y la deformación homogénea. Se observa que estas películas muestran un alto módulo, una gran deformación bajo carga a la rotura y una alta tenacidad (tensión a la rotura), lo que proporciona una excelente combinación de propiedades mecánicas y buenas propiedades de manejo. También se observa que en la dirección transversal, las propiedades mecánicas de la película no se afectan por el proceso de estiramiento.

Las películas estiradas se probaron además a una velocidad de la prueba de 10 mm/min y 400 m/min para establecer la ductilidad de la película como se describió anteriormente. La película colada mostró cierta pérdida de la ductilidad después del almacenamiento cuando se probó a 10 mm/min, y una completa pérdida de la ductilidad cuando se probó a 400 mm/min. La alta velocidad de la prueba representa el comportamiento de la película bajo condiciones de impacto y la falta de ductilidad implica que las películas coladas, después de un almacenamiento prolongado, no pueden manejarse adecuadamente en un proceso a alta velocidad. Con un índice de estiramiento más bien bajo de $MDR=3,3$, la película estirada LDO conserva su ductilidad en la dirección longitudinal, pero no en la dirección transversal. Por lo tanto, esta película tampoco puede manejarse adecuadamente en un proceso a alta velocidad. Con índices de estiramiento de $MDR=4,0$ o superior, la película estirada LDO conserva su ductilidad en ambas direcciones longitudinal y transversal. Esto es sorprendente, ya que la película no se ha estirado en la dirección transversal. El resultado significa que las películas en este ejemplo, con índices de estiramiento de $MDR=4,0$ o superior, muestran excelentes características de manejo en un proceso a alta velocidad.

La Fig. 2 muestra las curvas de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de las películas estiradas, después del envejecimiento, como una función del índice de estiramiento. La curva de DSC para la película estirada con $MDR=3,3$ muestra un pico de relajación de entalpía distinguible a aproximadamente 80 °C y un pico de recristalización a aproximadamente 110 °C, lo que significa que la película estirada aún exhibe una fase amorfa móvil y aún tiene la capacidad de cristalizarse tras el calentamiento. Las curvas de DSC para las películas estiradas con $MDR=4,0$ o superior no muestran ninguna transición vítrea, relajación de entalpía y picos de recristalización pronunciados, lo que significa que sus índices de estiramiento eran suficientemente altos para eliminar la fase amorfa móvil y la fuerte tendencia a cristalizarse aún más.

Tabla 2. Propiedades mecánicas medidas en la dirección longitudinal y la dirección transversal para la película colada de poliéster y la película de poliéster de conformidad con el proceso LDO de esta invención, con varios Índices de Estiramiento de la Máquina (MDR). Velocidad de la prueba 10 mm/min.

	Dirección longitudinal					Dirección transversal				
	Rendimiento*		Módulo de		Rotura	Rendimiento*		Módulo de		Rotura
	Deformación bajo carga (%)	Tensión (MPa)	Tensión	Tensión	MPa	Deformación bajo carga (%)	Tensión (MPa)	Deformación bajo carga (%)	Tensión (MPa)	MPa
Película colada	3,1	51	640	87	2120	3,2	57	555	76	2300
LDO, MDR=3,3	3,3	76	160	230	3530	3,3	61	700	61	2170
LDO, MDR=4,0	-		38	290	6960	4,6	62	870	84	2110
LDO, MDR=4,2	-		41	320	6900	4,5	63	790	73	2200
LDO, MDR=4,8	-		28	370	8030	4,7	61	715	61	2120

* Los valores de la deformación bajo carga y la tensión se indican sólo en caso de un límite de elasticidad de pendiente cero distinguible

Tabla 3. Ductilidad de las películas de poliéster A después del almacenamiento a temperatura ambiente. La ductilidad se expresa en el porcentaje de fracturas dúctiles (ver texto) de cada 10 muestras de prueba, como se determinó a diferentes velocidades de la prueba.

	Dirección de máquina		Dirección transversal	
Velocidad de la prueba	10 mm/min	400 mm/min	10 mm/min	400 mm/min
Película colada	90	0	60	0
LDO, MDR=3,3	100	100	10	0
LDO, MDR=4,0	100	100	100	80
LDO, MDR=4,2	100	100	100	100
LDO, MDR=4,8	100	100	100	100

EJEMPLOS 2 - 5

Las películas poliméricas de conformidad con las recetas B, C y E (Tabla 1) se estiraron mediante el uso del dispositivo mostrado en la Fig. 1. Los índices de estiramiento aplicados fueron MDR = 4,6 para las películas B y C, y MDR = 5,0 para la película E, respectivamente. Las propiedades mecánicas de las películas coladas y las películas estiradas se proporcionan en la Tabla 4. Como puede verse, las películas estiradas no muestran un límite de elasticidad de pendiente cero, lo que indica que el estiramiento aplicado fue suficientemente alto. Todas las películas estiradas muestran una combinación favorable de alta resistencia y elongación. La ductilidad de la película colada y las películas estiradas se muestran en la Tabla 5. Inmediatamente después de la producción de las películas, las películas coladas son completamente dúctiles, mientras que después de dos semanas de almacenamiento a temperatura ambiente, las películas coladas muestran signos de fragilidad (en dependencia de composición de la película). Las películas estiradas permanecen completamente dúctiles después del almacenamiento a temperatura ambiente.

Las curvas de DSC de la película colada B se muestran en la Fig. 3. La primera tendencia de calentamiento muestra una transición vítrea distinguible a aproximadamente 79 °C y un pico de recristalización sustancial con el correspondiente calor de recristalización de 25 J/g y la temperatura pico de 153 °C. El calentamiento adicional resulta en un pico de fusión con el correspondiente calor de fusión de 29 J/g y la temperatura pico de 249 °C. Puesto que una cantidad de cristalinidad correspondiente a 25 J/g se formó durante la recristalización en el experimento de DSC, la película es esencialmente no cristalina (el calor latente de fusión es 29 - 25 = 4 J/g).

Las curvas de DSC de la película estirada B con un índice de estiramiento de MDR = 4,6 se muestran en la Fig. 4. La primera tendencia de calentamiento de DSC no muestra una transición vítrea y muestra solamente un pico de recristalización menor, con el correspondiente calor de recristalización de 12 J/g y la temperatura pico de 100 °C. El calentamiento adicional resulta en un pico de fusión con el correspondiente calor de fusión de 40 J/g y la temperatura pico de 251 °C. La película es, por lo tanto, cristalina, con un calor latente de fusión de $40 - 12 = 28$ J/g, correspondiente al 70 % de su cristalinidad máxima.

Tabla 4 Propiedades mecánicas medidas en la dirección longitudinal y la dirección transversal para las películas coladas de poliéster y la película de poliéster de conformidad con el proceso LDO de esta invención (recetas de película de conformidad con la Tabla 1), velocidad de la prueba 40 mm/min.

	Dirección longitudinal				Dirección transversal			
	Rendimiento*	Módulo de		Rotura	Rendimiento*	Módulo de		Rotura
	Tensión (MPa)	Deformación bajo carga (%)	Tensión (MPa)	MPa	Tensión (MPa)	Deformación bajo carga (%)	Tensión (MPa)	MPa
Película colada (receta B)	55	780	77	1690	53	790	80	1605
Película colada (receta C)	52	710	60	1940	57	670	60	1970
Película colada (receta D)	52	710	60	1940	57	670	60	1970
Película colada (receta E)	48	710	55	1550	44	770	67	1520
película LDO (receta B)	-	24	300	6370	45	126	34	1870
película LDO (receta C)	-	18	290	7200	40	690	53	1680
película LDO (receta D)	-	18	290	7200	40	690	53	1680
película LDO (receta E)	-	19	350	7320	37	180	30	1540
* Los valores de la tensión se indican sólo en caso de un límite de elasticidad de pendiente cero distinguible								

Tabla 5. Ductilidad de las películas de poliéster medida a una velocidad de la prueba de 400 mm/min, directamente después de la producción y después de dos semanas de almacenamiento en condiciones ambientales.

		Dirección de máquina		Dirección transversal	
		Directamente	Después del almacenamiento	Directamente	Después del almacenamiento
	Película colada (receta B)	100	80	100	100
	Película colada (receta C)	100	100	100	100
	Película colada (receta D)	100	100	100	100
	Película colada (receta E)	100	70	100	25
	película LDO (receta B)	n.d.	100	n.d.	100
	película LDO (receta C)	n.d.	100	n.d.	100
	película LDO (receta D)	n.d.	100	n.d.	100
	película LDO (receta E)	n.d.	100	n.d.	100

Las películas estiradas de conformidad con las recetas de película B, C, D y E se laminaron sobre acero recubierto con cromo / óxido de cromo electrolíticamente (ECCS), mediante el uso de un conjunto de rodillos de laminación y empleando una temperatura de precalentamiento de la tira de metal de 220 °C para las recetas de película B, C y E, y 240 °C para la receta de película D. A partir de las tiras de metal recubiertas con polímero, unos paneles planos de 7,5 x 15 cm² se cortaron y se aplicaron cúpulas de Erichsen a los paneles planos. La adhesión del recubrimiento polimérico después del tratamiento de esterilización se determinó mediante la inmersión de los paneles en una solución de esterilización, y el calentamiento en la solución de esterilización durante 60 minutos a 121 °C mediante el uso de una olla a presión. Después de la esterilización, los paneles se retiraron de la solución, se aplicó un punzón en X a la cúpula de Erichsen, y el recubrimiento se eliminó mediante el uso de cinta adhesiva (Scotch núm. 610). La cantidad de delaminación del recubrimiento se califica en una escala de 0 (excelente adhesión, sin delaminación) a 5 (mala adhesión, delaminación completa). Se usaron soluciones de esterilización que contienen 18,7 g/l NaCl y 10, 15, 20 o 30 g/l ácido acético en agua desmineralizada.

- Solución de esterilización 1: 18,7 g/l NaCl y 10 g/l ácido acético en agua desmineralizada
- Solución de esterilización 2: 18,7 g/l NaCl y 15 g/l ácido acético en agua desmineralizada
- Solución de esterilización 3: 18,7 g/l NaCl y 20 g/l ácido acético en agua desmineralizada
- Solución de esterilización 4: 18,7 g/l NaCl y 30 g/l ácido acético en agua desmineralizada

EJEMPLOS COMPARATIVOS 1 - 3

Como ejemplos comparativos, las películas poliméricas de conformidad con las recetas B, C y E se extrudieron mediante el uso del mismo equipo de extrusión y se laminaron directamente sobre el sustrato de acero sin un enrollado intermedio y estiramiento, de acuerdo con EP 1019248.

Los resultados de la adhesión después de la esterilización en las soluciones mencionadas anteriormente se enumeran en la Tabla 6. Como puede verse, el rendimiento de la adhesión después de la esterilización de los materiales de conformidad con la presente invención es un rendimiento bueno o mejor que el del material de referencia recubierto por extrusión, mientras que el material de la presente invención puede producirse a una velocidad mucho mayor de la que se permite por el proceso de recubrimiento por extrusión.

Tabla 6. La adhesión se califica en una escala de 0 (excelente) a 5 (mala) después de la esterilización en varias soluciones durante 60 minutos a 121 °C.

Ejemplo	Tipo de película polimérica	Solución de esterilización			
		1	2	3	4
Ejemplo 2	Película LDO, receta B	0	2	5	5
Ejemplo 3	Película LDO, receta C	0	0	4	5
Ejemplo 4	Película LDO, receta D	0	1	4	5
Ejemplo 5	Película LDO, receta E	0	0	4	5
Ejemplo comparativo 1	Recubierto por extrusión, receta B	0	2	5	5
Ejemplo comparativo 2	Recubierto por extrusión, receta C	0	1	4	5
Ejemplo Comparativo 3	Recubierto por extrusión, receta E	0	0	3	5

Reivindicaciones

1. Proceso para producir un sustrato metálico recubierto con polímero que comprende las etapas de:
 - 5 - proporcionar una tira de metal como un sustrato;
- proporcionar una película polimérica para recubrir sobre el sustrato;
- opcionalmente proporcionar una capa de adhesión para promover la adhesión entre el sustrato y la película polimérica;
en donde la película polimérica que consiste en una o más capas se produce por: - 10 - fundir una mezcla adecuada de gránulos poliméricos en uno o más extrusores;
- pasar el polímero fundido a través de uno o más troqueles o calandrias para formar la película polimérica que consiste en dichas una o más capas;
- enfriar la película polimérica extrudida para formar una película polimérica sólida;
- recortar los bordes de la película polimérica extrudida; - 15 - reducir el grosor de la película polimérica sólida mediante el estiramiento de la película polimérica sólida en una unidad de estiramiento al ejercer una fuerza de estiramiento sólo en la dirección longitudinal;
- recortar opcionalmente los bordes de la película polimérica estirada;
- laminar la película polimérica estirada sobre el sustrato para producir un sustrato recubierto con polímero;
- poscalentar el sustrato recubierto con polímero para reducir la orientación y la cristalinidad de la película polimérica; - 20 - enfriar, preferentemente enfriar rápido, el sustrato recubierto con polímero poscalentado.
2. Proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película polimérica sólida se enrolla sobre un carrete antes de alimentarse al rodillo de alimentación de la unidad de estiramiento.
- 25 3. Proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde la película polimérica sólida se alimenta directamente al rodillo de alimentación de la unidad de estiramiento.
- 30 4. Proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación entre el ancho de la película sólida después de la etapa de estiramiento en la unidad de estiramiento y el ancho de la película sólida antes de la etapa de estiramiento en la unidad de estiramiento (WR) es al menos 0,7 y a lo sumo 1.
- 35 5. Proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el índice de estiramiento está entre 3 y 12, preferentemente al menos 4 y/o a lo sumo 6.
- 40 6. Proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la presión de laminación en la etapa de laminación está entre 0,1 MPa y 10 MPa, preferentemente al menos 0,5 y/o a lo sumo 2,5 MPa.
- 45 7. Proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material recortado resultante del recorte de los bordes de la película polimérica extrudida y/o la película polimérica estirada se realimenta en uno o más de los extrusores después del reprocesamiento intermedio del material recortado o inmediatamente después del recorte.
- 50 8. Proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película estirada longitudinalmente comprende o consiste en uno o más de un polímero del grupo de polímeros que consiste en:
 - los policondensados, tales como los poliésteres, los copoliésteres o las poliamidas
 - los polímeros de vinilo no cristalizables, tales como el poliestireno, el poliacrilato, PVC o PVDC o
 - los polímeros de poliadición cristalizables, tales como las poliolefinas.
9. Proceso de conformidad con la reivindicación «8», en donde la película estirada longitudinalmente comprende o consiste en tereftalato de polietileno, tereftalato de polietileno modificado con IPA, tereftalato de polietileno modificado con CHDM, tereftalato de polibutileno, naftalato de polietileno, o copolímeros o mezclas de los mismos.

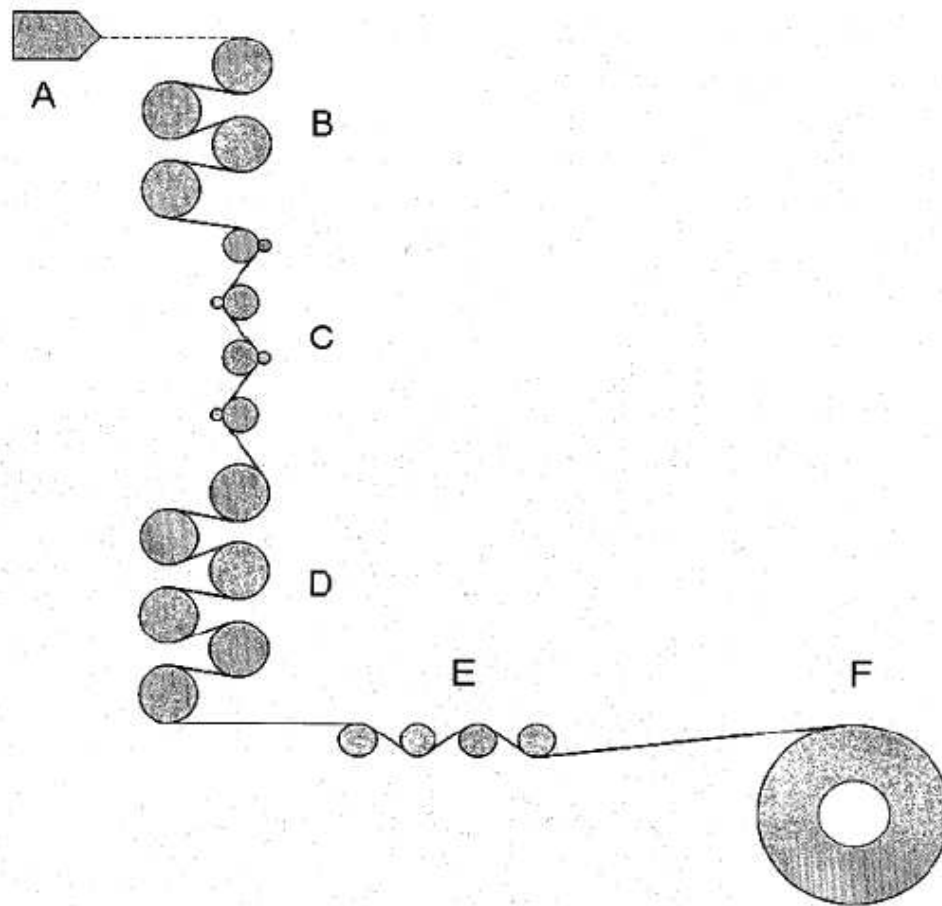


Figura 1

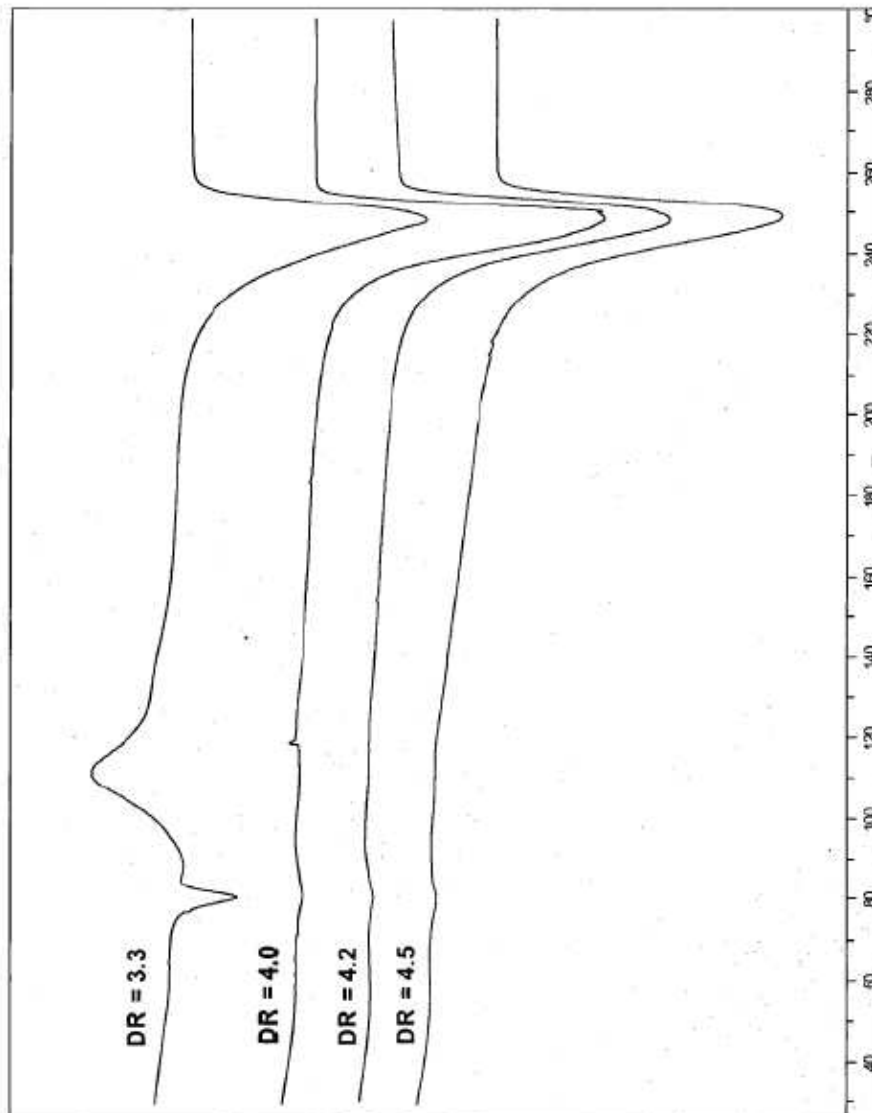


Figure 2

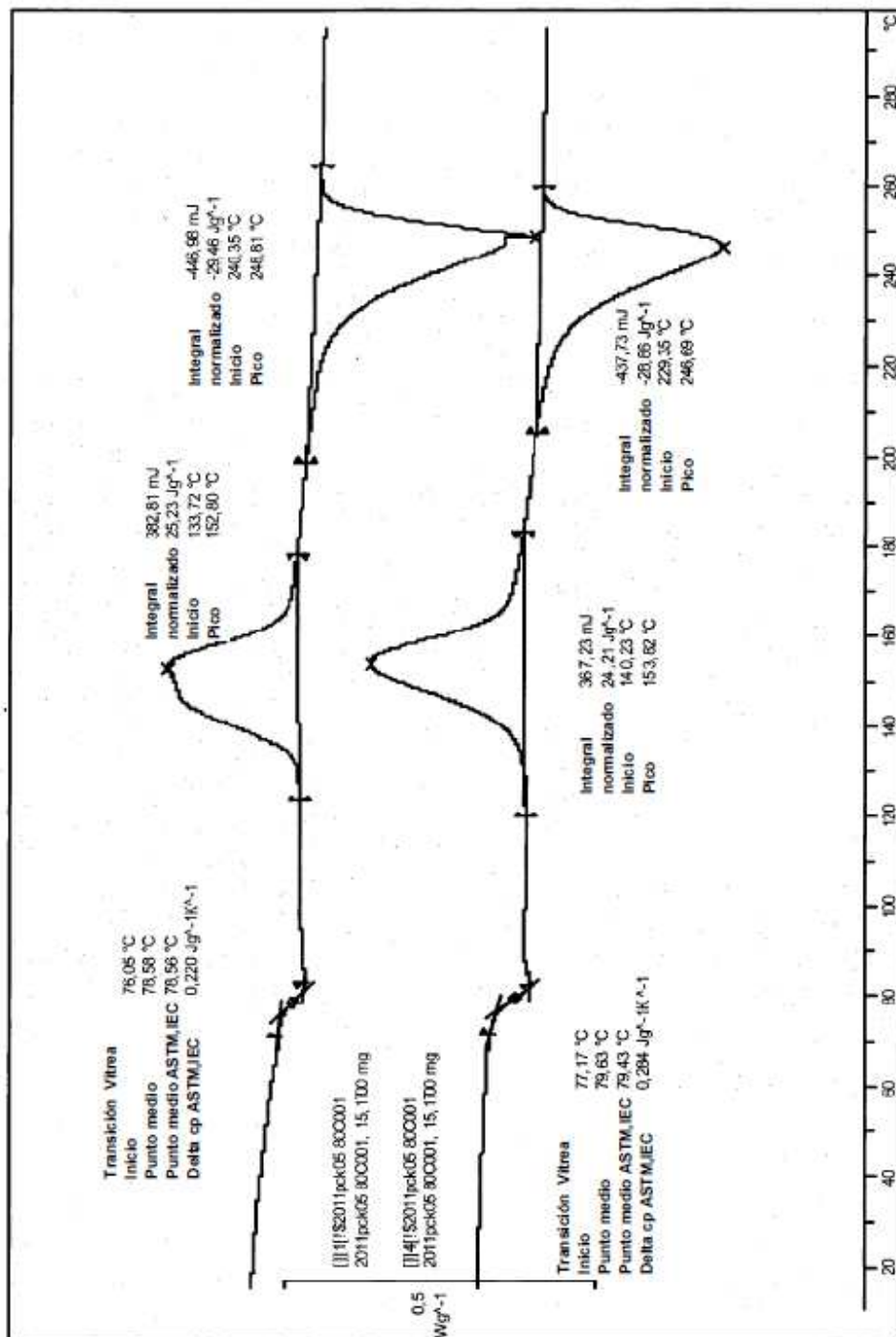


Figura 3

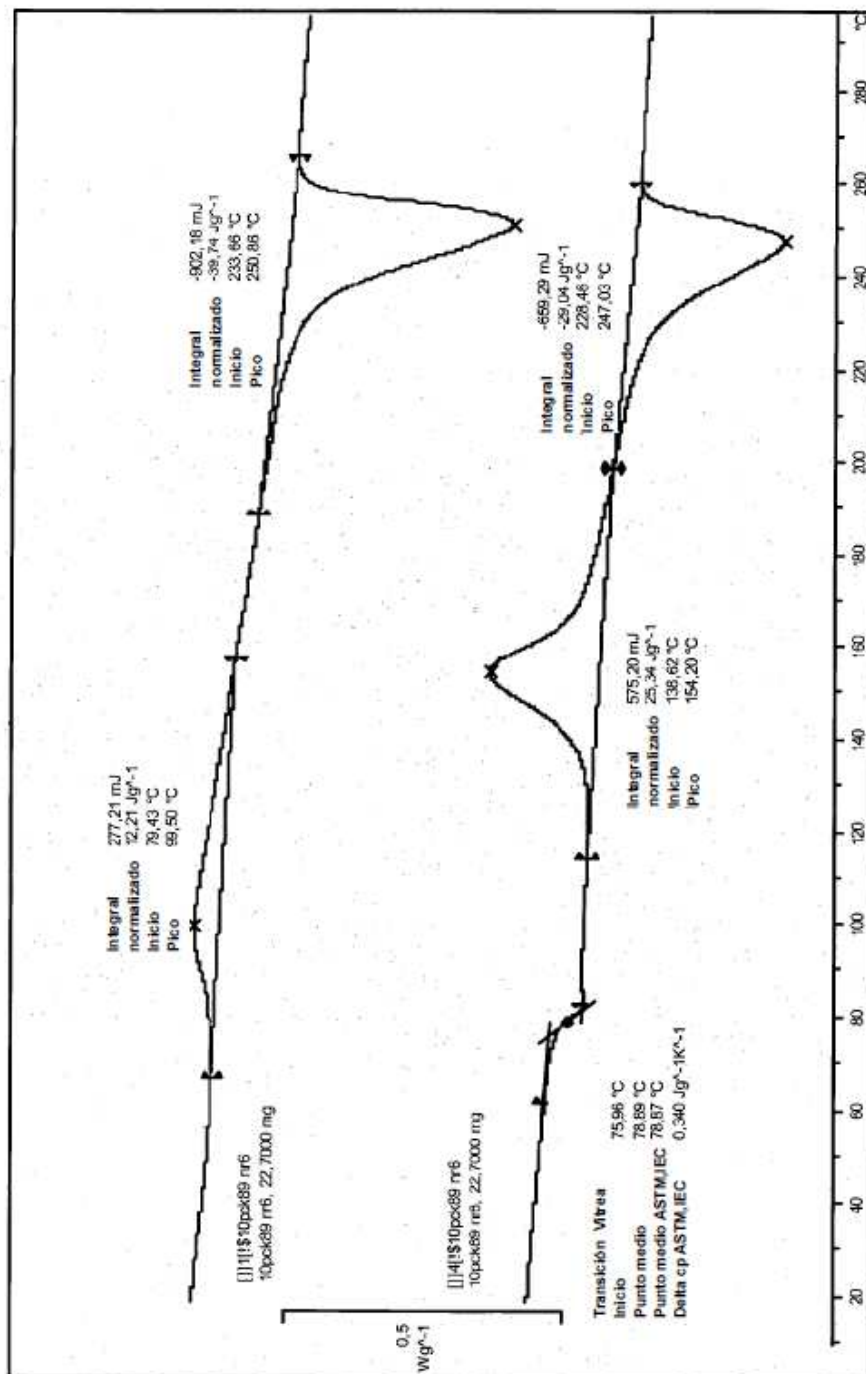


Figura 4