

20 JUL 1976

CONCEDIDA

PATENTE
DE
INVENCION

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE LAMINAS Y PELICULAS MATEADAS Y RESISTENTES AL RAYADO", a favor de la firma alemana ALKOR GMBH, residente en München (Alemania) y la firma suiza CIBA-GEIGY AG residente en BASILEA (Suiza).

Int. Cl. B29D 7/02

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a láminas mateadas e inrayables, amorfas hasta cristalinas, de materias sintéticas termoplásticas rellenas con bolas de vidrio.

- Para fabricar láminas mateadas es corriente convertir en láminas masas de moldeo termoplásticas rellenas con materias de relleno (por ejemplo, con dióxido de titanio). Estas láminas presentan el inconveniente de que las superficies se rayan con relativa facilidad, lo cual limita el campo de aplicación, por ejemplo el empleo como capa más alta en un material de chapeado para muebles o
- 5.
 - 10.

puertas.

- Se conocen también masas de moldeo termoplásticas que contienen como material de relleno y de refuerzo fibras de vidrio y/o bolas de vidrio. Estas masas de moldeo se utilizan para fabricar cuerpos moldeados de fundición inyectada. En W. Knöss, "Glaskugeln", Industrieanzeiger 93, n° 72, 1971, 1835-1838, y J. Ritter, Applied Polymer Symposium n° 15, 1971, 239-261, se describen por ejemplo las propiedades generales de tales cuerpos de moldeo de fundición inyectada, a base de poliamidas rellenas con bolas de vidrio, y se menciona también que los poliésteres son utilizables como materias sintéticas. En la memoria de la patente japonesa n° 7.305,257 se describen masas de moldeo de tereftalato de polietileno reforzadas con fibra de vidrio y bolas de vidrio, aptas para la fundición inyectada, y la DT-OS 2.206.804 describe tereftalatos de polibutileno que contienen fibras de vidrio o bolas de vidrio y que pueden emplearse igualmente para la fabricación de cuerpos moldeados de fundición inyectada. En ninguna de estas publicaciones, sin embargo, se dice que sea posible fabricar láminas de alta calidad con determinadas propiedades superficiales a partir de masas de moldeo termoplásticas reforzadas con bolas de vidrio. Se conocen todavía las llamadas "láminas reflectantes", constituidas por un material sintético termoplástico y cuya superficie está recubierta de bolas de vidrio. Como en estas láminas las bolas de vidrio están pegadas, presentan escasa resistencia al rasguño o rayado. El invento que aquí se expone tiene por
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

misión proporcionar un material en láminas o películas que al par de una matidez dada tenga gran resistencia al rayado o rasguño.

5. Se ha descubierto que las películas o láminas están mateadas y al mismo tiempo son resistentes al rayado si contienen bolas de vidrio y la estructura superficial está formada por las cúpulas, recubiertas completamente por el material termoplástico, de las bolas de vidrio. Sorprendentemente, estas láminas no muestran puntos defectuosos, ni siquiera cuando se trata de películas delgadas, y la solidez de las láminas no se ve afectada desventajosamente por el relleno de bolas de vidrio. El mateado de la superficie se logra así en virtud de que la luz incidente es redispersada difusamente por la estructura especial de la superficie.
- 10.
- 15.

- Objeto de este invento son pues películas o láminas mateadas y resistentes al rayado, amorfas hasta cristalinas, a base de materiales termoplásticos filmógenos y una materia de relleno, las cuales se caracterizan por contener de 2 a 25 % en peso, respecto al peso del polímero, de bolas de vidrio que miden de 0,5 a 75 micras y también por estar completamente cubiertas por el material sintético las cúpulas de las bolas de vidrio que sobresalen de la superficie.
- 20.

- De preferencia, las películas o láminas contienen de 5 a 15 % en peso, y en particular de 5,5 a 12 % en peso, de bolas de vidrio, y también de preferencia el tamaño medio de estas bolas de vidrio es de 0,5 a 20 micras.
- 25.

Las películas o láminas se fabrican por medio de dispositivos conocidos a partir de masas de moldeo en las que las bolas de vidrio están distribuidas con regularidad en el material termoplástico. Como materiales son aptos todos los polímeros filmógenos. Se prefieren aquellos de los que es posible fabricar películas muy delgadas. Materiales especialmente apropiados para la fabricación de las películas o láminas de este invento han resultado ser los tereftalatos de polialquilono (en particular, los tereftalatos de polietileno) y las poliamidas (en particular, poliamida 6, poliamida 6,6, poliamida 11 y poliamida 12).

Las masas de moldeo sintéticas pueden contener otros suplementos usuales, como, por ejemplo, materias de relleno, agentes opacificantes (como micromica y dióxido de titanio) o sustancias apropiadas que den color. Como otro suplemento más para el mateado se mezcla preferentemente a la masa de moldeo de 0,01 a 5 % en peso, y especialmente de 0,1 a 2 % en peso, de micromica. Pueden estar contenidas además sustancias ignífugas (por ejemplo, anhídrido tetrabromoftálico o decabromodifenilo), eventualmente junto con trióxido de antimonio. Para evitar que las películas o láminas de este invento se peguen a la superficie de las herramientas durante la fabricación o aún durante la ulterior manipulación, pueden agregarse a las masas de moldeo agentes desmoldadores conocidos; por ejemplo, polietileno, ceras o siliconas.

El contenido de bolas de vidrio, y en especial el tamaño de éstas, se determinan según el espesor de la

- lámina y la matricidad que se desee. En este aspecto se ha revelado conveniente que el diámetro medio de las bolas de vidrio sea inferior a la mitad del espesor de la lámina. Para facilitar la embutición sin defectos de las
5. bolas de vidrio en la matriz de material sintético, puede utilizarse suplementariamente una substancia impartidora de adherencia. En este caso el impartidor de adherencia puede agregarse al material sintético junto con las bolas de vidrio o bien aplicarse a la superficie de las
10. bolas de vidrio antes de la mezcla con el material sintético. Como substancias impartidoras de adherencia entran en cuenta principalmente las masas designadas como "encolantes", conocidas para la aleación de fibras de vidrio o partículas de vidrio en los materiales plásticos.
15. La fabricación de las láminas de este invento se realiza con dispositivos ya conocidos para este fin. Las masas de moldeo termoplásticas, que contienen en distribución regular de 2 a 25 % en peso de bolas de vidrio de un tamaño de 0,5 a 75 micras, se ponen en forma de capa
20. por extrusión con una boquilla de ranura ancha o una boquilla circular, y todavía en estado fluido de fusión, se estiran hasta que se haya formado la estructura superficial de las películas o láminas, constituida por las cúpulas sobresalientes, pero completamente cubiertas por el
25. plástico, de las bolas de vidrio.

El grado de cristalinidad de las películas o láminas de este invento se puede regular por medio de la rapidez de enfriamiento después de la extrusión. Con enfriamiento rápido, se obtienen láminas o películas trans-

- lúcidas, amorfas hasta débilmente cristalinas; con enfriamiento lento, predominantemente más cristalinas. Las películas o láminas de este invento amorfas hasta débilmente cristalinas pueden también transformarse, por tratamiento
5. térmico ulterior, en láminas de alto grado de cristalinidad. También es posible calentar primoramente las películas o láminas amorfas hasta débilmente cristalinas y luego estirarlas biaxialmente, con lo cual se obtienen películas o láminas de mayor solidez.
10. El material en láminas resistente al rayado que se obtiene según este invento puede contraplacarse con otros materiales (por ejemplo, madera, vidrio, metal u otros materiales sintéticos) y para ello es posible utilizar las sustancias impartidoras de adherencia usuales. Se-
15. gún la naturaleza de los materiales se utiliza en este caso un agente adheridor correspondiente; por ejemplo, un agente adheridor termoactivable que se haya aplicado previamente al material en lámina de este invento o al material contraplacado. Para el contraplacado de las láminas
20. de este invento con otras láminas de material sintético (preferentemente, por ejemplo, de cloruro de polivinilo, polietileno, polietileno clorado, acetato de etilenvinilo, poliestireno o copolímeros, por ejemplo, de acrilonitrilo, butadieno y estireno) es también posible extruir las lámi-
25. nas conjuntamente y alzarlas una a otra mientras se hallan todavía en estado fluido de fusión.
- El material en lámina de este invento puede ser troquelado para aplicarle un dibujo, sin que por ello se altere la estructura superficial constituida por las cúpu-

las. El mateado y la resistencia al rayado se conservan aún después de la operación de troquelado. Este troquelado puede hacerse también con láminas compuestas a base del material de este invento y otros materiales sintéticos. El

5. troquelado se imprime entonces también sobre la lámina inferior, en el caso de que la temperatura de reblandecimiento de ésta sea inferior a la del material de este invento.

Un campo favorito de aplicación para el material en lámina de este invento es la fabricación de contraplacados; por ejemplo, para el sector del mueble, para puertas y para guarniciones de ventanas. Pueden emplearse en tal caso las láminas de este invento, dotadas de un dibujo de chapado, o bien láminas compuestas troqueladas. También es posible chapar una lámina provista de un dibujo de chapado (por ejemplo, una lámina de cloruro de polivinilo duro) con el material en lámina de este invento. Se obtiene así en todos los casos un revestimiento superficial que presenta mucha mejor resistencia al rayado que los materiales conocidos comparables.

10.

15.

20. La figura adjunta ilustra el invento por medio de una lámina compuesta. En esta figura, 10 designa una capa de base, hecha de un material sintético filmófono; 12 designa una capa de adhesivo; y 14 designa una lámina conforme a este invento.

25. Se reconoce que en la capa (14) están fijadas bolas (16) y ello de tal modo que las superficies de la lámina según el invento presentan una estructura de cúpulas, la cual se caracteriza en que las diversas bolas (16) están aprisionadas por una cutícula cerrada de la matriz

de plástico.

5. Los ejemplos que siguen sirven para ampliar la explicación del invento. La resistencia al rayado se determinó en relación a una lámina de cloruro de polivinilo duro, con el comprobador de resistencia al rasguño tipo 435 de la firma Erichsen GmbH, empleando como cuerpo rasguñante una muela redonda de materia sintética especial. Los porcentajes que se indican son porcentajes en peso.

EJEMPLO 1

10. En la policondensación de un tereftalato de polietileno se añadió 5 % de perlas de vidrio de 5 a 15 micras de diámetro medio, conocidas con el nombre comercial de Ballotini 5000 (GP 02). (Fabricante: Potters Ballotini GmbH, 6719 Kirchheimbolanden). Se extruyó el policondensado en una instalación de boquilla ancha para láminas, en condiciones tales que la temperatura de la masa fuera de 270° C en el lugar de la salida. La fusión que surgía verticalmente de una rendija de 300 micras de la boquilla se vertía sobre un dispositivo corriente de rodillos enfriadores. La temperatura del primer rodillo enfriador era de 70° C. La relación entre la velocidad de los rodillos y la rapidez de salida de la fusión se eligió de manera que la lámina, en estado de fluidez de fusión, se extendiera regularmente en dirección longitudinal con un espesor de 30 micras. La lámina, predominantemente amorfa, mostró una superficie mate, ocasionada, como revelaron las fotografías de microscopia electrónica reticular, por las perlas de vidrio distribuidas homogéneamente y envueltas por completo por la matriz de polímero. Dichas fotografías demos-

traron que incluso las perlas de vidrio que sobresalían de la superficie hasta en el 90 % de su diámetro estaban envueltas sin defectos detectables al microscopio.

5. Se chapó con esta lámina, empleando los adhesivos corrientes en el comercio, una lámina de cloruro de polivinilo duro y se trocó a temperaturas de 150° C de la lámina en las demás condiciones habituales. El precalentamiento antes de la rendija de troquelado hizo que la lámina cristalizara todavía más, por lo que no se reblandece por completo hasta después de haber pasado el punto de fusión de la cristalita, a unos 250° C.

10. En la propia rendija de troquelado se reprodujo, en las condiciones de temperatura y de presión en ella importantes, la estructura gruesa del cilindro de troquelado, sin que por ello las cúpulas se imprimieran en la superficie. El troquelado de la superficie de la lámina se fijó pues sin reproducir los ahondamientos ásperos del rodillo troquelador en la lámina de cloruro de polivinilo predominantemente. Las fotografías de microscopía electrónica reticular pusieron de manifiesto que la "estructura de cúpulas" de la lámina de tereftalato de polietileno se halla también en el laminado troquelado.

20. La lámina tiene aproximadamente el mismo grado de mate que una lámina de cloruro de polivinilo duro troquelada con un satinado mate y buena resistencia al rasguño. La prueba de la resistencia al rasguño demostró que una lámina de cloruro de polivinilo duro presenta ya un indicio de brillo a una carga de 150 ponds, mientras que la lámina de este invento no permite advertir indicio

ninguno aún a 2000 ponds.

EJEMPLO 2

5. Una mezcla de tereftalato de polietileno y perlas de vidrio preparada con el mismo producto y por el mismo método que antes, pero con adición de 15 % de perlas de vidrio, se extruyó en una instalación sopladora corriente, a temperaturas de unos 265^o C para la masa y utilizando una boquilla redonda de 0,5 mm de rendija, para formar láminas de 50 micras de espesor por extensión regular en dos direcciones perpendiculares entre sí. Estas láminas resultaron mucho más mates que las del Ejemplo 1. Las fotografías de microscopía electrónica reticular mostraron un número considerablemente mayor de cúpulas distribuidas homogéneamente, que asimismo estaban completamente envueltas por el polímero.

10.

15.

El chapeado y el troquelado se efectuaron como en el Ejemplo 1. El laminado troquelado resultó mucho más mate y de resistencia comparable al rasguño.

EJEMPLO 3

20. De un tereftalato de polietileno como el del Ejemplo 1 pero que contenía suplementariamente 0,1 % de TiO₂ se extruyó, por el método descrito en dicho ejemplo, una lámina que resultó comparativamente algo más mate.

25. Las fotografías de microscopía electrónica reticular mostraron que los pigmentos, de un tamaño de partículas inferior a 0,5 micras, contribuían muy poco a la dispersión de la luz en la superficie, pero suscitaban una reflexión más intensa de la luz penetrante. La laminación y el troquelado se realizaron como en el Ejemplo 1.

El laminado troquelado resultó algo más mate que el descrito en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 4

5. Se mezcló 10 % de perlas de vidrio a una poliacaprolactama 6,6. Luego se extruyó este producto en la instalación de ranura ancha descrita antes, a temperaturas de 250° C de la masa y sobre un rodillo enfriado a +10° C, para obtener una película predominantemente amorfa. La lámina se extendió igualmente, durante el estado plástico, de 300 a 30 micras, uniformemente en direcciones perpendiculares.

10. La estructura de la superficie resultó comparable a la obtenida en el Ejemplo 1. Se chapeó y troqueló esta lámina por el método expuesto en el Ejemplo 1, empleando para el troquel temperaturas de 150° C. Las fotografías de microscopía electrónica reticular revelaron así mismo la estructura superficial constituida por cúpulas.

EJEMPLO 5

20. Se preparó en una instalación extrusora de rendija ancha una lámina de doble capa a base de un tereftalato de polietileno que contenía 10% de perlas de vidrio (Crastin XB 2813)-primera capa- y un acetato de etilenvinilo copolímero (EVA; contenido de acetato de vinilo, 32 %; índice de fusión, 30 g/20 minutos) -capa segunda-.

25. Con la boquilla de rendija ancha empleada, el canal de la masa para las capas primera y segunda se alimenta respectivamente con una extrusora monohelicoidal de 90 y respectivamente 60 mm de diámetro y las fusiones de ambos materiales se juntan unos 50 mm antes del extremo

final de la boquilla. Las temperaturas para la extrusora se eligieron tales que la temperatura de la masa fuera de unos 275° C para el tereftalato de polietileno y de unos 220° C para el acetato de etilenvinilo. La temperatura de la boquilla se ajustó a 280° C, con lo cual la temperatura de la fusión emanante resultó ser de 270° C. La anchura de la rendija era de 0,5 mm y el espesor final de la lámina, a causa del extendimiento plástico en la fusión, fué de 200 mm. La relación del espesor de las capas se ajustó por medio de la capacidad de transporte de modo que la capa de impartidor de adherencia midiera unas 20 micras y la capa superficial unas 180 micras.

A causa del extendimiento plástico en la fusión, ya citado, se originó la superficie en forma de cúpulas y en consecuencia el mateado que se deseaba. La segunda capa, que no contenía ninguna materia especial de relleno, se mantuvo en cambio completamente lisa. La lámina así preparada es muy apropiada para el chapeado en máquinas chapeadoras continuas con otras láminas termoplásticas, ya que permite evitar las inclusiones de aire.

Esta lámina de capa doble puede además chapearse térmicamente o por medio de sistemas y procedimientos de adhesivos conocidos sobre otros materiales en cinta o banda (por ejemplo, vellón, papel, etc.) o sobre materiales de madera en forma de placas.

EJEMPLO 6

En la policondensación de un tereftalato de polietileno se añadieron a una mezcla 5 % (como en el Ejemplo 1) y a otra mezcla 6 % de las perlas de vidrio indica-

das en dicho ejemplo.

La primera mezcla, con 5 % de perlas de vidrio, recibió suplementariamente 1 % de micromica en el tratamiento de extrusión, procediendo como en el Ejemplo 1.

5. Las láminas predominantemente amorfas que se obtuvieron de ambos polimerizados se chapearon de la manera ordinaria sobre láminas de cloruro de polivinilo duro y al mismo tiempo se troquelaron. Los colores de la impresión estaban hechos de un polímero de acrilato que al mismo tiempo servía de intermediario de adherencia entre la lámina de tereftalato de polietileno y la lámina de cloruro de polivinilo duro. La lámina en la que, con el mismo contenido de materia de relleno, se empleó 1 % de micromica es mejor en cuanto a transparencia, comparable en cuanto a resistencia al rasguño y al mismo tiempo más mate.
- 10.
- 15.

Este mayor grado de maticidad y menor enturbiamiento es importante sobre todo en la imitación de chapeados naturales, pues la imagen impresa original debe ser lo menos falseada que sea posible por la lámina contrachapada.

20. La micromica utilizada aquí fué adquirida de la Norwegian Talk, 5001 Bergen, Noruega, O.O. 744, a través de la representación de ésta en Alemania, P.H. Erbsloeh, D-4 Düsseldorf. (Micromica tipo W 1).

25. REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana nº P 23 59 060.5 del 27 de noviembre de 1973.

1.- Procedimiento para la preparación de láminas y películas mateadas y resistentes al rayado, amorfas hasta cristalinas, hechas a base de materiales termoplásticos filmógenos y una materia de relleno, caracterizado por ponerse en forma de capa, por métodos conocidos, una masa de material sintético que contiene en distribución homogénea de 2 a 25% en peso (respecto al material sintético) de bolas de vidrio de 0,5 a 75 micras y a continuación extenderse la capa en estado de fluidez de fusión hasta que se forme por las cúpulas sobresalientes, todavía cubiertas por el material sintético, de las bolas de vidrio la estructura superficial de las películas o láminas.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por coextruirse con otra masa más de material sintético filmógeno, juntarse en estado de fluidez de fusión y extenderse.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por chapearse la lámina extendida sobre otra cinta de lámina sintética (del tipo, cloruro de polivinilo, poliestireno, polietileno clorado, acetato de etilenvinilo o copolímeros de acrilonitrilo, butadieno, estireno y/o polietileno).

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que preferentemente las bolas de vidrio presentan un tamaño de 0,5 a 50 micras.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma de realización preferente se distribuyen de 5 a 15 % en peso, y preferentemente de 5,5 a 12 % en peso, de bolas de vidrio en el material

sintético.

5. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 5, caracterizado en que más particularmente las bolas de vidrio presentan un tamaño medio de 0,5 a 20 micras.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que las bolas de vidrio se unen al material sintético por medio de un impartidor de adherencia.
10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el material sintético es un tereftalato de polialquileno.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el material sintético es una poliamida.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado en que el material sintético es un tereftalato de polietileno.
15. 11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que el material sintético es poliamida 6, poliamida 6,6, poliamida 11 o poliamida 12.
20. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización comprende la incorporación de otro agente de matidad.
25. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por comprender en su realización la incorporación de 0,01 a 5 % en peso (respecto al polímero) de mica.
- 14.- Procedimiento para la preparación de láminas y películas mateadas y resistentes al rayado.

Según se describe y reivindican en la presente

memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y es -
critas a máquina por una sola cara, acompañada de los di-
bujos correspondientes.

Madrid, a 26 de noviembre de 1974

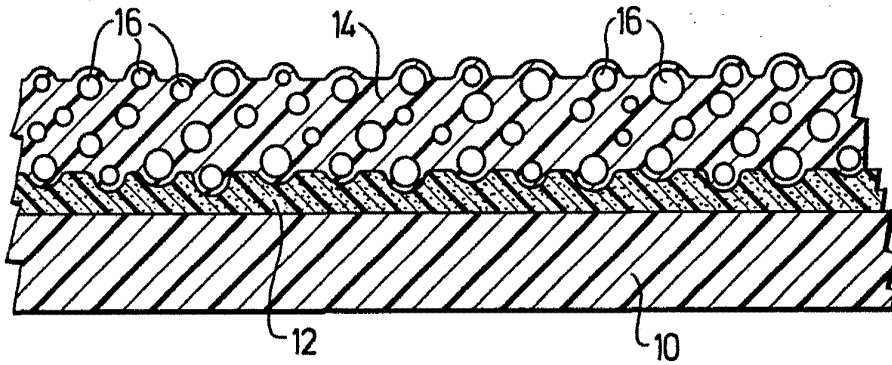
p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA

432265



Madrid, a 26 NOV. 1974

p. a. *[Signature]*
D. J. M. ISEÑE