

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 861 976**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/08 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2015 PCT/EP2015/071990**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16050603**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2015 E 15778226 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.03.2021 EP 3201262**

54 Título: **Artículo de PVC plastificado expandido para protección contra rocas**

30 Prioridad:

01.10.2014 EP 14187368

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

06.10.2021

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**HOEFFLIN, FRANK;
ACKERMANN, HERBERT y
BRUNNER, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 861 976 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

Artículo de PVC plastificado expandido para protección contra rocas

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un artículo plastificado expandido obtenible mediante extrusión de espuma de PVC plastificado (PVC-p).

10 **Antecedentes de la invención**

El poli(cloruro de vinilo) es uno de los polímeros más ampliamente usado en todo el mundo. La abreviatura común del poli(cloruro de vinilo) es PVC, que se usará en el texto que sigue. Dependiendo de los aditivos usados para la mezcla, las propiedades del PVC pueden variar en gran medida. También se conocen las espumas de PVC. El PVC se clasifica por lo general como PVC no plastificado o rígido y PVC plastificado o flexible que contiene plastificante. Las abreviaturas comunes para PVC plastificado y no plastificado son PVC-p y PVC-u (*unplasticized PVC*), respectivamente, las cuales se usarán a continuación.

Las áreas de aplicación del PVC flexible son, por ejemplo, placas de protección contra rocas, membranas para techos y de impermeabilización, juntas de estanqueidad y vierteaguas, tuberías y mangueras, sellados de juntas y revestimientos de cables. Las placas de protección contra rocas hechas de esteras no tejidas que consisten en hebras de PVC flexible de diámetro pequeño (aproximadamente 1,25 mm) son adecuadas para la protección de tuberías y están disponibles en el mercado, por ejemplo, en Sika Greenstreak Group, Inc. con el nombre comercial TUFF-N-NUFF®.

El documento US 5 099 889 divulga un material amortiguador en forma de una estera filamentosa porosa flexible con construcción de tejido abierto para la protección externa de tuberías.

El documento US 3 837 988 divulga una estera resistente a los impactos para su uso como revestimiento de suelos que comprende una red no tejida preparada mediante extrusión de un polímero fundido en forma de haz de filamentos gruesos y que comprende una estructura abierta de filamentos continuos enrollados y engranados entre sí de material termoplástico.

Si bien los productos existentes muestran propiedades satisfactorias, la reducción del consumo de material y de los costes es siempre un deber, en particular cuando se considera la producción en masa. Una reducción del peso del producto permitiría una instalación más sencilla y una menor emisión de CO₂ durante el transporte. Por supuesto, las mejoras a este respecto modificando la composición o la estructura del producto no deberían deteriorar significativamente las propiedades deseadas ni el aspecto de los productos existentes.

Son posibles diferentes enfoques para reducir los costes de material o para reducir el peso del producto, tal como hacer que el producto sea más fino o usar materias primas alternativas. Sin embargo, estos enfoques a menudo suponen unas propiedades de impacto deterioradas o un aspecto diferente del producto.

El documento EP 2612881 A1 se refiere a una composición de resina para preparar productos poliméricos rígidos expandidos, que comprende al menos una resina polimérica que puede ser poli(cloruro de vinilo), un carbonato cálcico tratado en la superficie y un agente de expansión.

El documento US 2012/208963 A1 describe polímeros halogenados expandibles tales como el poli(cloruro de vinilo) que comprenden un polímero auxiliar específico para el procesamiento en emulsión de múltiples etapas.

El documento EP 1065242 A1 se refiere a una composición de resina de cloruro de vinilo expandible que comprende 100 partes en peso de una resina de cloruro de vinilo, de 5 a 30 partes en peso de un polímero de éster (met)acrílico como auxiliar de procesamiento y de 2 a 25 partes en peso de un agente de expansión inorgánico térmicamente descomponible.

El documento WO 02/20660 A2 se refiere a composiciones de resina de poli(cloruro de vinilo) para aumentar el grado de blancura en espumas de poli(cloruro de vinilo) acabadas, conteniendo las composiciones de resina compuestos de azufre.

60 **Sumario de la invención**

El objeto de la invención era proporcionar un material de sustitución de productos de PVC flexible no expandido en particular placas de protección contra rocas, lo que permite reducir el consumo de material y los costes manteniendo al menos las propiedades de producto del producto existente, especialmente las propiedades de impacto y el aspecto. Asimismo, el peso del producto se debe reducir a fin de conseguir una instalación más sencilla y una menor emisión de CO₂ durante el transporte. Además, debería ser posible reducir la cantidad de plastificante contenida en

productos de PVC no expandido, tales como placas de protección contra rocas, a fin de lograr la flexibilidad requerida.

5 De manera sorprendente, el objeto podía resolverse mediante un artículo de PVC plastificado expandido, siendo el artículo una pluralidad de hebras convertidas en una estera no tejida, obtenible mediante un método que comprende la extrusión de espuma de una mezcla seca de una formulación de PVC-p que contiene un agente nucleante, preferentemente talco, y un agente de expansión químico, en particular bicarbonato de sodio, en determinadas proporciones.

10 De acuerdo con esto, la invención se refiere a un artículo de PVC obtenido a partir de una formulación de PVC plastificado para la extrusión de una espuma que comprende poli(cloruro de vinilo), al menos un plastificante, al menos un agente nucleante, preferentemente talco, y un agente de expansión químico, en particular bicarbonato de sodio, donde la formulación de PVC plastificado es una mezcla seca que contiene de un 0,5 a un 5 % en peso del al menos un agente nucleante, preferentemente talco, y de un 0,1 a un 3 % en peso del agente de expansión químico.

15 Al comparar un artículo basado en PVC plastificado no expandido convencional, específicamente una placa de protección contra rocas, con el artículo correspondiente basado en el PVC plastificado expandido obtenible mediante la extrusión de espuma de la formulación de PVC plastificado de la invención, se determinó lo siguiente:

20 a) Se proporcionan las mismas propiedades ópticas del producto, es decir, el aspecto sigue siendo el mismo.

b) Debido a la expansión, se imparte un reblandecimiento adicional. Por tanto, la cantidad de plastificante en la formulación para expansión se puede reducir en comparación con la correspondiente formulación no expandida para conseguir la misma flexibilidad.

25 c) Las propiedades de resistencia a la caída de rocas se mantienen o incluso mejoran ligeramente con el producto expandido. Se asume que las propiedades de impacto mejoradas del producto expandido son causadas por efectos de amortiguación y/o una mejor absorción de energía.

30 En resumen, es posible preparar un artículo a base de PVC-p expandido de la invención usando aproximadamente las mismas dimensiones que en el artículo correspondiente a base de PVC-p no expandido y que, sin embargo, tiene el mismo aspecto y las mismas o incluso mejores propiedades mecánicas. Es evidente que la estructura de la espuma implica una reducción del consumo de material y del peso del producto en comparación con el producto sólido no expandido, con lo que disminuye los costes y la carga medioambiental.

35 La invención también está relacionada con el uso de dicho artículo de PVC plastificado expandido tal como se describe en las otras reivindicaciones independientes. En las reivindicaciones dependientes se enumeran realizaciones preferentes de la invención.

40 **Breve descripción de las figuras**

La figura 1 muestra un equipo de extrusión adecuado para el método de la invención.

La figura 2 muestra una sección transversal parcial a través de boquillas de orificio de una matriz adecuada para el método de la invención. Las dimensiones indicadas se dan en centímetros y, entre paréntesis, en pulgadas.

45 **Descripción detallada de la invención**

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, las indicaciones de porcentajes en peso (% en peso) se basan en el peso total de la formulación de PVC plastificado a menos que se especifique de otra manera.

50 La unidad "pulgada" se puede convertir tal como sigue:
1 pulgada = 2,54 cm.

55 Formulación de PVC plastificado

La formulación de PVC plastificado comprende poli(cloruro de vinilo). Se puede usar cualquier poli(cloruro de vinilo) común disponible en el mercado. El PVC se denomina también resina de poli(cloruro de vinilo). El PVC o la resina de PVC se suministran por lo general en forma de polvo. Tal polvo de PVC es adecuado.

60 El valor de K del PVC está preferentemente en el intervalo de 65 a 75, más preferentemente de 67 a 73 y, en particular, de 69 a 71. El valor de K es una medición del peso molecular del PVC y se puede determinar de acuerdo con la norma DIN 53726.

65 La cantidad de PVC en la formulación de PVC plastificado puede variar en intervalos amplios aunque es preferentemente de un 20 a un 70 % en peso, más preferentemente de un 30 a un 60 % en peso y, aún más preferentemente, de un 40 a un 51 % en peso.

La formulación de PVC plastificado comprende además al menos un plastificante. Se utilizan diversos plastificantes para producir PVC flexible. El experto en la materia está familiarizado con los compuestos adecuados como plastificantes para el PVC, que también se encuentran recopilados en numerosos manuales sobre plásticos. Se puede usar cualquier plastificante convencional. Es posible usar un plastificante o una mezcla de dos o más plastificantes. A menudo se emplean mezclas de plastificantes a fin de obtener las propiedades deseadas.

Ejemplos de plastificantes son los diésteres de ácido ftálico (también conocidos como "ftalatos") tales como ftalatos de dialquilo, tales como ftalatos de dialquilo C₆-C₁₃ y ftalatos de alquibencilo, tereftalatos de dialquilo, epóxidos, diésteres carboxílicos alifáticos, polímeros tipo poliéster, poliésteres adipicos, ésteres de fosfato, tales como fosfatos de triarilo y alquilarilo, ésteres de trimelitato, ésteres de benzoato y dibenzoato, ésteres de citrato y ésteres alquilsulfónicos de fenol y mezclas de los mismos.

Ejemplos específicos de plastificantes son: ftalato de dibutilo (DBP), ftalato de diisobutilo (DIBP), ftalato de diisononilo (DINP), ftalato de dialilo (DAP), ftalato de di-2-etilhexilo (DEHP o DOP), ftalato de diisodécilo (DIDP), ftalato de di(2-propilheptilo) (DPPH), adipato de di-2-etilhexilo (DOA), ftalato de di(tridécilo) (DTDP), ftalato de butilbencilo (BBP), ftalato de dihexilo, trimelitato de tri-2-etilhexilo (TOTM), productos de condensación de glicoles tales como 1,3-butilenglicol con ácidos orgánicos dibásicos tales como ácido adipico, dibenzoato de dipropilenglicol y mezclas de los mismos.

La cantidad de plastificantes en la formulación de PVC plastificado puede variar en amplios intervalos aunque es preferentemente de un 15 un 45 % en peso, más preferentemente de un 20 a un 40 % en peso y, aún más preferentemente, de un 26 a un 31 % en peso.

La formulación de PVC plastificado contiene además de un 0,5 a un 5 % en peso del al menos un agente nucleante, preferentemente talco. La cantidad de al menos un agente nucleante, preferentemente talco, en la formulación de PVC plastificado es preferentemente de un 0,5 un 3 % en peso, más preferentemente de un 0,7 un 2 % en peso y, aún más preferentemente, de un 1 a un 2 % en peso.

Los agentes nucleantes son sustancias que, cuando se añaden a los polímeros, favorecen la generación de semillas de cristalización en la masa fundida del polímero, lo que favorece la formación de un mayor número de cristales y acelera el proceso de cristalización. El experto en este campo técnico está familiarizado con el uso de agentes de nucleación. La formulación de PVC plastificado puede contener uno o más agentes nucleantes.

Ejemplos del al menos un agente nucleante son: silicatos laminares, sílice pirógena, negro de carbón, grafito, dióxido de titanio, ácido cítrico, polvo de cuarzo, talco o una mezcla de al menos dos de estos agentes nucleantes. El agente nucleante es preferentemente talco.

El talco se denomina en inglés *talcum* o también *talc*. El talco generalmente se añade en forma de polvo de talco. El polvo de talco está disponible en el mercado en diferentes calidades que son adecuadas para la invención. La estructura celular de la espuma se puede ajustar mediante el tamaño de partícula promedio del talco empleado. El talco con un tamaño de partícula más pequeño da como resultado una espuma con células más pequeñas y una densidad celular más elevada, lo que es preferente por lo general. El tamaño de partícula como mediana del talco es preferentemente no superior a 20 micrómetros, más preferentemente no superior a 10 micrómetros.

En la presente solicitud el tamaño de partícula como mediana se refiere al tamaño de partícula promedio en peso determinado mediante análisis de sedimentación, ley de Stokes, de acuerdo con la norma ISO 13317-3.

La formulación de PVC plastificado contiene además de un 0,1 a un 3 % en peso de un agente de expansión químico, preferentemente bicarbonato de sodio. La cantidad de agente de expansión químico, en particular de bicarbonato de sodio, en la formulación de PVC plastificado es preferentemente de un 0,3 a un 1 % en peso, más preferentemente de un 0,4 a un 0,7 % en peso. Un agente de expansión químico genera gas mediante una reacción química, por ejemplo una descomposición, que es inducida por un aumento de temperatura, por ejemplo.

Ejemplos de agentes de expansión químicos adecuados son: azodicarbonamida, azobisisobutironitrilo, bencenosulfonilhidrazida, 4,4-oxibencenosulfonilsemicarbazida, 4,4-oxibis(bencenosulfonilhidrazida), difenilsulfona-3,3-disulfonilhidrazida, *p*-toluensulfonilsemicarbazida, bicarbonato de sodio, carbonato de amonio, bicarbonato de amonio, bicarbonato de potasio, diazoaminobenceno, diazoaminotolueno, hidrazodicarbonamida, diazoisobutironitrilo, azodicarboxilato de bario y 5-hidroxitetrazol, donde es preferente el bicarbonato de sodio.

El bicarbonato de sodio, denominado también bicarbonato de sosa, es el agente de expansión de mayor preferencia. Presenta los mejores resultados, es muy respetuoso con el medio ambiente y no es tóxico. El bicarbonato de sodio se usa generalmente en forma de polvo. Todas las calidades disponibles en el mercado son adecuadas.

Es preferente usar un agente de expansión químico, en particular bicarbonato de sodio, con una estrecha distribución de tamaños de partícula a fin de controlar la temperatura de descomposición. De este modo se evita la

descomposición durante la mezcla en seco. Una distribución de tamaños de partícula más amplia también funciona, pero la estructura de la espuma se ve perjudicada. El tamaño de partícula como mediana del agente de expansión químico, en particular del bicarbonato de sodio, puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 50 micrómetros, preferentemente de 2 a 30 micrómetros y, más preferentemente, de 2 a 10 micrómetros.

5 Normalmente son preferentes tamaños de partícula del agente de expansión más pequeños con respecto a la calidad de la estructura de la espuma y a la descomposición completa del agente de expansión, si bien un tamaño de partícula demasiado pequeño puede conducir a una descomposición prematura en el proceso de mezcla en seco. Con el fin de usar agentes de expansión con un tamaño de partícula más pequeño, es posible usar una mezcla seca de la formulación sin el agente de expansión y añadir el agente de expansión por separado mediante una unidad de dosificación adicional para el agente de expansión en la extrusora.

10 Los mejores resultados se obtienen cuando se usa de un 0,4 a un 0,7 % en peso de bicarbonato de sodio. Sin embargo, son posibles cantidades mayores de bicarbonato de sodio lo que, por lo general, dará como resultado una densidad de espuma menor.

15 Es preferente usar solamente bicarbonato de sodio y que no haya ningún agente de expansión químico adicional en la formulación de PVC-p para la nucleación.

20 En una realización preferente, la formulación de PVC plastificado comprende además un polímero acrílico de alto peso molecular como auxiliar de expansión. El polímero acrílico es un polímero o un copolímero de monómeros acrílicos tales como el (met)acrilato de metilo, el (met)acrilato de etilo y el (met)acrilato de butilo donde "(met)acrilato" significa acrilato o metacrilato. El polímero acrílico de alto peso molecular es preferentemente PMMA de alto peso molecular. PMMA es la abreviatura común de poli(metacrilato de metilo). El polímero acrílico de alto peso molecular, en particular PMMA, se usa preferentemente en forma de polvo tal como se encuentra disponible en el mercado. Es preferente que el polímero acrílico tenga una estrecha distribución de pesos moleculares.

25 El polímero acrílico de alto peso molecular, preferentemente PMMA, tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso (M_w) de al menos 500 000, más preferentemente al menos 1 500 000, aún más preferentemente al menos 4 000 000, tal como se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), preferentemente empleando poliestireno como patrón.

30 La formulación de PVC plastificado puede contener o no un polímero acrílico de alto peso molecular. La cantidad de polímero acrílico de alto peso molecular, en particular PMMA de alto peso molecular, en la formulación de PVC plastificado es preferentemente no superior al 9 % en peso, más preferentemente no superior al 3 % en peso, aún más preferentemente no superior al 2 % en peso. En una realización particular preferente, la formulación de PVC plastificado contiene no más de un 1,2 % en peso de polímero acrílico de alto peso molecular, en particular PMMA de alto peso molecular.

35 Si se incluye polímero acrílico de alto peso molecular, en particular PMMA de alto peso molecular, en la formulación de PVC plastificado, la cantidad de polímero acrílico de alto peso molecular, en particular PMMA, es preferentemente de al menos un 0,1 % en peso, más preferentemente de al menos un 0,3 % en peso.

40 El polímero acrílico de alto peso molecular sirve como auxiliar de expansión para obtener una mejor resistencia en estado fundido. En contraste con la extrusión de espuma de PVC convencional, es necesario un nivel de polímero acrílico de alto peso molecular mucho más bajo para obtener la resistencia en estado fundido deseada. También es posible que la formulación de PVC plastificado no contenga polímero acrílico de alto peso molecular.

45 La formulación de PVC plastificado puede comprender opcionalmente al menos una carga. Normalmente es preferente incorporar al menos una carga a la formulación de PVC plastificado. Se puede usar cualquier carga convencional en el campo de las mezclas de PVC. Es posible usar una carga o una mezcla de dos o más cargas. En la presente invención, el talco no se considera una carga, igualmente con respecto a las cantidades adecuadas de carga que se indican a continuación.

50 La carga suele ser un sólido en partículas inorgánico. Ejemplos de cargas adecuadas son: carbonato de calcio, tierras de diatomeas, mica y arcillas calcinadas y mezclas de los mismos, donde el carbonato de calcio es preferente. Se puede usar cualquier calidad de carbonato de calcio molido en seco, molido en húmedo o precipitado. El carbonato de calcio puede ser, por ejemplo, piedra caliza, mármol, calcita o creta. La creta es la de mayor preferencia. La carga puede estar tratada en la superficie por ejemplo, mediante un tratamiento hidrófobo.

55 La cantidad de carga en la formulación de PVC plastificado puede variar en amplios intervalos aunque es preferentemente de un 5 a un 45 % en peso, más preferentemente de un 10 a un 30 % en peso y, aún más preferentemente, de un 15 a un 25 % en peso, en particular de un 18 a un 22 % en peso.

60 La formulación de PVC plastificado puede comprender además al menos un estabilizador. Normalmente se añaden estabilizadores a tales formulaciones. Es posible usar un estabilizador o una mezcla de dos o más estabilizadores.

El uso de estabilizadores es convencional en el campo de las mezclas de PVC. El objetivo principal de los estabilizadores en las composiciones de PVC flexible es evitar la degradación durante el procesamiento y la conformación en formas acabadas. La mayoría de los estabilizadores son compuestos metálicos tales como compuestos de calcio, compuestos de estaño, compuestos de zinc y compuestos metálicos mixtos. También son adecuados una serie de compuestos de plomo y compuestos de cadmio, aunque su uso está disminuyendo o se ha detenido debido a preocupaciones medioambientales y de salud.

Ejemplos de estabilizadores adecuados son sales metálicas de ácidos carboxílicos, especialmente de ácidos grasos tales como estearato, palmitato y laureato ("jabones metálicos"), por ejemplo, estearato de calcio, compuestos organoestánnicos y carboxilatos metálicos mixtos, tales como sistemas basados en carboxilatos de bario, zinc y calcio, en particular carboxilatos de Ba-Zn y carboxilatos de Ca-Zn, por ejemplo una mezcla de estearato de bario y zinc o una mezcla de estearato de calcio y estearato de zinc. Los estabilizadores metálicos mixtos se usan a menudo junto con coestabilizadores.

La cantidad de estabilizador en la formulación de PVC plastificado puede variar en amplios intervalos aunque es preferentemente de un 0,5 a un 5 % en peso, más preferentemente de un 1 a un 3 % en peso y, aún más preferentemente, de un 1,5 a un 2,5 % en peso.

La formulación de PVC plastificado opcionalmente puede comprender además aditivos que son convencionales en el campo de las mezclas de PVC. Tales aditivos adicionales son, por ejemplo, lubricantes, agentes colorantes tales como pigmentos, retardadores del fuego, coestabilizadores, antimicrobianos, filtros UV, neutralizantes de ácidos y agentes antiestáticos.

En una realización preferente, la formulación de PVC plastificado comprende a) de un 20 a un 70 % en peso, preferentemente de un 30 a un 60 % en peso, de poli(cloruro de vinilo), b) de un 0,5 a un 5 % en peso, preferentemente de un 1 a un 3 % en peso, de uno o más estabilizadores, c) de un 0 a un 9 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 9 % en peso, más preferentemente de un 0,3 a un 3 % en peso, de polímero acrílico de alto peso molecular, en particular PMMA de alto peso molecular d) de un 15 a un 45 % en peso, preferentemente de un 20 a un 40 % en peso, de uno o más plastificantes, e) de un 5 a un 45 % en peso, preferentemente de un 10 a un 30 % en peso, de una o más cargas, f) de un 0,5 a un 5 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 3 % en peso, de uno o más agentes nucleantes, en particular talco, y g) de un 0,1 a un 3 % en peso, preferentemente de un 0,3 a un 1 % en peso, de agente de expansión químico, en particular bicarbonato de sodio.

En una realización aún más preferente, la formulación de PVC plastificado comprende a) de un 40 a un 51 % en peso de poli(cloruro de vinilo), b) de un 1,5 a un 2,5 % en peso de uno o más estabilizadores, c) de un 0,3 a un 2 % en peso de polímero acrílico de alto peso molecular, en particular PMMA de alto peso molecular, d) de un 26 a un 35 % en peso de uno o más plastificantes, e) de un 15 a un 25 % en peso de una o más cargas, f) de un 0,5 a un 2 % en peso de uno o más agentes nucleantes, en particular talco, y g) de un 0,3 a un 1 % en peso, preferentemente de un 0,4 a un 0,7 % en peso, de agente de expansión químico, en particular bicarbonato de sodio.

Mezcla seca

Los componentes de la formulación de PVC plastificado se mezclan o se funden para obtener una mezcla seca. La mezcla seca suele estar en forma de polvo. La mezcla en seco se lleva a cabo convencionalmente en una mezcladora en seco. Las mezclas secas son comunes en el campo de las mezclas de PVC. En el proceso normal de mezcla en seco, las partículas de resina de PVC se entremezclan con todos los demás aditivos para producir el material final mezclado de manera homogénea. La mezcla o fusión en mezclas secas se logra mediante una combinación de tensión y temperatura.

Por ejemplo, en un proceso de mezcla en seco ilustrativo, se añaden el polvo de PVC, el estabilizador y el auxiliar de expansión a una mezcladora en seco y se calientan, por ejemplo a aproximadamente 80-90 °C, después se añade el plastificante y se calienta adicionalmente, por ejemplo, a 100-110 °C. A continuación se añaden conjuntamente la carga, el agente nucleante, en particular talco, y el agente de expansión, tal como bicarbonato de sodio, y se mezclan durante un corto periodo de tiempo, por ejemplo 2-3 min, mientras se enfría el compuesto. De manera alternativa, el agente de expansión químico, tal como bicarbonato de sodio, se puede añadir por separado al final del proceso a una mezcladora de enfriamiento aparte o mediante una unidad de dosificación aparte directamente a la extrusora.

Proceso de extrusión

La mezcla seca se puede utilizar para preparar un artículo de PVC plastificado expandido. El método comprende la etapa de extrusión de espuma de la mezcla seca de la formulación de PVC plastificado mediante un equipo de extrusión con una extrusora y una matriz. El proceso de extrusión como tal es bien conocido por el experto en la técnica.

El equipo de extrusión puede ser un dispositivo convencional usado en el campo de la extrusión de PVC, por

ejemplo uno que comprende una extrusora con un cilindro y una unidad de tornillos contenida en el cilindro o un pistón y una matriz. La extrusora puede ser una extrusora convencional, por ejemplo una extrusora de pistón y una extrusora de tornillo, tal como una extrusora de un solo tornillo o una extrusora de doble tornillo. Es preferente una extrusora de un solo tornillo. La extrusora tiene preferentemente una relación L/D elevada, donde L es la longitud del tornillo y D es el diámetro del tornillo. La relación L/D de la extrusora puede ser, por ejemplo, de al menos 25, preferentemente al menos 30 y más preferentemente al menos 35.

El cilindro de la extrusora tiene un puerto de alimentación por donde el material que se va a extruir entra a la extrusora y un puerto de salida por donde el material sale del cilindro. El puerto de salida está acoplado a la matriz a través de una compuerta o pieza adaptadora. Se puede interponer una mezcladora de masa fundida estática entre el cilindro y la matriz.

Aguas arriba significa la dirección hacia el puerto de alimentación y aguas abajo significa la dirección hacia el puerto de salida. El puerto de alimentación generalmente está conectado a una tolva a la que se añade el material que se va a extruir. Es preferente colocar un tamiz y una placa perforada homogeneizadora en el extremo del cilindro para evitar que se obstruyan las boquillas.

El cilindro de la extrusora comprende al menos una zona de plastificación y compresión y una zona de dosificación aguas abajo de la zona de plastificación y compresión. En la zona de plastificación y compresión en el extremo del puerto de alimentación, se alimenta el material y se funde y se comprime la mayor parte del PVC. En la zona de dosificación, la masa fundida se homogeneiza y se dosifica o se bombea por el puerto de salida.

La extrusora por lo general comprende además elementos de calentamiento, elementos de enfriamiento, sensores de temperatura y elementos de control de la temperatura para proporcionar zonas de control de la temperatura a lo largo del cilindro que se denominan zonas de cilindro. La extrusora puede comprender, por ejemplo, de 3 a 8 zonas de cilindro, preferentemente al menos 5 zonas de cilindro, mediante las cuales se puede realizar un perfil de temperatura en el cilindro.

La figura 1 muestra un equipo de extrusión adecuado para obtener el artículo de la invención, donde la extrusora comprende un tornillo 7 contenido en un cilindro 8 y una tolva 9. El cilindro comprende seis zonas de cilindro 1-6 para el control de la temperatura. La zona de plastificación y compresión del cilindro se encuentra aproximadamente en las zonas 1 y 2 del cilindro para la plastificación y en las zonas 3 y 4 del cilindro para la compresión y descomposición del agente de expansión. La zona de dosificación o de enfriamiento del cilindro se encuentra aproximadamente en las zonas 5 y 6 del cilindro. La matriz 10 está conectada a la extrusora a través de una mezcladora de masa fundida estática 11 opcional. En la figura 1 la matriz se gira 90° para alimentar las hebras extruidas a una cinta transportadora 12, sobre la que se pueden extender las hebras a fin de formar una estera no tejida. No es necesario, por supuesto, girar la matriz. La disposición depende del procesamiento posterior.

Existe una serie de perfiles de temperatura empleados en la extrusión tal como, por ejemplo, un perfil de temperatura creciente donde la temperatura aumenta aguas abajo del cilindro, un perfil de temperatura decreciente donde la temperatura disminuye aguas abajo del cilindro, y un perfil de temperatura cóncavo donde la temperatura aumenta desde el puerto de alimentación hacia un cierto punto fijado, por ejemplo hacia aproximadamente la mitad del cilindro, y después disminuye hacia el puerto de salida. En el método para obtener el artículo de la invención se emplea preferentemente un perfil de temperatura cóncavo.

La extrusión de espuma se opera preferentemente con un perfil de temperatura del cilindro donde la temperatura máxima está en una sección de la zona de plastificación y compresión. La temperatura aguas abajo de dicha sección, en particular la temperatura en la zona de dosificación, es más baja. Dicha temperatura máxima es preferentemente al menos 5 °C más alta, más preferentemente al menos 10 °C más alta, aún más preferentemente al menos 15 °C más alta, que la temperatura mínima en la zona de dosificación.

La temperatura máxima en dicha sección de la zona de plastificación y compresión está preferentemente en el intervalo de 185 °C a 215 °C, más preferentemente de 190 °C a 210 °C.

La longitud del cilindro se refiere a la distancia desde el borde aguas abajo del puerto de alimentación (0 % de la longitud del cilindro) hasta el puerto de salida del cilindro (100 % de la longitud del cilindro). La sección de la zona de plastificación y compresión con la temperatura máxima se sitúa preferentemente dentro de la región del 0 al 70 %, más preferentemente del 0 al 60 % y, aún más preferentemente, del 0 al 50 % de la longitud del cilindro. Normalmente, la temperatura en al menos una región del 0 al 10 %, preferentemente del 0 al 20 % de la longitud del cilindro también es más baja que la temperatura máxima y puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 145 °C a 165 °C a fin de evitar una descomposición prematura del agente de expansión y una pérdida de gas a través del embudo.

Para la extrusión de espuma, la mezcla seca de la invención se alimenta a la extrusora, normalmente a través de una tolva fuera de la boca entera de la extrusora. Tal como se ha descrito anteriormente y en contraste con la extrusión de PVC convencional, el perfil de temperatura de la extrusora en el cilindro se diferencia en que se

establece un incremento de temperatura o una temperatura máxima en una sección donde se acumulan la plastificación y la presión y se produce después la activación y la descomposición del bicarbonato de sodio. Aproximadamente en la segunda mitad de la extrusora, en particular en la zona de dosificación, se establecen temperaturas más bajas a fin de disminuir de nuevo la temperatura de fusión. Esto es importante para obtener una resistencia en estado fundido suficiente que promueva una extrusión de espuma eficaz.

La temperatura de la última zona del cilindro, es decir, la zona del cilindro en el puerto de salida, puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 160 °C a 190 °C, preferentemente de 165 °C a 185 °C. La temperatura también depende del requisito preferente de temperatura máxima discutido anteriormente.

Tal como se ha mencionado, se puede interponer una mezcladora de masa fundida estática entre el cilindro de la extrusora y la matriz. En esta realización opcional, la mezcladora de masa fundida estática entre la extrusora y la matriz se puede usar para homogeneizar aún más la composición y la temperatura de fusión. La mezcladora de masa fundida estática puede tener una longitud de 4-8D, preferentemente 6D, siendo lo más preferentemente 8D, donde D se refiere al diámetro exterior de la mezcladora de masa fundida. La mezcladora de masa fundida estática está provista opcionalmente de una refrigeración integrada. La temperatura en la mezcladora de masa fundida estática se puede establecer, por ejemplo, a la misma temperatura que la temperatura de la zona del cilindro en el puerto de salida o la compuerta o a una temperatura ligeramente más baja.

La masa fundida producida en la extrusora se transporta después a la matriz, opcionalmente a través de la mezcladora de masa fundida estática. Las temperaturas de la matriz pueden ser, por ejemplo, similares o ligeramente más elevadas que la temperatura de la zona del cilindro en el puerto de salida o la compuerta. La temperatura de la matriz puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 160 °C a 205 °C, preferentemente de 165 °C a 200 °C. Las temperaturas de la matriz en el extremo superior de dicho intervalo promueven la adhesión requerida entre las hebras, mientras que las temperaturas de la matriz en el extremo inferior mejoran la estructura de la espuma. Además, la matriz se puede dividir en dos o más zonas de control de la temperatura designadas como zonas de matriz.

La matriz puede contener una o más boquillas que tienen una entrada de boquilla y una salida de boquilla o labio de la boquilla, respectivamente. El labio se denomina también cámara de salida. En un diseño preferente de matriz, la estructura de la matriz es básicamente como una matriz en percha tal como se conoce en la extrusión de membrana o la extrusión de película, que se divide, sin embargo, antes de la salida de la matriz en una pluralidad de ramales individuales, cada uno de los cuales conduce a una boquilla tal como una boquilla de orificio.

La matriz contiene preferentemente una placa perforada con una pluralidad de boquillas de orificio. La placa perforada puede contener más de 100, preferentemente más de 250 y aún más preferentemente más de 500 boquillas de orificio.

Es preferente una relación de compresión elevada en la salida de la boquilla, por ejemplo una relación de compresión $> 5:1$, preferentemente $> 10:1$. La relación de compresión es la relación entre el área de la sección transversal de la entrada de la boquilla y el área de la sección transversal de la salida de la boquilla o labio de la boquilla (cámara de salida). La sección transversal se refiere a la sección transversal en dirección transversal a la dirección del flujo en la boquilla. Las áreas de la sección transversal de la entrada de la boquilla y la salida de la boquilla o labio (cámara de salida) pueden tener cualquier forma convencional. La forma de la salida de la boquilla o labio depende del perfil deseado del artículo extruido. Las áreas de sección transversal de la entrada de la boquilla y/o la salida de la boquilla o labio de la boquilla son preferentemente circulares.

Para aumentar la relación de compresión, es preferente por lo general aumentar el diámetro de la entrada de la boquilla mientras se mantiene constante el diámetro de la salida de la boquilla o labio a fin de mantener el aspecto de las hebras extruidas.

Una relación de compresión elevada y una longitud del labio de la boquilla lo más corta posible favorecen el espumado, es decir, una gran expansión, y una estructura celular fina y homogénea. Sin embargo, esto también da como resultado un gran hinchamiento de la hebra después de la salida de la boquilla. El efecto es más pronunciado cuanto mayor es el contenido de polímero acrílico. De acuerdo con esto, cuando se usa una gran proporción de polímeros acrílicos en la formulación, se debe reducir la relación de compresión y aumentar la longitud del labio de la boquilla (longitud de la cámara de salida).

El polímero fundido se bombea a través de la matriz y se conforma en una forma. Esta forma puede ser cualquier forma, por ejemplo, una hebra o una pluralidad de hebras, un perfil, una placa, una película o un tubo, o puede tener cualquier otra forma. Es preferente la extrusión de una pluralidad de hebras ("hebras de tipo espagueti").

Por lo general, el producto extruido se enfría inmediatamente después de salir de la matriz. Una pulverización con agua o un baño de agua justo después de la matriz ayuda a enfriar más rápidamente el producto extruido y estabiliza de este modo la espuma. Sin embargo, un enfriamiento excesivo dificulta la fusión adecuada de las hebras. Es preferente la pulverización con agua.

Propiedades del producto

- 5 El método de la invención produce un artículo de PVC plastificado expandido. La pluralidad de hebras extruidas compuestas de PVC-p expandido se convierten en una estera no tejida mediante medios convencionales, que es adecuada como placa de protección contra rocas. Las hebras se pueden extruir de manera continua sobre la cinta transportadora y enfriar. Posteriormente, la placa se puede cortar según se requiera y los artículos obtenidos se pueden apilar o enrollar en función de la dimensión.
- 10 Las propiedades ópticas del producto o el aspecto del artículo de PVC plastificado expandido son los mismos que los del artículo de PVC plastificado no expandido correspondiente. El reblandecimiento debido a la expansión permite reducir el contenido de plastificante en la formulación del artículo expandido en comparación con el artículo no expandido.
- 15 El artículo de PVC plastificado expandido tiene preferentemente una densidad de espuma que varía de 0,88 a 0,96 g/cm³, más preferentemente de 0,88 a 0,92 g/cm³. El artículo de PVC plastificado expandido tiene una estructura celular de celdas cerradas, donde el diámetro de celda está preferentemente en el intervalo de 20 a 200 micrómetros, más preferentemente de 20 a 100 micrómetros, siendo lo más preferente de 50 a 80 micrómetros.
- 20 La resistencia al impacto o las propiedades de protección contra la caída de rocas del artículo de PVC plastificado expandido, que es una placa de protección contra rocas para proteger tuberías, se mantienen o incluso mejoran ligeramente en comparación con el artículo correspondiente hecho de PVC-p no expandido. Las propiedades de protección contra la caída de rocas se determinan de acuerdo con los métodos expuestos en la norma ASTM G13-89, Método de prueba estándar para la resistencia al impacto en revestimientos de tuberías (prueba de caída de piedra caliza) donde el método de prueba se modifica para cumplir mejora la protección contra rocas. No se observaron discontinuidades con rocas de 10,16 cm (4 pulgadas), o pocas discontinuidades o ninguna con rocas de 15,24 cm (6 pulgadas).
- 25 El artículo de PVC plastificado expandido es adecuado para placas de protección contra rocas, membranas para techos y de impermeabilización, juntas de estanqueidad y vierteaguas, tuberías y mangueras, sellados de juntas y revestimientos de cables. El artículo de PVC plastificado expandido es particularmente adecuado para placas de protección contra rocas que son estereras no tejidas compuestas por hebras de PVC plastificado expandido. La placa de protección contra rocas se utiliza en particular como protección de tuberías.
- 30

35 Ejemplos

Se preparó una formulación con los componentes y proporciones de la misma indicados en la siguiente tabla, donde DPHP es ftalato de di (2-propilheptilo) y DOA es adipato de di-2-etilhexilo.

#	Componentes		Cantidad [% en peso]
1	PVC	polvo de PVC, valor de K = 70	44,5
2	Estabilizador		2
3	Auxiliar de expansión	PMMA de alto peso molecular, M _w 4-5·10 ⁶	1
4	Plastificante	DPHP y DOA	31
5	Carga	creta	20
6	Agente nucleante	talco	1
7	Agente de expansión	bicarbonato de sodio	0,5

- 40 Los componentes se mezclaron en un proceso de mezcla en seco, donde los componentes 1-3 se añadieron a la mezcladora en seco y se calentaron a aproximadamente 80-90 °C: Después se añadió el componente 4 y se calentó adicionalmente a 100-110 °C. Posteriormente, los componentes 5-7 se añadieron conjuntamente y se mezclaron durante 2-3 min mientras se enfriaba el compuesto. Opcionalmente, el componente 7 se puede añadir por separado al final a una mezcladora de enfriamiento aparte.
- 45

La mezcla seca obtenida se extruyó con expansión en una extrusora de acuerdo con la figura 1 con una relación L/D de 30. Se usó el siguiente perfil de temperatura donde las zonas de cilindro indicadas corresponden a las de la figura 1.

50

- Zona de cilindro 1 150 °C
- Zona de cilindro 2 195 °C
- Zona de cilindro 3 200 °C
- Zona de cilindro 4 190 °C
- Zona de cilindro 5 175 °C
- Zona de cilindro 6 175 °C
- Compuerta 160 °C (alternativamente 175 °C)

En la figura 2 se muestra una sección transversal parcial de las boquillas de orificio. La matriz incluye una placa perforada con 626 boquillas de orificio que tienen un diámetro de salida de 0,09 cm (0,036 pulgadas) y un diámetro de entrada de 0,95 cm (0,375 pulgadas). La longitud del labio (longitud de la cámara de salida) de la boquilla de orificio era de 0,46 cm (0,180 pulgadas). La relación de compresión entre la entrada y el orificio era > 10:1.

Las boquillas están dispuestas en filas en dirección transversal y se extienden por toda la extensión de la placa que se va a preparar sobre la cinta transportadora. La matriz se divide en zonas de matriz en esta dirección de derecha a izquierda con el siguiente perfil de temperatura. El perfil de temperatura se usa para compensar diferencias de flujo que dan como resultado diferencias de la distribución de masa.

Zona de matriz 1 (derecha)	190 °C
Zona de matriz 2	185 °C
Zona de matriz 3	180 °C
Zona de matriz 4	175 °C
Zona de matriz 5 (centro)	180 °C
Zona de matriz 6	175 °C
Zona de matriz 7	180 °C
Zona de matriz 8	185 °C
Zona de matriz 9 (izquierda)	190 °C

La espuma extruida tiene una estructura de celda cerrada. El tamaño de la celda era de aproximadamente 50-80 micrómetros. La densidad de espuma era de aproximadamente 0,88-0,92 g/cm³.

Las hebras extruidas de PVC-p expandido se utilizaron para formar una estera o almohadilla no tejida. La estera no tejida se comparó con una estera no tejida formada a partir de hebras extruidas de PVC-p no expandido obtenidas mediante una formulación similar de PVC-p que tiene un contenido más elevado de plastificante.

Las propiedades ópticas del producto (aspecto) de las hebras con expansión y las hebras sin expansión eran las mismas. La flexibilidad de las hebras también era aproximadamente la misma, aunque la formulación para la extrusión de espuma incluía un menor contenido de plastificante.

Las propiedades de impacto de la estera no tejida compuesta por hebras extruidas de PVC-p expandido que se preparó se ensayaron mediante una prueba de caída de rocas de acuerdo con la norma ASTM G13 modificada (Método de prueba estándar para la resistencia al impacto en revestimientos de tuberías (prueba de caída de piedra caliza)). No se observaron discontinuidades con rocas de 10,16 cm (4 pulgadas), o pocas discontinuidades o ninguna con rocas de 15,24 cm (6 pulgadas). Se puede observar una mejora de las propiedades de impacto (propiedades de resistencia a la caída de rocas) debida a la expansión/amortiguación en comparación con la estera no tejida compuesta por hebras sin expansión.

Lista de referencias

- 1-6 Zonas de cilindro
- 7 tornillo
- 8 cilindro
- 9 tolva
- 10 matriz
- 11 mezcladora de masa fundida estática
- 12 cinta transportadora

REIVINDICACIONES

1. Un artículo de PVC plastificado expandido obtenible mediante un método que comprende la etapa de extrusión de espuma de la mezcla seca de una formulación de PVC plastificado mediante un equipo de extrusión con una extrusora y una matriz, comprendiendo la formulación de PVC plastificado poli(cloruro de vinilo), al menos un plastificante, al menos un agente nucleante y un agente de expansión químico, donde la formulación de PVC plastificado es una mezcla seca que contiene de un 0,5 a un 5 % en peso de uno o más agentes nucleantes y de un 0,1 a un 3 % en peso del agente de expansión químico y donde el artículo de PVC plastificado expandido es una pluralidad de hebras convertidas en una estera no tejida.
2. El artículo de PVC plastificado expandido de acuerdo con la reivindicación 1, donde el al menos un agente nucleante comprende talco o es talco.
3. El artículo de PVC plastificado expandido de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde el agente de expansión químico es bicarbonato de sodio.
4. El artículo de PVC plastificado expandido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la formulación de PVC plastificado comprende además un polímero acrílico de alto peso molecular como auxiliar de expansión, donde la formulación de PVC plastificado contiene no más de un 9 % en peso, preferentemente no más de un 3 % en peso, de polímero acrílico de alto peso molecular, donde el polímero acrílico de alto peso molecular es preferentemente PMMA de alto peso molecular, significando "alto peso molecular" un peso molecular promedio en peso (Mw) de al menos 500 000, tal como se determina mediante cromatografía de permeación en gel empleando poliestireno como patrón.
5. El artículo de PVC plastificado expandido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la cantidad del uno o más agentes nucleantes, preferentemente talco, es de un 0,5 a un 3 % en peso, más preferentemente de un 0,7 a un 2 % en peso y/o la cantidad del agente de expansión químico, preferentemente bicarbonato de sodio, es de un 0,3 a un 1 % en peso, preferentemente de un 0,4 a un 7 % en peso.
6. El artículo de PVC plastificado expandido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5, donde la cantidad de polímero acrílico de alto peso molecular, preferentemente PMMA de alto peso molecular, es de al menos un 0,1 % en peso, preferentemente de al menos un 0,3 % en peso.
7. El artículo de PVC plastificado expandido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la formulación de PVC plastificado comprende además una carga, preferentemente creta, y/o un estabilizador.
8. El artículo de PVC plastificado expandido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la formulación de PVC plastificado comprende:
- a) de un 20 a un 70 % en peso, preferentemente de un 30 a un 60 % en peso, de poli(cloruro de vinilo),
 - b) de un 0,5 a un 5 % en peso, preferentemente de un 1 a un 3 % en peso, de uno o más estabilizadores,
 - c) de un 0 a un 9 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 9 % en peso, más preferentemente de un 0,3 a un 3 % en peso, de un polímero acrílico de alto peso molecular, preferentemente PMMA de alto peso molecular,
 - d) de un 15 a un 45 % en peso, preferentemente de un 20 a un 40 % en peso, de uno o más plastificantes,
 - e) de un 5 a un 45 % en peso, preferentemente de un 10 a un 30 % en peso, de una o más cargas,
 - f) de un 0,5 a un 5 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 3 % en peso, de uno o más agentes nucleantes, preferentemente talco, y
 - g) de un 0,1 a un 3 % en peso, preferentemente de un 0,3 a un 1 % en peso, del agente de expansión químico, preferentemente bicarbonato de sodio,
- donde la formulación de PVC plastificado comprende preferentemente
- a) de un 40 a un 51 % en peso de poli(cloruro de vinilo),
 - b) de un 1,5 a un 2,5 % en peso de uno o más estabilizadores,
 - c) de un 0 a un 2 % en peso, preferentemente de un 0,3 a un 2 % en peso, de un polímero acrílico de alto peso molecular, preferentemente PMMA de alto peso molecular,
 - d) de un 26 a un 31 % en peso de uno o más plastificantes,
 - e) de un 15 a un 25 % en peso de una o más cargas,
 - f) de un 0,5 a un 2 % en peso de uno o más agentes nucleantes, preferentemente talco, y
 - g) de un 0,3 a un 1 % en peso, preferentemente de un 0,4 a un 0,7 % en peso, del agente de expansión químico, preferentemente bicarbonato de sodio.
9. El artículo de PVC plastificado expandido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el cilindro de la extrusora comprende al menos una zona de plastificación y compresión y una zona de dosificación aguas abajo de la zona de plastificación y compresión y la extrusión se opera con un perfil de temperatura del cilindro con la temperatura máxima en una sección de la zona de plastificación y compresión y una temperatura más

ES 2 861 976 T3

baja aguas abajo de dicha sección, donde la temperatura máxima es preferentemente al menos 5 °C más alta, más preferentemente al menos 10 °C más alta, que la temperatura mínima en la zona de dosificación.

5 10. El artículo de PVC plastificado expandido de acuerdo con la reivindicación 10, donde la temperatura máxima está en el intervalo de 185 °C a 215 °C, preferentemente de 190 °C a 210 °C.

10 11. El artículo de PVC plastificado expandido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde se interpone una mezcladora de masa fundida estática entre el cilindro de la extrusora y la matriz y/o donde la matriz contiene una placa perforada con una pluralidad de boquillas de orificio.

10 12. El artículo de PVC plastificado expandido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la relación de compresión en la salida de la boquilla es superior a 5:1, preferentemente superior a 10:1.

15 13. El artículo de PVC plastificado expandido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 que tiene una densidad de espuma que varía de 0,88 a 0,96 g/cm³ y una estructura de celda cerrada.

20 14. Uso del artículo de PVC plastificado expandido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-13 para placas de protección contra rocas, membranas para techos y de impermeabilización, juntas de estanqueidad y vierteaguas, tuberías y mangueras, sellados de juntas o revestimientos de cables.

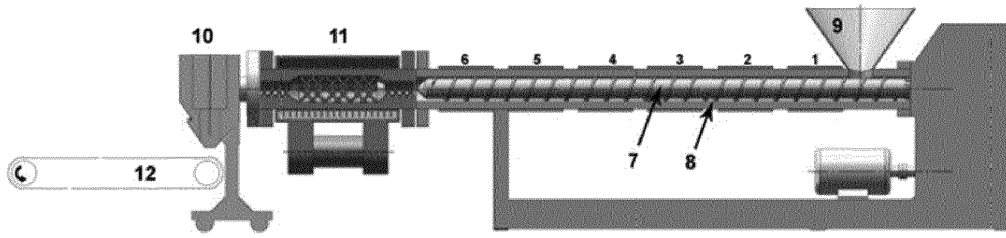


FIG. 1

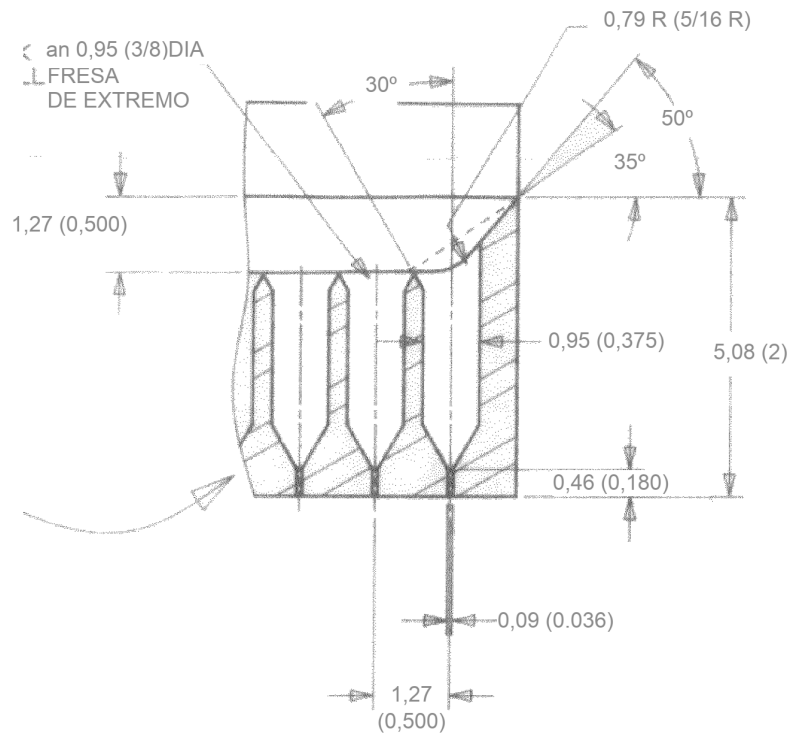


FIG. 2