



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 326 624**

51 Int. Cl.:
C08L 23/02 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02021213 .0**
96 Fecha de presentación : **18.09.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1295909**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2003**

54 Título: **Mezcla de polímeros soldable por alta frecuencia y flexible en frío así como su utilización.**

30 Prioridad: **20.09.2001 DE 101 53 408**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2009

73 Titular/es: **Benecke-Kaliko Aktiengesellschaft**
Beneckeallee 40
D-30419 Hannover, DE

72 Inventor/es: **Bühning, Jürgen**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Mezcla de polímeros soldable por alta frecuencia y flexible en frío así como su utilización.

5 Los productos de PVC [poli(cloruro de vinilo)] se encuentran en empleo para aplicaciones técnicas desde hace muchos años y en los más variados productos. A causa de la tendencia a la reducción de materiales que contienen cloro en todos los sectores de la vida existe en el sector de la construcción, en el sector del automóvil y en el sector de los cables la imperiosa necesidad de productos alternativos exentos de halógenos. Los cauchos de EPDM son ciertamente unas posibles alternativas, pero se desaconsejan frecuentemente por motivos de costos. Así, los documentos
10 de solicitudes de patentes internacionales WO 93/19118 y WO 89/06256 describen unas formulaciones exentas de halógenos, que se adecuan como material aislante para cables.

Un problema en la búsqueda de apropiados productos alternativos exentos de halógenos consiste con frecuencia en que las láminas de PVC son muy bien soldables a alta frecuencia, al contrario de lo cual los posibles materiales
15 sustitutivos del PVC, tales como por ejemplo las láminas de poliuretano o las láminas de poliolefinas termoplásticas conocidas en el mercado, no son soldables.

Una propiedad adicional, que tiene una cierta importancia en particular en el sector del automóvil, es una suficiente flexibilidad en frío del material. Una alta flexibilidad en frío es importante en particular en el caso de que a bajas temperaturas unas cargas dinámicas cargan a los materiales. Así, por ejemplo, los materiales laminares poliolefinicos sirven como decoración para sistemas de "airbag" ocultos. Para que un material sea apropiado para una tal aplicación, debe de estar asegurado que a las temperaturas de ensayo (usualmente a -30°C) éste no se fragilice o tenga altas resistencias a la rotura, con lo cual se perjudique la penetración de la decoración a través de la válvula del airbag. También debe de estar garantizado que el material no se fragmente en astillas a causa de su fragilidad. Estas astillas
20 podrían conducir a heridas y lesiones de los ocupantes del vehículo. Como consecuencia de ello, se debe de evitar una fragilidad del material de lámina y debe de estar garantizada una deseada apertura del airbag a muy bajas temperaturas (sin vuelo de partículas).

También tiene importancia una alta flexibilidad en frío, por ejemplo para cubiertas de espacios de carga, que se pueden realizar en forma de láminas o rollos, en las/los cuales también debe de estar garantizado en frío un irreprochable enrollamiento o respectivamente desenrollamiento.
30

Al mismo tiempo, para aplicaciones en el sector de los automóviles o demás vehículos debe de presentarse una estabilidad en caliente de por lo menos 100°C. la estabilidad en caliente significa en este caso que la estructura superficial incorporada o el gofrado (flor) se conserva también después de un almacenamiento durante varios días a esta temperatura de ensayo y además no es reconocible tampoco ningún aumento del brillo. Además, el alargamiento estático debe de ser bajo a estas temperaturas.
35

En el estado de la técnica existen algunas propuestas, en las cuales se intentó cumplir los requisitos anteriores.
40

Por ejemplo, el documento de patente europea EP 998.528 divulga unas composiciones de polímeros, que están exentas de halógenos y son resistentes a la combustión, de una mezcla de un terpolímero de etileno, acetato de vinilo y monóxido de carbono con otros dos componentes adicionales, seleccionados entre un polímero de etileno y acetato de vinilo o un polietileno, así como un material de carga inorgánico, los cuales deben de tener una buena estabilidad
45 en caliente.

La enseñanza del documento de solicitud de patente europea EP 0.703.271 A1 describe una composición de poliolefina termoplástica, exenta de halógenos y flexible a la temperatura ambiente. En este caso se utilizan, entre otros, unos copolímeros de etileno y acetato de vinilo así como un polietileno de muy baja densidad. Aún cuando estas formulaciones con frecuencia son útiles para algunas aplicaciones, ellas tienen la desventaja de que no presentan ninguna suficiente estabilidad en caliente, tan pronto como son sometidas a unas temperaturas > 80°C.
50

Además, el documento de patente europea EP 0.977.807 B1 divulga una mezcla de polímeros exenta de halógenos, que es flexible a la temperatura ambiente, que en comparación con la divulgación del documento EP 0.703.271 A1 presenta una estabilidad térmica elevada. No obstante, estas composiciones no muestran ninguna combinación favorable de una flexibilidad en frío y de una estabilidad en caliente suficientemente alta.
55

El documento de patente de los EE.UU. US 5.395.881 se refiere a una mezcla termoplástica polar de poliolefinas que es flexible, en particular en el caso de reemplazar a láminas de poli(cloruro de vinilo), que se utiliza como anaquel para documentos así como para papel de forro. Las mezclas contienen en general una poliolefina termoplástica no polar, un copolímero de etileno polar, un copolímero de etileno polar, que esta funcionalizado con un grupo epoxi, así como un polímero de olefina, funcionalizado con un grupo carboxilo o con un anhídrido. Todos los componentes están exentos de cloro (véase el resumen). Una reticulación de estos materiales no está prevista. Lo mismo es válido para las composiciones de poliolefinas termoplásticas flexibles, que se describen en el documento EP 0.874.022 A1. A partir de éste se conocen unas mezclas termoplásticas, exentas de halógenos, de un caucho polar, de un copolímero de etileno y acetato de vinilo y de una poliolefina, que son flexibles y especialmente útiles en el caso del reemplazo de un poli(cloruro de vinilo) para la producción de diferentes productos. Ellas se aprovechan también para
60
65

la producción de cuerpos moldeados arbitrarios, no estando prevista tampoco una reticulación. Finalmente, a partir del documento US 5.798.413 se desprende una mezcla poliolefínica termoplástica polar que es flexible y asimismo se utiliza como reemplazo de un poli(cloruro de vinilo) para la producción de láminas, tales como forros de papel y anaqueles. Estas mezclas contienen por lo general una poliolefina termoplástica no polar, un copolímero de etileno polar

5 funcionalizado y un polímero de olefina funcionalizado, como agente para mejorar la compatibilidad de los componentes, no conteniendo todos éstos nada de cloro. También en este caso no está previsto que el producto terminado sea reticulado.

Tal como es sabido, una suficiente flexibilidad en frío se puede conseguir por inclusión de componentes correspondientemente blandos, pero con ello al mismo tiempo se tiene que aceptar la desventaja de una falta de estabilidad en caliente, de manera tal que hasta ahora no están a disposición resultados satisfactorios de ningún tipo. Unas soluciones, que permitan que una lámina poliolefínica soldable a alta frecuencia pueda actuar como sustitutivo para una lámina de PVC por ejemplo para las mencionadas aplicaciones, todavía no se presentan en el momento actual.

15 El invento se estableció por consiguiente la misión de proporcionar una mezcla de polímeros exenta de halógenos para una lámina o para un cuerpo moldeado, que no tenga las desventajas arriba expuestas y que ponga a disposición al mismo tiempo una alta flexibilidad en frío junto con una alta estabilidad en caliente así como una suficiente soldabilidad a alta frecuencia y una buena resistencia de las costuras de soldadura.

20 De acuerdo con el invento, el problema planteado por esta misión se resuelve mediante una lámina o un cuerpo moldeado con el contenido de una mezcla de polímeros soldable a alta frecuencia y flexible en frío en una forma reticulada, que contiene a) de 1 a 30% en peso de un copolímero de etileno con un comonomero polar, seleccionado entre el conjunto de los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C_2-C_8 saturados, y de los acrilatos y/o metacrilatos de alquilo de C_1-C_{12} , teniendo el copolímero un índice de fusión MFI (según la norma DIN 53.735; a 190°C, 2,16 kg)

25 de 0,1 a 30 g/10 min y un contenido de comonomeros situado por debajo de 25% en peso; b) de 1 a 40% en peso del componente b1) o b2), seleccionado entre: b1) un terpolímero, estando seleccionado en cada caso un monómero entre los tres siguientes conjuntos, que se componen de (1) etileno, propileno y butileno, (2) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C_2-C_8 saturados, acrilatos y metacrilatos de alquilo de C_1-C_{12} , y (3) monóxido de carbono, y acrilato y metacrilato de glicidilo, siendo el contenido del monómero (1) por lo menos de 30% en peso, el contenido del monómero (2) de 10 a 70% en peso y el contenido del monómero (3) de 1 a 20% en peso, y estando situado el índice de fusión MFI (a 190°C, 2,16 kg) del terpolímero entre 0,1 y 30 g/10 min, o (b2) un copolímero, estando seleccionado en cada caso un monómero entre los dos siguientes conjuntos, que se componen de: (1) etileno, propileno y butileno, así como (2) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C_2-C_8 saturados, y acrilatos y metacrilatos de alquilo de C_1-C_{12} con un índice de fusión MFI (a 190°C, 2,16 kg) de 0,1 a 30 g/10 min y con un contenido de comonomeros situado por encima de 25% en peso y c) de 35 a 75% de una poliolefina termoplástica con un punto de fusión situado por encima de 115°C, seleccionada entre el conjunto que se compone de un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno, un homopolímero de propileno y un copolímero de propileno o sus mezclas, pudiendo este polímero estar injertado con 0,1 a 7% en peso, en particular con 0,5 a 5% en peso, de un ácido carboxílico insaturado, un ácido dicarboxílico insaturado, sus ésteres y/o su anhídrido, complementándose hasta 100% en peso la cantidad de a) hasta c) y siendo de 40 50% en peso o menos la proporción de los componentes a) + b1) o a) + b2), referida a la cantidad total de la mezcla de polímeros.

Como límite inferior para la proporción de los componentes a) + b1) o a) + b2) se ha de mencionar el de aproximadamente 25% en peso, puesto que en caso contrario se puede perjudicar la soldabilidad a alta frecuencia.

45 Conforme al invento se pone a disposición por consiguiente una mezcla de polímeros en forma de una composición ajustada a medida para la aplicación deseada, que comprende en lo esencial tres componentes y que muestra los necesarios perfiles de propiedades. Por una parte, están presentes unos polímeros polares, que hacen posible la soldabilidad a alta frecuencia, apoyan a la elevada flexibilidad en frío y ponen a disposición un alto alargamiento estático. Estos polímeros que tienen grupos polares se emplean con un contenido de a lo sumo 50% en peso. Sorprendentemente, la anterior mezcla de polímeros pone a disposición adicionalmente una elevada estabilidad térmica, pero sin perjudicar a la soldabilidad y a una excelente flexibilidad en frío, y además se asegura un alargamiento estático suficientemente bajo a una temperatura elevada.

55 Los componentes individuales se ilustran seguidamente en particular:

El componente a) conforme al invento contiene un copolímero de etileno con un comonomero polar. El índice de fusión MFI (según la norma DIN 53.735; a 190°C, 2,16 kg) está situado en el intervalo de 0,1 a 30 g/10 min, en particular de 0,5 a 10 g/10 min. Como comonomeros polares se utilizan ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C_2-C_8 saturados, y los acrilatos y/o metacrilatos de alquilo de C_1-C_{12} . Ejemplos preferidos son un copolímero de etileno y acetato de vinilo, un copolímero de etileno y acrilato de metilo, un copolímero de etileno y acrilato de etilo y/o un copolímero de etileno y acrilato de butilo. El contenido de comonomeros es ajustado por debajo de 25% en peso, de manera preferida por debajo de 19% en peso. Ejemplos especialmente preferidos los constituyen un copolímero de etileno y acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo situado por debajo de 25% en peso, en particular por debajo de 19% en peso, así como un copolímero de etileno y acrilato de metilo con un contenido de acrilato de metilo situado por debajo de 25% en peso, en particular por debajo de 19% en peso.

ES 2 326 624 T3

Adicionalmente al componente a) se hace uso de un componente b), que comprende las posibilidades alternativas b1) y/o b2):

Así, se puede emplear un terpolímero (componente b1)), que está constituido por los monómeros (1): etileno, propileno y/o butileno, los monómeros (2): uno o varios de los comonómeros arriba mencionados y los monómeros (3): monóxido de carbono, acrilato y/o metacrilato de glicidilo, estando distribuidas las unidades individuales de monómeros estadísticamente a lo largo de la cadena del polímero.

El contenido de monómeros (1) asciende a por lo menos 30% en peso, de manera preferida a 40 hasta 80% en peso, en particular a 50 hasta 75% en peso. El monómero (2) se presenta en una proporción de 10 a 70% en peso, de manera preferida de 10 a 50% en peso, en particular de 15 a 35% en peso. Para los monómeros (3) se emplea de 1 a 20% en peso, de manera preferida de 2 a 15% en peso, en particular de 3 a 12% en peso. El valor de MFI (a 190°C, 2,16 kg) del terpolímero está situado entre 0,1 y 30 g/10 min, de manera preferida entre 0,1 y 15 g/10 min, en particular entre 0,5 y 10 g/10 min.

De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida, el terpolímero b1) constituye un terpolímero de etileno, acetato de vinilo y monóxido de carbono. La presencia de monóxido de carbono ofrece ventajas en lo que se refiere a la soldabilidad a alta frecuencia, de manera tal que se puede disminuir esencialmente la proporción de polímeros que contienen grupos polares correspondientes al componente a) o b).

Alternativamente, en lugar del terpolímero descrito se puede emplear también un copolímero b2), que constituye un copolímero de etileno, propileno y/o butileno con los comonómeros polares arriba descritos. Conforme al invento, este copolímero tiene un índice de fusión MFI (a 190°C, 2,16 kg) de 0,1 a 30 g/10 min. El contenido de comonómeros es ajustado en este caso por encima de 25% en peso. Por ejemplo, el copolímero en forma del componente b2) puede constituir un copolímero de etileno y acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo situado por encima de 35% en peso, o un copolímero de etileno y acrilato de metilo con un contenido de acrilato de metilo situado por encima de 35% en peso.

En casos individuales se puede preferir que, en el caso de la presencia de un terpolímero de etileno, acetato de vinilo y monóxido de carbono con por lo menos 30% en peso de etileno y con 10 a 70% en peso de acetato de vinilo y con 1 a 40% en peso de monóxido de carbono así como de un copolímero de etileno y acetato de vinilo con 25 a 90% en peso de etileno y con 10 a 75% en peso de acetato de vinilo no se presente ningún material de carga inorgánico. Además, es preferido que en el caso de la presencia de un terpolímero de etileno, acetato de vinilo y monóxido de carbono con por lo menos 30% en peso de etileno, con 10 a 70% en peso de acetato de vinilo y con 1 a 20% en peso de monóxido de carbono, y de una poliolefina, seleccionada entre el conjunto que se compone de un LLDPE con una densidad específica situada por encima de 0,925, un LDPE con una densidad específica situada por encima de 0,920, un HDPE, un homopolímero de polipropileno y/o un copolímero de etileno y propileno, no esté presente en ningún copolímero de etileno y acetato de vinilo con 30 a 90% en peso de etileno y 10 a 70% en peso de acetato de vinilo.

Puede ser preferido además que cuando se presenta un copolímero de etileno y acetato de vinilo con 30 a 90% en peso de etileno y con 10 a 70% en peso de acetato de vinilo, no se presente ningún LLDPE con una densidad específica de menos que 0,920.

De acuerdo con una realización preferida conforme al invento, la proporción del componente a) está situada entre 3 y 20% en peso, en particular entre 5 y 15% en peso, y la proporción del componente b) está situada entre 5 y 30% en peso, en particular entre 5 y 25% en peso, de manera todavía más preferida entre 10 y 20% en peso, en cada caso referido a la mezcla total.

La mezcla de polímeros conforme al invento contiene como componente c) una poliolefina termoplástica, que tiene un punto de fusión situado por encima de 115°C. La poliolefina empleada puede estar seleccionada entre el conjunto formado por un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno, un homopolímero de propileno y un copolímero de propileno así como por sus mezclas. Como comonómeros, junto a los arriba mencionados para el componente a), entran en cuestión en particular también α -olefinas de C₃-C₁₂ para un polietileno o respectivamente α -olefinas de C₂ y C₄-C₁₂ para un polipropileno. Además, se pueden emplear asimismo los correspondientes polímeros de injerto. El polímero puede ser injertado además con 0,1 a 7% en peso, de manera preferida con 0,5 a 5% en peso, en particular con 0,5 a 3% en peso de un ácido (di)carboxílico y/o uno de sus derivados. Como monómeros de injerto pueden servir ácidos carboxílicos insaturados o ácidos dicarboxílicos insaturados, sus ésteres y/o sus anhídridos. Los ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados son por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ácido fumárico. Son especialmente preferidos los homopolímeros o copolímeros de etileno injertados con anhídrido de ácido maleico. Pueden pasar a emplearse también mezclas de estos polímeros o respectivamente polímeros de injerto.

La poliolefina termoplástica constituye, de acuerdo con una forma de realización, un homopolímero o copolímero de etileno eventualmente injertado con una densidad situada por encima de 0,910 g/l, en particular por encima de 0,920 g/l. Éste tiene un índice de fusión MFI (a 190°C, 2,16 kg) de aproximadamente 0,1 a 30 g/10 min, en particular de 0,5 a 10 g/10 min, de manera todavía más preferida de 0,5 a 7 g/10 min.

En otra variante conforme al invento, en el caso de la poliolefina termoplástica del componente c) se trata de un polipropileno eventualmente injertado tomado del conjunto de los homopolímeros, copolímeros de bloques o aleatorios

ES 2 326 624 T3

con α -olefinas de C_2 o C_4 hasta C_{12} como comonómeros. En el caso de este copolímero de propileno se puede tratar por ejemplo también de un copolímero de bloques segmentado, en el cual los bloques de polipropileno están flanqueados por ambos lados por bloques de copolímeros estadísticos, o un bloque de copolímero estadístico está flanqueado por ambos lados por bloques de polipropilenos.

Los polipropilenos y polietilenos pueden estar injertados con un caucho o pueden formar un copolímero de bloques con este caucho.

Como α -olefinas se emplean por ejemplo eteno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y/o 4-metil-penteno-1, presentándose de manera preferida en la poliolefina termoplástica una proporción de 0,1 a 25% en peso, preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, de α -olefinas. La densidad del polipropileno está situada en este contexto en la mayor parte de los casos por encima de 0,90 g/l. El punto de fusión es por regla general superior a 120°C. El valor de MFI es ajustado preferiblemente entre 0,1 y 30 g/10 min, en particular entre 0,3 y 20 g/10 min, de manera más preferida entre 0,3 y 7 g/10 min (a 230°C, 2,16 kg).

De acuerdo con una tercera alternativa conforme al invento del componente c), se escogen unos elastómeros poliolefinicos termoplásticos no reticulados o bien reticulados parcial o totalmente, que contienen de 10 a 77% en peso de un homopolímero o copolímero de propileno y de 23 a 90% en peso de un copolímero, que se basa en etileno y en una o varias α -olefinas de C_3 - C_{12} , y facultativamente contienen un dieno no conjugado.

Apropiados dienos no conjugados son dienos alifáticos lineales, tales como 1,4-hexadieno, alquiliden-bicicloalquenos, tales como 5-etiliden-2-norborneno, alquénil-bicicloalquenos, tales como 5-alquénil-2-norbornenos, bicicloalcadienos tales como biciclopentadieno y alquénil-cicloalquenos, tales como vinil-ciclohexeno, o también dienos no conjugados di-reactivos, tales como 2,5-norbornadieno o 1,6-octadieno.

Por el concepto de “elastómeros poliolefinicos termoplásticos reticulados parcial o totalmente” se deben de entender en la presente memoria descriptiva unas mezclas poliméricas de una (o varias) poliolefina(s) con un caucho, que pueden estar correspondientemente reticuladas. De manera especialmente preferida, en los sistemas de poliolefinas y elastómeros reticulados, que arriba se han mencionado, el contenido de geles se ajusta a 5 hasta 80%, de manera preferida a 5 hasta 60%, en particular a 5 hasta 40%. Esto tiene la ventaja de que se presenta una morfología de fase definida de la fase de caucho y de que unas proporciones elevadas de componentes blandos que mejoran la flexibilidad en frío, a causa de la reticulación no conducen a ningún empeoramiento de la estabilidad térmica. Preferiblemente, el copolímero de etileno empleado en el componente c) tiene una temperatura de transición vítrea que está situada por debajo de -20°C.

En otra forma de realización del invento, conforme al invento, se emplea adicionalmente un copolímero de etileno con un punto de fusión de 65°C a 110°C y/o con una densidad de 0,86 g/l a 0,91 g/l. La concentración de este copolímero de etileno es a lo sumo de 30% en peso, de manera preferida de 5 a 20% en peso. Como comonómeros entran en consideración α -olefinas de C_4 a C_{12} , en particular de C_4 a C_8 . Esta adición es especialmente ventajosa, puesto que mejora la sellabilidad.

El respeto de los valores indicados de MFI de los componentes es crítico, puesto que en el proceso de producción las masas reblandecidas deben de presentar una resistencia mecánica suficiente, para ser capaces de moverse en las máquinas. Por otro lado, las mezclas de polímeros deben de poseer en el proceso de soldadura una suficiente capacidad de fluir.

La mezcla de polímeros, empleada conforme al invento, puede contener además unas sustancias aditivas en una proporción, en la que no se influye esencialmente sobre la soldabilidad a alta frecuencia. Como ejemplos de materiales de carga se han de mencionar carbonato de calcio, silicato de calcio, talco, sílice, mica y óxido de aluminio. Los materiales de carga se pueden emplear en una proporción hasta de 30% en peso, referida a la cantidad de componentes poliméricos. Además se pueden añadir otros aditivos, tales como agentes antiapelmazantes, agentes de deslizamiento o lubricación, agentes protectores frente a la luz, antioxidantes, colorantes, pigmentos, agentes ignífugantes, agentes antiestáticos o agentes coadyuvantes de la reticulación. Los aditivos deben de añadirse usualmente en unos contenidos hasta de 30% en peso, referidos a la cantidad de componentes poliméricos.

De acuerdo con una forma de realización especialmente ventajosa, se emplean unos agentes coadyuvantes del proceso de tratamiento, alifáticos y/o nafténicos, en una proporción de 1 a 10% en peso, de manera preferida de 1 a 8% en peso, en particular de 1 a 5% en peso, que son líquidos a la temperatura ambiente y que tan solo por debajo de aproximadamente 0°C adoptan una consistencia cerosa. En este caso se trata por ejemplo de aceites blancos (compuestos alifáticos de bajo peso molecular).

La mezcla de polímeros que se emplea conforme al invento, se puede preparar de la siguiente manera: Preferiblemente los materiales en bruto granulados se mezclan en frío y se aportan a un extrusor, por ejemplo a un extrusor de dos husillos y allí se plastifican. El material es descargado a través de una boquilla de rendija ancha para dar un producto en forma de banda continua (lámina) y es recibido por dispositivos subsiguientes. Los cuerpos moldeados son obtenibles por ejemplo por embutición profunda a partir de la lámina.

Es objeto del invento por consiguiente una lámina o un cuerpo moldeado, que contiene la mezcla de polímeros empleada conforme al invento, que se puede producir de acuerdo con los procedimientos usuales. Es indispensable

que la lámina o el cuerpo moldeado, después de la conformación, se presente en estado reticulado o se reticule a continuación.

La reticulación se puede efectuar en particular bajo la acción de electrones o rayos γ . Convenientemente, después de la reticulación el contenido total de geles está situado entre 5 y 80%, de manera preferida entre 10 y 70%, en particular entre 20 y 60%.

La lámina, en particular una lámina blanda plastificada, o el cuerpo moldeado, encuentra utilización de manera preferida en el sector del automóvil, como el revestimiento de un airbag, un techo, un reposacabezas, un lazo de detención del cinturón de seguridad, una percha, una guarnición del acolchado de asientos y respaldos y un revestimiento trasero del asiento delantero, un diafragma solar, una protección contra las pisadas, un revestimiento de lados de puertas o una cubierta del espacio de carga. Junto a esto son posibles unas aplicaciones en el revestimiento de cofres, en encuadernaciones de libros, etc.

En una forma de realización ventajosa como cubierta del espacio de carga, la lámina puede estar constituida convenientemente a base de una lámina superior y de una lámina inferior, de un soporte situado entremedias, así como eventualmente de otras láminas y capas, conteniendo la lámina superior y la lámina inferior la mezcla de polímeros conforme al invento.

Las ventajas vinculadas con el invento son múltiples. Así, la mezcla de polímeros que se emplea conforme al invento posee una sorprendente combinación de propiedades, en comparación con las enseñanzas del estado de la técnica, expuestas al comienzo. Las composiciones presentan una excelente flexibilidad en frío. Por consiguiente se pueden poner a disposición láminas o cuerpos moldeados, que también a bajas temperaturas se pueden someter a altas cargas, sin fragmentarse en astillas. Al mismo tiempo se pone a disposición una estabilidad térmica suficientemente alta. Una propiedad esencial de la mezcla de polímeros, puesta a disposición conforme al invento, la constituye su soldabilidad a alta frecuencia, con lo cual se abre el acceso a unas aplicaciones que hasta ahora no eran posibles hasta ahora con los sistemas del estado de la técnica.

Una ventaja especial consiste también en que la enseñanza del invento hace posible p.ej. convertir nuevos elementos para diseñadores con láminas exentas de halógenos de dos o más colores, cumpliéndose en alta medida los requisitos de la industria del automóvil.

La mezcla de polímeros que se usa conforme al invento hace posible por consiguiente la regulación deliberada de los perfiles de propiedades y proporciona una composición ajustada a medida para la correspondiente utilización.

Seguidamente, el invento es descrito con ayuda de unos Ejemplos, que no deben de limitar a la enseñanza conforme al invento. Para un experto en la especialidad son evidentes dentro del marco de la divulgación conforme al invento otros Ejemplos de realización.

Ejemplos

En los Ejemplos se utilizan los siguientes materiales de partida:

- EVA 1 un copolímero de etileno y acetato de vinilo,
MFI = 0,4 g/10 min (a 190°C, 2,16 kg), contenido de acetato de vinilo: 17% en peso
- EVA 2 un copolímero de etileno y acetato de vinilo,
MFI = 2 g/10 min (a 190°C, 2,16 kg), contenido de acetato de vinilo: 25% en peso
- EVA 3 un copolímero de etileno y acetato de vinilo,
MFI = 3 g/10 min (a 190°C, 2,16 kg), contenido de acetato de vinilo: 40% en peso;
- EVA 4 un copolímero de etileno y acetato de vinilo,
MFI = 0,7 g/10 min (a 190°C, 2,16 kg) contenido de acetato de vinilo: 18% en peso;
- EMA un copolímero de etileno y acrilato de metilo,
MFI = 2 g/10 min (a 190°C, 2,16 kg), contenido de acrilato de metilo: 18% en peso
- EVACO un terpolímero de etileno, acetato de vinilo y monóxido de carbono, MFI = 15 g/10 min (a 190°C, 2,16 kg), contenido de acetato de vinilo: 20% en peso; contenido de monóxido de carbono 8% en peso;
- EGB un terpolímero de etileno, acrilato de butilo y metacrilato de glicidilo, MFI = 12 g/10 min (a 190°C, 2,16 kg), contenido de acrilato de butilo: 28% en peso; contenido de éter glicídico 5% en peso;
- PE 1 un LLDPE con una densidad de 0,93 g/l y un MFI de 5 g/10 min (a 190°C, 2,16 kg);

ES 2 326 624 T3

- PE 2 un VLDPE con una densidad de 0,87 g/l y un MFI de 5 g/10 min (a 190°C, 2,16 kg);
- PE 3 un LDPE con una densidad de 0,92 g/l y un MFI de 0,8 g/10 min (a 190°C, 2,16 kg);
- 5 - PE 5 un HDPE con una densidad de 0,958 g/l y un MFI de 1,5 g/10 min (a 190°C, 2,16 kg);
- PP un PP aleatorio con un contenido de etileno de aproximadamente 33% en peso y un MFI de 0,8 g/10 min (a 230°C, 2,16 kg);
- 10 - TPE-O 1 que contiene aproximadamente 65% de un copolímero de etileno y propileno cuyo contenido de etileno es de aproximadamente 70% en peso, y aproximadamente 35% en peso de un copolímero de propileno y etileno, cuyo contenido de etileno es de aproximadamente 3% en peso. El MFI está situado en aproximadamente 1,8 g/10 min (a 230°C, 2,16 kg);
- 15 - TPE-O 2 que contiene aproximadamente 55% de un copolímero de etileno y propileno, cuyo contenido de etileno es de aproximadamente 50% en peso, y aproximadamente 45% en peso de un copolímero de propileno y etileno, cuyo contenido de etileno es de < 1% en peso. El MFI está situado en aproximadamente 1,2 g/10 min (a 230°C, 2,16 kg) y
- 20 - TPE-V que contiene 55% de un EPDM y 45% de un polipropileno. El MFI está situado en aproximadamente 12 g/10 min (a 230°C, 10 kg) y el contenido de geles está situado en aproximadamente 30% en peso.

Ejemplo comparativo 1

- 25 En un mezclador de tambor se mezclan 20% en peso de un LLDPE, 40% en peso del TPE-O 2, 10% en peso de un PP y 30% en peso de un VLDPE y a continuación se extruden en un extrusor de dos árboles a 190°C para dar una lámina con un espesor de 0,5 mm. Dos láminas son soldadas a la temperatura ambiente en una instalación de soldadura a alta frecuencia con un generador G4000 SD y la prensa KH500, en cada caso de la entidad Kiefel. Se escogieron los siguientes parámetros de soldadura.

30	Presión de soldadura:	1.600 N
	Período de tiempo de soldadura:	4 segundos (s)
35	Tensión de soldadura:	2.100 V
	Electrodo:	150 x 5 mm

Las propiedades físicas y mecánicas de las láminas y de las costuras de soldadura se recopilan en la Tabla 1.

40

Ejemplos comparativos 1-8 y Ejemplos 1

- Se mezclaron los componentes indicados en las Tablas 1 y 2. La producción de las láminas se efectuó de una manera análoga a la del Ejemplo 1. se obtuvieron unas láminas homogéneas con las propiedades indicadas en las 45 Tablas 1 y 2.

- La lámina de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 muestra las propiedades de una lámina de TPO madura en el mercado, que no es soldable por HF (alta frecuencia) Además, la flexibilidad en frío, expresada por la tensión con un alargamiento de 5% en [MPa], con un valor de 18 MPa, no es suficiente para permitir por ejemplo el enrollamiento 50 seguro de una lámina de cubierta del espacio de carga.

- Las láminas de acuerdo con los Ejemplos comparativos 2 a 4 se toman de los Ejemplos del documento WO 98/47958 (= EP 977.807). Éstas muestran una soldabilidad a alta frecuencia suficientemente buena, pero o bien no se 55 presenta la flexibilidad en frío o la estabilidad a altas temperaturas, es decir que en el caso de la presencia de una más alta estabilidad térmica no se pudo conseguir ninguna suficiente flexibilidad en frío, y en el caso de la presencia de una más alta flexibilidad en frío no se consiguió ninguna estabilidad térmica suficientemente alta.

- La lámina de acuerdo con el Ejemplo comparativo 5 muestra la disminución significativa de las propiedades mecánicas sin la adición de un EVA con un contenido de VAc de < 25% así como las restricciones en las propiedades 60 superficiales.

La lámina de acuerdo con el Ejemplo comparativo 6 muestra que el contenido total de polímeros polares está situado ventajosamente en > 25% en peso, con el fin de conseguir una soldabilidad a alta frecuencia.

- 65 Las láminas de acuerdo con los Ejemplos comparativos 7 y 8 muestran la insuficiente estabilidad térmica con altas proporciones en las recetas de VLDPE o LDPE.

Tabla 1

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8
EVA 1								
EVA 2		16,5	16,5	16,5		10	15	15
EVA 3		5	5	5				
EVA 4		16,5	16,5	16,5				
EVACO		31	31	31	40	15	25	25
PE 1	20				60	75		
TPE-O1								
TPE-O2	40							
TPE-V								
PP	10			31				
PE 2	30	31					60	
PE 5			31					
PE 3								60
Comportamiento de extrusión	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	Superficie pegajosa	i.O.	i.O.	i.O.
Resistencia a la rotura [MPa]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	18	18
Alargamiento a la rotura [%]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	700	700
Tensión con un alargamiento de 5 % [MPa] a -30°C	17	9	19	22	23	n.b.	4	17
Resistencia a la rotura [MPa] a -30°C	49	56	48	51	21	n.b.	47	37
Alargamiento a la rotura [%] a -30°C	450	460	390	400	240	n.b.	430	400
Soldabilidad a HF	n.i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	n.i.O.	i.O.	i.O.
Fuerza de arranque [N]		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	---	50	n.b.
Alargamiento térmico a 110°C, 1h [%]	1	>10	>10	> 10	2	0	>10	> 10
Modificación de la superficie después de 24 h, a 100°C	Ninguna	Brillo, flor aplanada	Brillo, flor aplanada	ninguna	ninguna	ninguna	Brillo, flor aplanada	Brillo, flor aplanada

ES 2 326 624 T3

TABLA 2

5		Ejemplo 1
	EVA 1	10
	EVA 2	
	EVA 3	10
10	EMA	
	EVACO	15
	EGB	
15	PC 1	30
	TPE-O1	10
	TPE-O2	
	TPE-V	25
20	Caucho	
	PP	
	PE2	
25		
	Comportamiento de extrusión	i.O.
	Resistencia a la fricción [Mpa]	14
	Alargamiento de rotura [%]	740
30	Tensión con un alargamiento de 5 % [Mpa] a -30°C	11
	Resistencia a la rotura [Mpa] a -30°C	29
	Alargamiento de rotura [%] a -30°C	410
	Soldabilidad AHF	i.O.
35	Fuerza de arranque [N]	42
	Alargamiento térmico 110°C 1 h [%]	3
	Modificación de la superficie después de 24 h, a 100°C	Ninguno
40	Abreviaturas utilizadas en la tabla:	
	n.i.O. no en orden	
	i.o. en orden	
	n.b. no determinada	

La tensión de rotura [Mpa] y el alargamiento a la rotura [%] se determinaron de acuerdo con la norma ISO 527/3. La resistencia mecánica de las costuras de soldadura se ensayó mediante la medición de la fuerza de arranque, apoyándose en la norma DIN 53.357 en dirección longitudinal. Como medida de la flexibilidad en frío o de la rigidez de los materiales se hizo uso de los valores de la tensión con un alargamiento de 5%. El ensayo se efectuó para ello apoyándose en la norma ISO 527/3.

Las lámina conforme al invento mencionada en el Ejemplo 1, por el contrario, reúne unas satisfactorias propiedades físicas y mecánicas de la lámina, unas buenas propiedades de producción, una buena soldabilidad a alta frecuencia, una estabilidad térmica suficientemente alta y excelentes propiedades en lo que se refiere a la flexibilidad en frío.

REIVINDICACIONES

1. Lámina o cuerpo moldeado con el contenido de una mezcla de polímeros, que es soldable a alta frecuencia y flexible en frío, en una forma reticulada, que contiene

a) de 1 a 30% en peso de un copolímero de etileno con un comonomero polar, escogido entre el conjunto de los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C₂-C₈ saturados, de los acrilatos y/o metacrilatos de alquilo de C₁-C₁₂, teniendo el copolímero un índice de fusión MFI (de acuerdo con la norma DIN 53.735; a 190°C, 2,16 kg) de 0,1 a 30 g/10 min y un contenido de comonomeros situado por debajo de 25% en peso;

b) de 1 a 40% en peso del componente b1) o b2), escogido entre:

b1) un terpolímero, estando seleccionado en cada caso un monómero entre los tres siguientes conjuntos, que se componen de

(1) etileno, propileno y butileno,

(2) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C₂-C₈ saturados, acrilatos y metacrilatos de alquilo de C₁-C₁₂, y

(3) monóxido de carbono, acrilato y metacrilato de glicidilo,

siendo el contenido del monómero (1) por lo menos de 30% en peso, el contenido del monómero (2) de 10 a 70% en peso, y el contenido del monómero (3) de 1 a 20% en peso, y estando situado el índice de fusión MFI (a 190°C, 2,16 kg) del terpolímero entre 0,1 y 30 g/10 min, o

b2) un copolímero, estando seleccionado en cada caso un monómero entre los siguientes dos conjuntos, que se componen de:

(1) etileno, propileno y butileno así como

(2) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C₂-C₈ saturados, acrilatos y metacrilatos de alquilo de C₁-C₁₂;

con un índice de fusión MFI (a 190°C, 2,16 kg) de 0,1 a 30 g/10 min y con un contenido de comonomeros situado por encima de 25% en peso y

c) de 35 a 75% de una poliolefina termoplástica con un punto de fusión situado por encima de 115°C, escogido entre el conjunto que se compone de un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno, un homopolímero de propileno y un copolímero de propileno o sus mezclas, pudiendo este polímero estar injertado con 0,1 a 7% en peso, en particular con 0,5 a 5% en peso de un ácido carboxílico insaturado, un ácido dicarboxílico insaturado, sus ésteres y/o su anhídrido,

complementándose la proporción de a) hasta c) hasta 100% en peso, y siendo la proporción de los componentes a) + b1) o a) + b2), referida a la cantidad total de la mezcla de polímeros de 50% en peso o menos.

2. Lámina o cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada**/o porque el componente a) constituye un copolímero de etileno y acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo situado por debajo de 25% en peso, o un copolímero de etileno y acrilato de metilo con un contenido de acrilato de metilo situado por debajo de 25% en peso.

3. Lámina o cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada**/o porque en el componente b1) el contenido de monómeros (1) es de 40 a 80% en peso, en particular de 50 a 75% en peso, el contenido de monómeros (2) es de 10 a 50% en peso, en particular de 15 a 35% en peso, y el contenido de monómeros (3) es de 2 a 15% en peso, en particular de 3 a 12% en peso, y el índice de fusión MFI (a 190°C, 2,16 kg) del terpolímero está situado entre 0,1 y 15 g/10 min, en particular entre 0,5 y 10 g/10 min.

4. Lámina o cuerpo moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada**/o porque el componente b1) constituye un terpolímero de etileno, acetato de vinilo y monóxido de carbono.

5. Lámina o cuerpo moldeado de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada**/o porque el componente b2) constituye un copolímero de etileno y acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo situado por encima de 35% en peso o un copolímero de etileno y acrilato de metilo con un contenido de acrilato de metilo situado por encima de 35% en peso.

ES 2 326 624 T3

6. Lámina o cuerpo moldeado de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada**/o porque adicionalmente se presenta un copolímero de etileno con un punto de fusión de 65°C a 110°C y/o con una densidad de 0,86 g/l a 0,9 g/l, en una concentración situada por debajo de 30% en peso, presentándose los comonómeros como α -olefinas de C₄ a C₁₂, en particular de C₄ a C₈.

7. Lámina o cuerpo moldeado de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada**/o porque la proporción del componente a) está situada entre 3 y 20% en peso, en particular entre 5 y 15% en peso, y la proporción del componente b) está situada entre 5 y 30% en peso, en particular entre 5 y 25% en peso, en cada caso referido a la mezcla total.

8. Lámina o cuerpo moldeado de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada**/o porque el componente c) se escoge entre por lo menos uno de los siguientes tres conjuntos, que se componen de

- c1) un homopolímero o terpolímero de etileno eventualmente injertado, con una densidad situada por encima de 0,910 g/l, en particular por encima de 0,920 g/l, y un índice de fusión MFI (a 190°C, 2,16 kg) de 0,1 a 30 g/10 min, en particular de 0,5 a 10 g/10 min;
- c2) un polipropileno eventualmente injertado tomado entre el conjunto de los homopolímeros, copolímeros de bloques o aleatorios con α -olefinas de C₂ o C₄ a C₁₂ como comonómeros, estando situada la densidad del polipropileno por encima de 0,90 g/l, estando situado el punto de fusión por encima de 120°C y estando situado el índice de fusión MFI entre 0,1 y 30 g/10 min (a 230°C, 2,16 kg);
- c3) elastómeros de poliolefinas termoplásticos sin reticular, o bien parcial o totalmente reticulados, que contienen de 10 a 77% en peso de un homopolímero o copolímero de propileno y de 23 a 90% en peso de un copolímero, que se basa en etileno y en una o varias α -olefinas de C₃-C₁₂ y/o en un dieno no conjugado.

9. Lámina o cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada**/o porque el dieno no conjugado comprende dienos alifáticos lineales, alquenil-bicicloalquenos, alquenil-bicicloalquenos, bicicloalcanodienos y alquenil-cicloalquenos.

10. Lámina o cuerpo moldeado de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada**/o porque en la mezcla de polímeros se presentan agentes coadyuvantes del proceso de tratamiento, alifáticos y/o nafténicos, en una proporción de 1 a 10% en peso, en particular de 1 a 5% en peso, que son líquidos a la temperatura ambiente y adoptan una consistencia cerosa tan solo por debajo de 0°C.

11. Utilización de la lámina de cuerpo moldeado de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones en el sector de los vehículos automóviles como el revestimiento de un airbag, un techo, un reposacabezas, un lazo de detención del cinturón de seguridad, una percha, una guarnición del acolchado de asientos y respaldos, un revestimiento trasero del asiento delantero, un diafragma solar, una protección contra las pisadas, un revestimiento de puertas o una cubierta del espacio de carga, o un revestimiento de cofres y una encuadernación de libros.

12. Utilización de la lámina o del cuerpo moldeado de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 10 como una cubierta de espacios de carga, constituida a base de una lámina superior y una lámina inferior, de un soporte situado entremedias así como eventualmente de otras láminas y capas, conteniendo la lámina superior y la lámina inferior la mezcla de polímeros de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 12.