

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 528**

51 Int. Cl.:

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| B29C 45/14 | (2006.01) | C08L 23/14 | (2006.01) |
| C03C 17/32 | (2006.01) | | |
| C03C 27/04 | (2006.01) | | |
| B32B 15/08 | (2006.01) | | |
| B32B 17/04 | (2006.01) | | |
| B32B 17/06 | (2006.01) | | |
| B32B 27/32 | (2006.01) | | |
| B60J 1/00 | (2006.01) | | |
| B60J 10/02 | (2006.01) | | |
| B29C 70/76 | (2006.01) | | |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2007 E 07856656 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 2121271**

54 Título: **Material laminado de capas múltiples, que tiene al menos una capa de vidrio**

30 Prioridad:

19.12.2006 DE 102006060459
13.02.2007 US 901074 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.12.2015

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Soperga 14/A
20127 Milano, IT

72 Inventor/es:

MÜLLER, KLAUS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 554 528 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

Material laminado de capas múltiples, que tiene al menos una capa de vidrio

5 La presente invención se refiere a un nuevo material laminado de capas múltiples, que comprende al menos una capa de vidrio y que es resistente a las diferencias de tensión o distorsión, que suelen ocurrir en el caso de variaciones de temperatura. Dichas diferencias de tensión o distorsión suelen producir una carga considerable sobre las capas de vidrio, en particular, en la región donde el vidrio está directamente en contacto con otros materiales, hasta que se produce la destrucción, salvo que se tomen medidas efectivas.

10 La invención se refiere además a un procedimiento para la producción de este material laminado de capas múltiples y su uso para la producción de componentes para la industria eléctrica, electrónica o automotriz y para otras aplicaciones industriales.

15 Muchos materiales laminados, que son conocidos en la técnica previa y se componen de diferentes materiales unidos firmemente entre sí, tienen la desventaja de que, particularmente en el caso de la unión de los diferentes materiales entre sí, como metal o plástico, ya sea de tipo termoplástico o termoestable, por uno de los extremos al vidrio, los cambios de temperatura provocan efectos de tensión, que finalmente, producen una alta carga mecánica sobre la capa de vidrio hasta que este se rompe. El riesgo de destrucción de los materiales laminados afecta el uso de estos materiales para el propósito previsto de una manera muy desventajosa, en particular, cuando los materiales laminados están sujetos a variaciones de temperatura, o incluso lo vuelve completamente imposible.

20 Para numerosas aplicaciones industriales, por ejemplo, en la industria automotriz o en la industria eléctrica, sigue existiendo, por lo tanto, una necesidad urgente de contar con laminados de capas múltiples, que contengan al menos una capa de vidrio y que sean, sin embargo, resistentes a las variaciones de temperatura en un intervalo amplio, que sean libres de disolventes, tengan resistencias mecánicas elevadas en combinación con una gran fuerza de adhesión y, a la vez, también se puedan producir fácil y económicamente. Una aplicación especial para dicho laminado es el borde exterior de los vidrios de un automóvil, donde el vidrio se fija a la carrocería del coche mediante un marco.

30 El objeto de la invención era, por tanto, producir un laminado de capas múltiples, que comprende al menos una capa de vidrio y es resistente a las variaciones de temperatura, que mantiene esta resistencia en un intervalo de temperatura amplio y una duración larga y que también cumple con las otras expectativas de la industria con respecto a las propiedades mecánicas y la posibilidad de eliminación sin contaminar el medio ambiente.

35 Este objeto se logra mediante un material laminado de capas múltiples, libre de disolventes, que comprende una capa inferior de sustrato plástico o metal, una capa intermedia, que incluye un material blando o un termoplástico, otra capa intermedia fibrosa, que comprende un plástico y que está provista de un material adhesivo y una capa superior de vidrio.

40 Sorprendentemente, el laminado de capas múltiples de conformidad con la invención, que tiene esta composición no muestra ni las más mínimas señales de tensión, como grietas o astillas, incluso después de ser expuesto repetidamente a temperaturas de aproximadamente 150°C durante un período de hasta 40 días. En una realización preferida de la presente invención, el laminado rodea la capa de vidrio en su borde exterior como un marco.

45 La capa inferior de sustrato puede comprender un termoplástico o un plástico termoestable. Alternativamente, también puede consistir en metal o una combinación de plástico y metal.

50 La capa inferior de sustrato plástico puede comprender de 1 a 60% en peso, preferiblemente de 5 a 50% en peso, más preferiblemente de 10 a 40% en peso, en cada caso en función del peso de la capa inferior, de rellenos reforzantes. Los ejemplos de dichos rellenos reforzantes incluyen sulfato de bario, hidróxido de magnesio, talco con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,1 a 10 μm , medido de acuerdo con la norma DIN 66 115, madera, lino, tiza, fibras de vidrio, fibras de vidrio recubiertas, fibras de vidrio cortas o largas, perlas de vidrio o mezclas de estos. Además, la capa inferior de sustrato puede comprender otros aditivos, como estabilizadores de la luz, estabilizadores UV y estabilizadores térmicos, pigmentos, negros de humo, lubricantes y agentes auxiliares de procesamiento, agentes ignífugos, agentes de soplado y similares, en cantidades conveniente en cada caso.

55 De conformidad con la invención, se utilizan ventajosamente como polímeros termoplásticos polipropileno (PP), polietileno (PE), cloruro de polivinilo (PVC), polisulfonas, poliéter cetonas, poliésteres, como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno o naftalato de polialquileno, policicloolefinas, poliácridatos, polimetacrilatos, poliamidas, como poli- ϵ -caprolactama o polihexametilenadipamida o polihexametilen-sebacamida, policarbonato, poliuretanos, poliacetales, como polioximetileno (POM) o poliestireno (PS). Los homopolímeros y copolímeros son en principio adecuados como polímeros termoplásticos. En el contexto, los copolímeros de propileno y etileno o de etileno o propileno y otras olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono o co o terpolímeros de estireno y proporciones más pequeñas de butadieno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo, vinilcarbazol o ésteres de ácido acrílico o metacrílico o ácido itacónico merecen una mención especial. La capa interior de sustrato del material laminado de capas múltiples de conformidad con la invención puede comprender también dichos polímeros en forma reciclada en

cantidades de hasta 60% en peso, en función del peso total de la capa inferior de sustrato, de modo de mejorar la relación costo-eficacia de su producción.

5 De conformidad con la invención, el término polioximetileno (POM) significa homopolímeros, así como copolímeros de aldehídos, como formaldehído o acetaldehído, pero preferiblemente de acetales cíclicos. En el caso del POM, es característico que los enlaces carbono-oxígeno repetidos tipifiquen siempre la aparición de la cadena molecular. El índice de fluidez (MI) del POM oscila por lo general entre 5 y 50 g/10 min, preferiblemente entre 5 y 30 g/10 min, medido según la norma ISO 1133 a una temperatura de 230°C y bajo una carga de 2,16 kg.

10 Si se va a utilizar poliéster para la capa inferior de sustrato del material laminado de capas múltiples de conformidad con la invención, se prefiere a tal fin el tereftalato de polietileno (PET) o el tereftalato de polibutileno (PBT). Ambos son productos de esterificación de peso molecular alto de ácido tereftálico y, respectivamente, etilenglicol y butilenglicol. Los poliésteres particularmente adecuados de conformidad con la invención tienen un MI que oscila entre 5 y 50 g/10 min, preferiblemente entre 5 y 30 g/10 min, medido según la norma DIN 1133 a una temperatura de 230°C y bajo una carga de 2,16 kg.

15 Los copolímeros de estireno adecuados para la capa inferior de sustrato del material laminado de capas múltiples son, en particular, copolímeros, que comprenden hasta un 45% en peso, preferiblemente hasta un 20% en peso, de acrilonitrilo incorporado en forma de unidades polimerizadas. Comúnmente, dichos copolímeros tienen un MI que oscila entre 1 y 25 g/10 min, preferiblemente entre 4 y 20 g/10 min, medido según la norma DIN 1133 a una temperatura de 230°C y bajo una carga de 2,16 kg.

20 Otros terpolímeros de estireno comprenden hasta un 35% en peso, en particular hasta un 20% en peso, de acrilonitrilo incorporado en forma de unidades polimerizadas y hasta un 35% en peso, preferiblemente hasta 30% en peso, de butadieno. Dichos terpolímeros también se conocen con la forma abreviada ABS y comúnmente tienen un MI que oscila entre 1 y 40 g/10 min, preferiblemente entre 2 y 30 g/10 min, medido según la norma DIN 1133 a una temperatura de 230°C y bajo una carga de 2,16 kg.

25 También se utiliza como otros polímeros termoplásticos para la capa inferior de sustrato del material laminado de capas múltiples de conformidad con la invención poliolefinas, como PE y PP, de las cuales el PP se utiliza de forma especialmente preferente. De conformidad con la invención, PP significa homopolímeros, así como copolímeros de propileno. Los copolímeros comprenden cantidades menores de monómeros copolimerizables con propileno, como 1-olefinas, que tienen de 2 o 4 a 8 átomos de carbono. De ser necesario, también se pueden utilizar dos o más comonómeros.

30 Los homopolímeros de propileno o copolímeros de propileno y hasta un 50% en peso de otras 1-olefinas, que tienen hasta 8 átomos de carbono pueden mencionarse como polímeros termoplásticos particularmente adecuados para la capa inferior de sustrato del material laminado de capas múltiples. Dichos copolímeros son generalmente copolímeros aleatorios, pero también pueden ser copolímeros en bloque.

35 La polimerización para la preparación de PP por lo general puede verse afectada a una presión de entre 1 y 100 bar (de 0,1 a 10 MPa) en suspensión o en la fase gaseosa y en presencia de un sistema catalizador Ziegler-Natta. Se prefieren los sistemas catalizadores que, además de un componente sólido que contiene titanio, también comprenden cocatalizadores en forma de compuestos orgánicos de aluminio y compuestos donantes de electrones.

40 Los sistemas catalizadores Ziegler-Natta comprenden por regla general un componente sólido que contiene titanio, en particular, halogenuros o alcoholatos de titanio tri o tetravalente, y también un compuesto de magnesio que contiene halógeno, óxidos inorgánicos, como gel de sílice, como material de soporte y compuestos donantes de electrones. En particular, los derivados de ácidos carboxílicos o cetonas, éteres, alcoholes o compuestos orgánicos de silicio se pueden indicar como compuestos donantes de electrones.

45 El componente sólido que contiene titanio se puede preparar mediante procedimientos conocidos. Preferiblemente, se prepara mediante un proceso, que se describe en mayor detalle en DE 195 29 240.

50 Los cocatalizadores adecuados para los sistemas catalizadores Ziegler-Natta son, además del trialkilaluminio, aquellos compuestos en los que un grupo alquilo se sustituye por un grupo alcoxi o por un átomo de halógeno, como cloro o bromo. Los grupos alquilo pueden ser idénticos o diferentes. También son adecuados los grupos alquilo lineales o ramificados. Los compuestos de trialkilaluminio, cuyos grupos alquilo comprenden de 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trioctilaluminio o metildietilaluminio o mezclas de estos, se utilizan preferiblemente de conformidad con la invención.

55 La preparación de PP puede, sin embargo, estar afectada también por la presencia de metaloceno como catalizador. Por metalocenos se debe entender compuestos complejos que tienen una estructura de capas y que comprenden metales de los subgrupos de la Tabla Periódica de Elementos, más ligandos orgánicos, preferiblemente aromáticos. Para su uso en la preparación de PP, los complejos de metaloceno se aplican convenientemente a un material de

60

soporte. Los óxidos inorgánicos que se utilizan también en la preparación del componente sólido que contiene titanio en los catalizadores Ziegler-Natta han demostrado ser útiles como material de soporte.

5 Los metallocenos utilizados normalmente comprenden, como átomo central, titanio, circonio o hafnio, de los cuales se prefiere circonio. El átomo central está unido a través de un enlace pi a, al menos, un sistema pi incorporado en un grupo ciclopentadienilo. El grupo ciclopentadienilo está equipado en la gran mayoría de los casos con sustituyentes adicionales, por medio de los cuales se puede controlar la actividad del catalizador. Los metallocenos preferidos comprenden átomos centrales, que están unidos a través de dos enlaces pi idénticos o diferentes a dos sistemas pi, que simultáneamente, también podrán formar parte de los correspondientes sistemas heteroaromáticos.

10 En principio, cualquier compuesto que puede convertir el metalloceno neutro en un catión y estabilizarlo es adecuado como cocatalizador para el metalloceno. Además, el cocatalizador o el anión formado a partir de este no debe someterse a ninguna reacción adicional con el catión de metalloceno formado, que se describe en el documento EP 427.697. El cocatalizador utilizado es preferiblemente un compuesto de aluminio y/o un compuesto de boro.

15 El compuesto de boro tiene preferentemente la fórmula $R^{18}{}_xNH_{4-x}BR^{19}{}_4$, $R^{18}{}_xPH_{4-x}BR^{19}{}_4$, $R^{18}{}_3CBR^{19}{}_4$ o $BR^{19}{}_3$, donde x es un número de 1 a 4, preferiblemente 3, los radicales R^{18} son idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, y son C₁-C₁₀-alquilo o C_β-C-is-arilo o dos radicales R^{18} , junto con los átomos que los enlazan, forman un anillo, y los radicales R^{19} son idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, y son C₆-C₈-arilo, que puede estar sustituido por alquilo, haloalquilo o flúor. En particular, R^{18} es etilo, propilo, butilo o fenilo y R^{19} es fenilo, pentafluorofenilo, 3,5-bis(trifluorometil)fenilo, mesitilo, xililo o toliilo. Los compuestos de boro como cocatalizador para metallocenos se describen en EP 426 638.

20

Un cocatalizador utilizado preferentemente es un compuesto de aluminio, como alumoxano y/o un alquilaluminio.

25 Un cocatalizador utilizado más preferentemente es un alumoxano, en particular, del tipo lineal o cíclico; también es posible que los radicales orgánicos, que son idénticos o diferentes y pueden ser hidrógeno o un grupo hidrocarburo C₁-C₂₀, como un grupo alquilo C₁-C₁₈, un grupo arilo C₆-C₁₈ o bencilo se produzcan en ambos compuestos.

30 La capa inferior de sustrato del material laminado de capas múltiples de conformidad con la invención puede estar presente como un moldeado por inyección, como un extruido o una lámina prensada de diferentes espesores y tamaños. Los espesores de capa preferidos para la capa inferior de sustrato oscilan entre 0,5 y 10 mm, más preferiblemente entre 1 y 5 mm.

35 La capa inferior de sustrato puede, sin embargo, consistir en metal. Los metales puros así como las aleaciones de metales se utilizan ventajosamente como metal. Los ejemplos de metales adecuados incluyen hierro, cromo, níquel, cobre, aluminio, bronce, zinc, estaño, plata y oro.

40 La capa inferior de sustrato puede ser también una combinación de plástico y metal, por ejemplo, una placa de metal, que comprende acero inoxidable, preferiblemente de aproximadamente 0,2 mm de espesor, se puede laminar con una película adhesiva (adhesivo de fusión en caliente) en una cantidad de aproximadamente 30 g/m² y con una película o lámina, que comprende un polímero de metalloceno en una prensa de doble cinta (por ejemplo, de Hymmen) a una temperatura de 160°C, bajo una presión de 20 bar y con una velocidad de producción de 4 m/min. Una hoja que comprende un termoplástico o un plástico termoestable, también puede estar provista de una capa delgada de metal, por ejemplo, de aluminio, bajo presión reducida por deposición de vapor, lo que produce efectos ópticos particulares.

45

De conformidad con la invención, se dispone una capa intermedia de un material blando en la parte superior de la capa inferior de sustrato. En particular, se utilizan elastómeros como material blando. El término elastómeros abarca, en principio, los plásticos sintéticos y naturales, que tienen propiedades gomoso-elásticas a temperatura ambiente, es decir, que inicialmente se originan por acción mecánica debido a la presión o tensión, y posteriormente adoptan nuevamente su posición de partida al concluir la acción mecánica. Esta propiedad particular de los elastómeros es el resultado de las diferencias de movilidad de la cadena molecular en ciertas regiones a lo largo de su extensión longitudinal y, por lo tanto, es una descripción de la dependencia de la temperatura del estado físico, donde la temperatura de transición vítrea T_g sirve como una variable medida. Los elastómeros generalmente tienen una temperatura de transición vítrea T_g menor que 0°C.

50

55

En particular, el material flexible adecuado para el material laminado de capas múltiples de conformidad con la presente invención comprende una mezcla de una fracción de polímero cristalino y una fracción elastomérica, donde la fracción cristalina está presente en una cantidad de aproximadamente 5 a 25% en peso y la fracción elastomérica está presente en una cantidad de aproximadamente 75 a 92% en peso, ambos calculados en función del peso total de la mezcla.

60

La fracción cristalina de la mezcla comprende un homopolímero de propileno, que tiene una solubilidad en xileno a temperatura ambiente de menos de 10% en peso, o la fracción cristalina comprende un copolímero de propileno y otra olefinas lineales o ramificadas, que tienen de 2 o 4 a 10 átomos de carbono; dicho copolímero comprende al

65

menos 85% en peso de unidades de propileno y tiene una solubilidad en xileno a temperatura ambiente de menos de 15% en peso.

5 La fracción elastomérica de la mezcla comprende uno o más copolímeros elastoméricos de etileno con propileno o una α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$, donde R es un radical alquilo $\text{C}_2\text{-C}_8$ y, opcionalmente, cantidades menores de un dieno o un copolímero de etileno con propileno y dicha α -olefina y, opcionalmente, cantidades menores de un dieno; dichos copolímeros contienen el 50% en peso o más de una fracción soluble en xileno a temperatura ambiente.

10 El material flexible adecuado para el material laminado de capas múltiples de conformidad con la presente invención tiene, en particular, un módulo de flexión inferior a 60 MPa y una dureza Shore A inferior a 90.

15 En particular, el material flexible adecuado para el material laminado de capas múltiples de conformidad con la presente invención, que comprende la mezcla descrita anteriormente, se encuentra comercialmente disponible con el nombre comercial SOFTELL. Preferentemente, un material flexible adecuado tiene un módulo de flexión preferido, que oscila entre 15 y 50 MPa, una dureza Shore A, que oscila entre 60 y 80 y una temperatura de transición vítrea T_g menor que aproximadamente menos 18°C, preferiblemente menor que menos 20°C, o menor.

Métodos de medición:

20 La viscosidad intrínseca se determina en tetrahidronaftaleno a una temperatura de 135°C.

El módulo de flexión y la temperatura de transición vítrea T_g se determinan por medio de un dispositivo para mediciones dinámico-mecánicas DMTA de Polymer Laboratories en las siguientes condiciones:

25 Medida de frecuencia: 1 Hz;

Temperatura de barrido: 2 K/min.

La muestra de polímero que se analizará se compone de una placa de 40x10x1 mm tomada de una lámina obtenida mediante moldeado a presión con una prensa Carver a una temperatura de 200°C, bajo una presión de 10 toneladas durante un período de tiempo de 10 min, seguido por enfriamiento subsiguiente hacia abajo a 100 K/min.

30 La dureza Shore A se determina por ASTM D 2240.

35 La solubilidad a temperatura ambiente en % en peso, donde la temperatura ambiente significa alrededor de 25°C, se determina disolviendo 2,5 g de polímero en 250 ml de xileno a una temperatura de 135°C en agitación. Después de 20 minutos, la solución se enfría a 25°C mediante agitación. A partir de entonces, se dejó reposar durante un periodo de tiempo de 30 min. A continuación, el precipitado se filtró con papel de filtro, la solución se evaporó mediante nitrógeno y el residuo se secó al vacío a 80°C, hasta que se alcanzó un peso constante. Luego, se calculó el porcentaje en peso del polímero soluble en xileno.

40 La capa fibrosa intermedia de polímero termoplástico tiene convenientemente un peso por unidad de área que oscila entre 10 y 200 g/m² y está provisto de un adhesivo libre de disolvente en una cantidad de 5 a 200 g/m². De conformidad con la invención, aumenta la fuerza adhesiva o la fuerza de unión en comparación con la película adhesiva pura en aproximadamente un 35%. Se puede usar convenientemente una capa de tejido o fibras enmarañadas o una capa de fieltro como capa fibrosa intermedia.

45 En principio, todos los materiales que ya han sido descritos como adecuados y particularmente adecuados para la capa inferior de sustrato se pueden usar como material termoplástico para la capa fibrosa intermedia. Un PP que se prepara en presencia de metaloceno como catalizador y que tiene un MI que oscila entre 10 y 60 g/10 min, medido de conformidad con la norma DIN 1133 a una temperatura de 230°C bajo una carga de 2,16 kg, es preferiblemente usado como material termoplástico.

50 El espesor de capa de la capa fibrosa intermedia oscila preferiblemente entre 0,01 y 4 mm, más preferentemente entre 0,1 y 2 mm, aun más preferiblemente entre 0,2 y 1 mm.

55 De conformidad con la invención, se utiliza como adhesivo libre de disolvente un adhesivo sintético que es líquido bajo la acción de calor, pero normalmente sólido, y que también se conoce como adhesivo de fusión en caliente en el lenguaje técnico. Los ejemplos de dichos adhesivos incluyen los denominados adhesivos de PU sobre la base de copoliámidas y polipropileno modificado. También se puede utilizar polietileno o poli- α -olefinas amorfas o copolímeros de acetato de vinilo-etileno como otros polímeros de base para adhesivos adecuados. Los adhesivos pueden comprender adicionalmente antioxidantes o estabilizadores UV. Además, en ocasiones también tienen proporciones de resinas, como colofonia, terpeno u otras resinas de hidrocarburos.

60 En función del campo de uso, los adhesivos se eligen en función de las propiedades de adherencia sobre los materiales de base, la temperatura de procesamiento, la resistencia de distorsión térmica, la estabilidad química y la dureza. Los adhesivos termofusibles se ofrecen en forma granular, ya sea como polvo, película o varillas (también "velas"). Los adhesivos termofusibles PA se producen, en parte, a partir de materias primas renovables y pueden, en

principio, transformarse en compost. La adhesión, particularmente, a materiales porosos tales como tela, cuero, madera y tejidos y el precio relativamente ventajoso son los motivos por los cuales se utilizan ampliamente este tipo de adhesivos.

5 La capa superior del material laminado de capas múltiples de conformidad con la invención es una capa de vidrio. En principio, todos los tipos de vidrio son adecuados para este fin, pero el cristal estable al calor es particularmente adecuado. Los vidrios particularmente preferidos de conformidad con la invención son los vidrios de cuarzo, que tienen una composición química de alrededor de 98% de pureza de SiO₂ o cuarzo y se añaden los aditivos correspondientes en pequeñas cantidades para la formación de sodio o silicatos de calcio, de modo de reducir el alto punto de fusión de 1.700°C del cristal de cuarzo y así obtener un material térmicamente deformable y más fácilmente procesable. También el vidrio resulta adecuado, que fue desarrollado por Schott bajo el nombre Jenaer Glas y en el que los óxidos de sodio y calcio son, en gran medida, sustituidos por B₂O₃, Al₂O₃ y BaO. Tales vidrios poseen una resistencia química mejorada y tienen un coeficiente de expansión reducido.

15 Los vidrios que comprenden pequeñas cantidades de fluorita, criolita o fluorosilicato sódico y, por lo tanto, tienen una opacidad blanquecina pero tienen también una buena translucidez son también adecuados de conformidad con la invención. Los vidrios esmerilados que están grabados con la ayuda de ácido fluorhídrico o tratados por medio de un soplador de chorro de arena y, por lo tanto, tienen un efecto fuerte de dispersión de luz también pueden ser muy adecuados de conformidad con la invención.

20 La invención también se refiere a un proceso para la producción de material laminado de conformidad con la invención mediante la técnica de moldeo por inyección. Con el fin de unir la capa inferior del sustrato, que tiene típicamente un espesor de capa que oscila entre 0,01 y 20 mm, con la placa de metal para obtener un laminado firmemente adherido, en la técnica de moldeo por inyección el material para la capa inferior del sustrato se introduce en una mitad del molde de inyección y la capa de vidrio laminado en un lado con la capa intermedia fibrosa y la película adhesiva se introduce en la otra mitad del molde de inyección. Después de que el molde ha sido cerrado, el material blando (Softell) se inyecta a una temperatura que oscila entre 150°C y 330°C, a una presión de entre 5 y 2.500 bar (= 0,5 y 250 MPa) entre la capa inferior del sustrato inferior y la capa de vidrio. Como regla, la temperatura del molde es de 8 a 160°C en ambos lados. Después de que el material blando se inyecta en dichas condiciones, el molde se enfría a temperatura ambiente. El tiempo de enfriamiento oscila entre 0,01 y 5,0 min.

De conformidad con otra variante del procedimiento, un laminado preparado con un espesor de capa que oscila entre 0,02 y 3,0 mm o, alternativamente, hojas individuales (revestimiento, papel decorativo, resina) se coloca/n primero en una mitad de la cámara de moldeo por inyección. Una lámina de vidrio que está laminada con un material no tejido (aproximadamente 30 g/m²; polímero de metaloceno, ©Novolen) se introduce en la otra mitad de la cámara de moldeo por inyección. Después de que se cierra el molde, se inyecta el material blando (por ejemplo Softell) a una temperatura de al menos 170°C y una presión de al menos 50 bar (5 MPa) entre ambas en la cámara.

40 En el caso de la laminación de la hoja de vidrio es posible adoptar un procedimiento en el que la hoja de vidrio se coloca primero en un molde de compresión. En el borde circundante se aplicaba una película adhesiva en una cantidad correspondiente a aproximadamente 25 g/m², así como un material no tejido (por ejemplo, Metoceno; por ejemplo, 30 g/m²). La hoja de vidrio y los materiales laminados luego se mantienen a una temperatura de al menos 50 a 330°C y una presión de al menos 5 bar durante por lo menos 2s. La hoja de vidrio laminada de este modo ya está lista para formar una unión entrelazada con un polímero termoplástico o un metal.

45 En un proceso de compresión, en principio, se lleva a cabo el mismo proceso. La única diferencia es que el material blando (por ejemplo Softell) se introduce en forma granular entre los materiales laminados individuales introducidos en la secuencia de capas y la capa de vidrio laminado y se somete a al menos 5 bar de presión y una temperatura de prensa de al menos 100°C en ambos lados y un tiempo de compresión de al menos 30 s.

50 El mismo procedimiento ha demostrado ser excelente en la práctica en el caso de estampado por inyección y moldeo por transferencia.

55 Debido a su estructura, los laminados de capas múltiples de conformidad con la invención son absolutamente planos, incluso bajo una carga térmica de <50°C durante un período de 40 días. El material blando compensa completamente la acumulación de tensiones internas y los efectos de los diferentes coeficientes de expansión térmica de los distintos materiales en la hoja de capas múltiples, en particular, en la región de los bordes. La capa intermedia de material blando, que puede tener un espesor de capa que oscila entre 0,02 y 10 mm, absorbe completamente la distorsión o la contracción del plástico o del metal en relación con el vidrio.

60 Los ejemplos descritos a continuación pueden modificación en función de las necesidades y los perfiles de requisitos. Esto significa que los plásticos o metales habituales pueden unirse al vidrio de manera entrelazada y completamente sin destrucción. Los resultados de los Ejemplos 1 a 8 de conformidad con la invención se comparan con los resultados de los ejemplos comparativos, al final en la Tabla I.

65

Ejemplo 1:

Pegado de vidrio - material blando- hoja de aluminio

- 5 Se colocó una hoja de vidrio laminada cuidadosamente (hoja de vidrio / película de adhesivo / tela tejida/ no tejida; 2 mm de espesor total) en una mitad del molde de inyección. Se colocó una hoja de aluminio laminada (hoja de aluminio / película adhesiva / tela tejida/ no tejida; 0,4 mm de espesor total) en la otra mitad del molde de inyección. Después de cerrado el molde, el material blando se inyectó a una temperatura de 180°C, a una presión de inyección de 100 bar entre las dos capas. Después de un tiempo de enfriamiento de 10s, la hoja de capas múltiples completa se retira del molde.
- 10 El resultado muestra una unión entrelazada de todos los materiales entre sí.

Ejemplo 2:

Pegado de vidrio - material blando- hoja de acero inoxidable

- 15 Se colocó una hoja de vidrio previamente laminada (hoja de vidrio / película de adhesivo / tela tejida/ no tejida; 2 mm de espesor total) en una mitad del molde de inyección. Se colocó una hoja de acero inoxidable (hoja de acero inoxidable / película de adhesivo / tela tejida/ no tejida; 0,3 mm de espesor total) en la otra mitad del molde de inyección.
- 20 Después de cerrado el molde, el material blando (SOFTCELL) se inyectó a una temperatura de 200°C, a una presión de inyección de 120 bar entre las dos capas. Después de un tiempo de enfriamiento de 12s, la hoja de capas múltiples completa se retira del molde. El resultado muestra una unión entrelazada de todos los materiales entre sí.

Ejemplo 3:

Pegado de vidrio - material blando- poliamida

- 30 Se colocó una hoja de vidrio previamente laminada (hoja de vidrio / película de adhesivo / tela tejida/ no tejida; 2 mm de espesor total) en una mitad del molde de inyección. Después de cerrado el molde, el material blando (SOFTCELL) se inyectó en la hoja de vidrio como primer paso.
- Después de abierto el molde, se colocó una tela tejida (de poros abiertos; 30 g/m²) en la superficie del material blando y el molde se volvió a cerrar.
- 35 Posteriormente, se inyectó poliamida (PA 66) en la tela tejida introducida previamente a una temperatura de 240°C a una presión de 100 bar. Después de un tiempo de enfriamiento de 15s, la hoja de capas múltiples completa se retira del molde. El resultado muestra una unión entrelazada de todos los materiales entre sí.

Ejemplo 4:

Pegado de vidrio - material blando- poliuretano (PU)

- 45 Se colocó una hoja de vidrio previamente laminada (hoja de vidrio / película de adhesivo / tela tejida/ no tejida; 4 mm de espesor total) en una mitad del molde de compresión. Se colocó material blando (SOFTCELL) en forma de una película (espesor = 0,5 mm) alrededor de la hoja de vidrio laminada.
- Después de cerrado el molde de compresión, se introdujo poliuretano (PU) a una presión de 2 bar en la cámara de compresión.
- Después de un tiempo de enfriamiento de 15s, la hoja de capas múltiples completa se retira del molde. El resultado muestra una unión entrelazada de todos los materiales entre sí.

Ejemplo 5:

Pegado de vidrio - material blando- polipropileno (rellenado/no relleno/esponjado)

- 55 Se colocó una hoja de vidrio previamente laminada (hoja de vidrio / película de adhesivo / tela tejida/ no tejida; 3 mm de espesor total) en una mitad del molde de inyección. Se colocó una lámina de polipropileno (espesor = 3 mm) en la otra mitad del molde. Después de cerrado el molde, el material blando se inyectó a una temperatura de 120°C, a una presión de inyección de 50 bar entre la hoja de vidrio y la hoja de polipropileno introducidas. Después de un tiempo de enfriamiento de 15s, la hoja de capas múltiples completa se retira del molde. El resultado muestra una unión entrelazada de todos los materiales entre sí.

Ejemplo 6:

Pegado de vidrio - material blando- hoja de cobre

- 65 Se colocó una hoja de vidrio previamente laminada (hoja de vidrio / película de adhesivo / tela tejida/ no tejida; 3 mm de espesor total) en una mitad del molde de inyección. Se colocó una hoja de cobre laminada (hoja de cobre / película adhesiva / tela tejida/ no tejida; 0,3 mm de espesor total) en la otra mitad del molde de inyección.

ES 2 554 528 T3

Después de cerrado el molde, el material blando (SOFTCELL) se inyectó a una temperatura de 180°C, a una presión de inyección de 80 bar entre las dos capas.

Después de un tiempo de enfriamiento de 10s, la hoja de capas múltiples completa se retira del molde. El resultado muestra una unión entrelazada de todos los materiales entre sí.

5

Ejemplo 7:

Pegado de vidrio - poliamida (PA) - hoja de aluminio

Se colocó una hoja de vidrio previamente laminada de forma cuidadosa (hoja de vidrio / película de adhesivo / tela tejida/ no tejida; 3 mm de espesor total) en una mitad del molde de inyección.

10

Se colocó una hoja de aluminio previamente laminada (hoja de aluminio / película adhesiva / tela tejida/ no tejida; 0,5 mm aproximadamente de espesor total) en la otra parte del molde.

Después de cerrado el molde, la poliamida (PA 66) se inyectó a una temperatura de 260°C, a una presión de inyección de 120 bar entre las dos capas. Después de un tiempo de enfriamiento de 15s, la hoja de capas múltiples se retira del molde. El resultado muestra una unión entrelazada de todos los materiales entre sí.

15

Ejemplo 8:

Pegado de vidrio - ABS- hoja de acero

20

Se colocó una hoja de vidrio previamente laminada (hoja de vidrio / película de adhesivo / tela tejida/ no tejida; 3 mm de espesor total) en una mitad del molde de inyección. Se colocó una hoja de acero previamente laminada (hoja de acero / película adhesiva / tela tejida/ no tejida; 2 mm de espesor total) en la otra mitad del molde de inyección.

25

Después de cerrado el molde, el ABS se inyectó a una temperatura de 240°C, a una presión de inyección de 100 bar entre las dos capas.

Después de un tiempo de enfriamiento de 15s, la hoja de capas múltiples se retira del molde. El resultado muestra una unión entrelazada de todos los materiales entre sí.

30

Ejemplo comparativo 1:

Pegado de vidrio - primer - PVC

Se coloca un borde de vidrio previamente recubierto con un primer / promotor de adhesión en un molde de compresión. Luego, se presiona el PVC sobre el borde de vidrio a una temperatura de 180°C a una presión de 85 bar.

35

Después de un tiempo de enfriamiento de 15s, el laminado se retira del molde. El resultado muestra una unión entrelazada de todos los materiales entre sí.

40

Ejemplo comparativo 2:

Pegado de vidrio - primer - TPE - primer - hoja de aluminio

Se colocan un borde de vidrio previamente recubierto con un primer / promotor de adhesión y una hoja de aluminio tratada de la misma manera en cada caso en una mitad del molde de compresión.

45

Luego se inyecta TPE a una temperatura de 200°C a una presión de 80 bar entre las dos capas.

Después de un tiempo de enfriamiento de 20s, la hoja de capas múltiples se retira del molde. El resultado muestra una unión entrelazada de todos los materiales entre sí.

Los resultados de todos los ejemplos y ejemplos comparativos se comparan entre sí en la tabla.

50

Pruebas:

Almacenamiento de agua: Temperatura: 90°C; duración: 40 días

Almacenamiento de temperatura: 150°C de aire caliente; duración: 40 días

Prueba de desprendimiento: Ángulo: 90°; fuerza: 15 N

55

Elongación de ruptura: Mayor a 500% (material blando)

Desarrollo de olor a 75°C (asistente voluntaria del laboratorio)

Tabla:

| | Agua a 90°; 40 d | Aire caliente a 150°C; 40 d | Prueba de desprendimiento a 90°; 15 N | Elongación de ruptura 500% |
|-----------|------------------|-----------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| Ejemplo 1 | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Ejemplo 2 | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Ejemplo 3 | ++ | ++ | ++ | ++ |

ES 2 554 528 T3

| | | | | |
|-----------------------|----|-------------------|----|----|
| Ejemplo 4 | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Ejemplo 5 | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Ejemplo 6 | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Ejemplo 7 | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Ejemplo 8 | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Ejemplo comparativo 1 | -- | --desprendimiento | + | -- |
| Ejemplo comparativo 2 | + | --desprendimiento | + | -- |

Descripción: -- = poca

+ = buena

++ = muy buena

5

La prueba de olor no fue aprobada por ninguno de los dos ejemplos comparativos debido a la formación pronunciada de formaldehído. Sin embargo, los ejemplos 1 a 8 no presentaron molestias por olor.

REIVINDICACIONES

1. Un material laminado de capas múltiples que comprende al menos una capa de vidrio y que tiene una mejor estabilidad térmica, donde dicho material laminado comprende una capa inferior del sustrato de plástico, metal o una combinación de plástico y metal, una capa intermedia, que incluye un material blando o un termoplástico, otra capa intermedia fibrosa, que comprende un plástico y que está provista de un material adhesivo y una capa superior de vidrio.
2. El material laminado de capas múltiples de conformidad con la reivindicación 1, donde la capa inferior del sustrato comprende un termoplástico o un plástico termoestable.
3. El material laminado de capas múltiples de conformidad con la reivindicación 1 o 2, que comprende, como el polímero termoplástico para la capa inferior del sustrato, polipropileno (PP), polietileno (PE), cloruro de polivinilo (PVC), polisulfonas, poliéter cetonas, poliésteres, como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno o naftalato de polialquileo, policicloolefinas, poliácridatos, polimetacrilatos, poliamidas, como poli-épsilon-caprolactama o polihexametilenadipamida o polihexametilen-sebacamida, policarbonato, poliuretanos, poliacetales, como polioximetileno (POM) o poliestireno (PS) o mezclas de estos.
4. El material laminado de capas múltiples de conformidad con una o más de una de las reivindicaciones 1 a 3, donde el polímero termoplástico de la capa inferior del sustrato comprende adicionalmente de 1 a 60% en peso, preferiblemente de 5 a 50% en peso, más preferiblemente de 10 a 40% en peso, en cada caso en función del peso de la capa inferior, de rellenos reforzantes.
5. El material laminado de capas múltiples de conformidad con una o más de una de las reivindicaciones 1 a 4, donde la capa inferior del sustrato es una hoja moldeada por inyección o extrusión o prensada que tiene un espesor de capa que oscila entre 1 y 10 mm, preferiblemente entre 2 y 5 mm.
6. El material laminado de capas múltiples de conformidad con la reivindicación 1, donde la capa inferior del sustrato es un metal o una combinación de plástico y metal.
7. El material laminado de capas múltiples de conformidad con una o más de una de las reivindicaciones 1 a 6, donde la capa intermedia comprende, como material blando, una mezcla de una fracción de polímero cristalino y una fracción elastomérica, donde la fracción cristalina está presente en una cantidad de aproximadamente 5 a 25% en peso y la fracción elastomérica está presente en una cantidad de aproximadamente 75 a 92% en peso, ambos calculados en función del peso total de la mezcla, con propiedades gomoso-elásticas a temperatura ambiente y temperatura de transición vítrea T_g menor que 0°C.
8. El material laminado de múltiples capas de conformidad con una o más de una de las reivindicaciones 1 a 7, donde la capa intermedia fibrosa de un polímero termoplástico tiene un peso por unidad de área que oscila entre 10 y 200 g/m² y está provisto de un adhesivo libre de disolvente en una cantidad de 5 a 200 g/m².
9. El material laminado de múltiples capas de conformidad con una o más de una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende, como capa fibrosa intermedia, una tela tejida o una trama de fibra enmarañada o una capa de fibras similares.
10. El material laminado de capas múltiples de conformidad con una o más de una de las reivindicaciones 1 a 9, donde la capa intermedia fibrosa comprende, como material termoplástico, un polipropileno que se prepara en presencia de metaloceno como catalizador y que tiene un índice de flujo de fusión $MI_{(2,16/230^{\circ}C)}$ en el intervalo de 10 a 60 g/10 min, medido de conformidad con la norma DIN 1133 a una temperatura de 230°C y bajo una carga de 2,16 kg.
11. El material laminado de capas múltiples de conformidad con una o más de una de las reivindicaciones 1 a 10, donde el espesor de capa de la capa intermedia fibrosa está en el intervalo de 0,01 a 4 mm, preferiblemente de 0,1 a 2 mm, en particular preferentemente de 0,2 a 1 mm.
12. El material laminado de múltiples capas de conformidad con una o más de una de las reivindicaciones 1 a 11, donde el laminado está rodeando la capa de vidrio en su borde exterior como un marco.
13. Un procedimiento para la producción de un material laminado de capas múltiples de conformidad con una o más de una de las reivindicaciones 1 a 12, donde, de conformidad con la técnica de moldeo por inyección, se introduce el material para la capa inferior del sustrato en una mitad del molde de inyección y la capa de vidrio en la otra mitad del molde de inyección, donde la capa de vidrio se lamina previamente por un lado con la capa fibrosa intermedia y el material adhesivo, y donde, después de que se cerró el molde, el material blando se inyecta a una temperatura que oscila entre 150°C y 330°C y bajo una presión de 5 a 2.500 bar (= 0,5 a 250 MPa) entre la capa inferior del sustrato y la capa de vidrio.

- 5 14. Un procedimiento para la producción de un material laminado de capas múltiples de conformidad con una o más de una de las reivindicaciones 1 a 12, donde, de conformidad con la técnica de estampado por inyección y moldeo por transferencia, se introduce el material para la capa inferior del sustrato en una mitad del molde de inyección y la capa de vidrio en la otra mitad del molde de inyección, donde la capa de vidrio se lamina previamente por un lado con la capa fibrosa intermedia y el material adhesivo, y donde, después de que se cerró el molde, el material blando se inyecta a una temperatura que oscila entre 150°C y 330°C y bajo una presión de 5 a 2.500 bar (= 0,5 a 250 MPa) entre la capa inferior del sustrato y la capa de vidrio.
- 10 15. Un procedimiento para la producción de un material laminado de capas múltiples de conformidad con la reivindicación 13 o 14, donde el vidrio se lamina en los bordes.
16. El proceso de conformidad con una o más una de las reivindicaciones 13 a 15, donde la temperatura del molde se fija en el intervalo de 8 a 160°C en ambos lados.
- 15 17. El proceso de conformidad con una o más de una de las reivindicaciones 13 a 16, donde, después de inyectado el material blando, el molde se deja enfriar a temperatura ambiente; el tiempo de enfriamiento está en el intervalo de 0,01 a 5,0 min.
- 20 18. El uso de un material laminado de capas múltiple de conformidad con una o más de una de las reivindicaciones 1 a 12 para la producción de componentes eléctricos, electrónicos o para la industria del automóvil y para otras aplicaciones industriales.
- 25 19. El uso de un material laminado de capas múltiples de conformidad con la reivindicación 18 como ventana de vidrio, como un marco en vehículos.