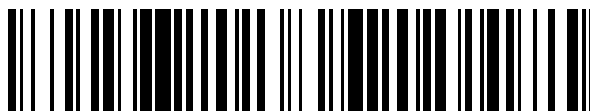


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 732**

51 Int. Cl.:

B43K 19/16 (2006.01)

B43K 19/14 (2006.01)

A45D 40/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2011 E 11002218 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016 EP 2499932**

54 Título: **Cuerpo de manguito**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.07.2016

73 Titular/es:

EMS-PATENT AG (100.0%)
Via Innovativa 1
7013 Domat/Ems, CH

72 Inventor/es:

CAVIEZEL, HEINZ;
TREUTLEIN, ROLAND;
PRESENZ, ULRICH y
PFLEGHAR, MARK

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 578 732 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

Cuerpo de manguito

5 La invención se refiere a un cuerpo de manguito a base de un material sintético termoplástico con una estructura laminar, en donde están previstas al menos tres envueltas, y una envuelta, que forma la envuelta intermedia, contiene espuma de poliamida, y al menos otra envuelta contiene poliamida y/o se compone de la misma. La invención se refiere, además, al uso de un cuerpo de manguito de este tipo, en particular para lápices cosméticos, estiletes y aplicaciones industriales.

Cuerpos de manguito para lápices cosméticos y estiletes o bien lápices cosméticos y estiletes que presentan una envoltura de material sintético, son conocidos por el estado de la técnica.

10 Así, p. ej., en la patente británica 1 538 188 se describe que la mina utilizada para los lápices cosméticos a base de una masa cosmética es colada en el cuerpo de manguito del lápiz. Además de ello, la patente alemana 40 05 894 describe un procedimiento y lápices cosméticos con una mina relativamente delgada, así como un cuerpo de manguito de material sintético al que se puede sacar punta, utilizando agujas de colada axialmente móviles. También se conocen, además, procedimientos para la fabricación de cuerpos de manguito para lápices cosméticos mediante colada por inyección, pudiendo rellenarse estos manguitos con una masa cosmética licuada mediante calentamiento. A este respecto se mencionan, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4.413.921 y 5.957.607.

Como material sintético se emplea hasta ahora en el estado conocido de la técnica, preferiblemente PVC esponjado.

20 Lo desventajoso en el caso de los cuerpos de manguito o bien en el caso de lápices cosméticos que presentan una envoltura de PVC esponjada, el que las propiedades de barrera frente al disolvente de la mina, la mayoría de las veces isododecano, son sólo insuficientes. Además, en el estado conocido de la técnica se ha de criticar el que en la producción de lápices de este tipo sólo se pueda realizar una velocidad de producción baja. También es desventajoso que en el caso de utilizar PVC como material de la envoltura no pueda garantizarse ausencia de cloro alguna y que la óptica de los lápices sea digna de mejora.

25 Partiendo de lo anterior, es por lo tanto misión de la presente invención indicar un cuerpo de manguito a base de un material sintético termoplástico, en particular para lápices cosméticos o estiletes que, junto a la ausencia de cloro y una háptica extraordinaria presente también una buena propiedad de barrera frente a los disolventes de la mina. Al mismo tiempo, estos cuerpos de manguito deben poder ser fabricados con una elevada velocidad de producción, con el fin de reducir los costes de producción.

30 Este problema se resuelve mediante los rasgos caracterizantes de la reivindicación 1. Las reivindicaciones subordinadas muestran perfeccionamientos ventajosos.

El documento US4322260 presenta un cuerpo de manguito según la cláusula precharacterizante de la reivindicación 1.

35 La estructura en capas propuesta conforme a la invención presenta numerosas ventajas. Así, es posible fabricar el cuerpo de manguito mediante un procedimiento de co-extrusión en una etapa de trabajo, pudiendo demostrar los autores de la invención que con ello se podían alcanzar velocidades de producción claramente incrementadas con respecto al estado conocido de la técnica. Además, se ha de destacar que mediante la estructura en capas también se puede alcanzar una influencia preestablecida de las propiedades mecánicas y físicas. Así, se pueden crear extraordinarias propiedades de barrera mediante una influencia preestablecida del material de la envuelta y, además, mediante la previsión de una envuelta externa específicamente elegida, también se puede controlar de manera preestablecida la háptica del cuerpo de manguito a fabricar. El uso de poliamida como material de las envueltas tiene la ventaja adicional de que con ello se puede garantizar una ausencia de cloro y que es posible, mediante la adición de, p. ej., aditivos elegidos, mejorar también las propiedades mecánicas y la capacidad de sacar punta.

45 Un elemento esencial de la presente invención es que la envuelta intermedia está formada por espuma de poliamida. Esta envuelta intermedia a base de espuma de poliamida presenta entonces preferiblemente un mayor grosor de capa que el grosor de capa de las otras envueltas, es decir, de las envueltas situadas en el interior que rodean al espacio hueco y de aquellas envueltas que están dirigidas hacia afuera. La envuelta intermedia Z presenta preferiblemente un grosor de capa de 1000 a 3000 μm , preferiblemente de 1100 a 2500 μm , de manera particularmente preferida de 1200 a 2100 μm , y de manera muy particularmente preferida de 1300 a 1800 μm .

50 Las envueltas que contienen poliamida presentan, por el contrario, un grosor de capa de 50 a 600 μm , preferiblemente de 80 a 500 μm , de manera particularmente preferida de 100 a 400 μm y de manera muy particularmente preferida de 150 a 300 μm .

Un cuerpo de manguito de acuerdo con la invención descrito como precedentemente presenta extraordinarias fuerzas máximas en el ensayo de flexión que se encuentran en el intervalo de 85 a 250 N, preferiblemente de 90 a 180 N, y de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 100 a 170 N.

5 Desde el punto de vista de los materiales, el cuerpo de manguito está constituido de manera que la espuma de poliamida, que forma el estrato intermedio, está constituida por una poliamida amorfa y/o una poliamida parcialmente cristalina y un elastómero de poliamida y/o un elastómero de poliolefina modificado. La espuma de poliamida está constituida en este caso preferiblemente por una poliamida amorfa o parcialmente cristalina, así como un elastómero de poliamida y/o un elastómero de poliolefina modificado. Tal como se conoce en el estado de la técnica, la espuma de poliamida contiene en sí agentes propulsores habituales. Ejemplos de agentes propulsores son hidrógeno-carbonatos, hidrógeno-citratos, azodicarbonamidas, ácido cítrico, hidrazidas, semicarbazidas, hidruros de boro y mezclas de los mismos. Los agentes propulsores se diluyen la mayoría de las veces mediante adición de agentes extendedores tales como almidón o carbonato de calcio, de modo que pasan a emplearse mezclas al 20 hasta 50% en peso. Como agentes propulsores se prefieren hidrógeno-carbonatos, hidrógeno-citratos, azodicarbonamidas, ácido cítrico y mezclas de los mismos. Particularmente preferidas como agentes propulsores son mezclas a base de hidrógeno-carbonato de sodio, ácido cítrico y carbonato de calcio.

De la composición cuantitativa se prefiere que la espuma de poliamida contenga 50 a 80% en peso, de manera particularmente preferida 60 a 75% en peso, de manera muy particularmente preferida 65 a 75% en peso de poliamida y 20 a 50% en peso, de manera particularmente preferida 35 a 25% en peso, de manera muy particularmente preferida 65 a 75% en peso de un elastómero de poliamida y/o un elastómero de poliolefina modificado. En mezclas de agentes propulsores con contenido de agente propulsor de 30 a 35% en peso están contenidos habitualmente 0,4 a 0,75% en peso, preferiblemente 0,45 a 0,65% en peso.

En el caso de las poliamidas amorfas para la espuma de poliamida se prefieren aquellas que presentan una temperatura de transición vítrea de la poliamida amorfa de 90 a 210°C, preferiblemente de 100 a 180°C, de manera particularmente preferida 100 a 170°C. Ejemplos de ello, son PA 6I, PA 6I/6T, PA 6I/66/69, PA 6-3-T, PA MACM12 y PA MACMI/12.

La viscosidad relativa de las poliamidas amorfas, medida en disoluciones de 0,5 g de poliamida en 100 ml de disolvente en m-cresol a 20°C, asciende a 1,50 hasta 1,85, preferiblemente a 1,55 hasta 1,80, de manera particularmente preferida a 1,55 hasta 1,75.

La proporción del ácido isoftálico en la poliamida PA 6I/6T asciende a 90 a 57% en moles, preferiblemente a 85 hasta 60% en moles, de manera particularmente preferida a 75 hasta 60% en moles, de manera muy particularmente preferida a 72 hasta 63% en moles, siendo la suma de los dos ácidos dicarboxílicos 100% en moles.

La proporción del ácido isoftálico en la poliamida PA 6I/66/69 asciende a 50 hasta 80% en moles, preferiblemente a 60 hasta 80% en moles, de manera particularmente preferida a 65 hasta 75% en moles, resultando la suma de los tres ácidos dicarboxílicos en 100% en moles. La relación molar de ácido adípico: ácido sebáico en la poliamida PA 6I/66/69 asciende a 1:2 hasta 2:1, preferiblemente a 1:1,5 hasta 1,5:1, de manera particularmente preferida a 1:1.

El punto de fusión de las poliamidas parcialmente cristalinas de la espuma de poliamida se encuentra preferiblemente en el intervalo de 120 a 295°C, más preferiblemente en 150 a 280°C, de manera particularmente preferida en 170 a 270°C, de manera muy particularmente preferida en 190 a 255°C. Ejemplos de poliamidas parcialmente cristalinas particularmente adecuadas son PA MXD6, PA MXD6/MXDI, PA MXD6/66/610, PACM12, PA 6 y PA 6/66.

La viscosidad relativa de las poliamidas parcialmente cristalinas que contienen MXD o PACM, medida en disoluciones de 0,5 de poliamida en 100 ml de disolvente en m-cresol a 20°C, asciende a 1,40 hasta 1,90, preferiblemente a 1,50 hasta 1,80, de manera particularmente preferida a 1,55 hasta 1,75.

La viscosidad relativa de las poliamidas PA 6 o bien PA 6/66 parcialmente cristalinas, medida en disoluciones de 1,0 g de poliamida en 100 ml de disolvente en ácido sulfúrico al 96% a 20°C asciende a 3,40 hasta 6,0, preferiblemente a 3,7 hasta 5,70, de manera particularmente preferida a 4,0 hasta 5,50.

La proporción del ácido isoftálico en la poliamida PA MXD6/MXDI asciende a 2 hasta 15% en moles, preferiblemente a 2 hasta 12% en moles, de manera particularmente preferida a 2 hasta 8% en moles, resultando la suma de los dos ácidos dicarboxílicos en 100% en moles.

50 La proporción de meta-xililendiamina (MXD) en la poliamida PA MXD6/66/610 asciende a 40 hasta 90% en moles, preferiblemente a 50 hasta 85% en moles, de particularmente preferida a 60 hasta 80% en moles, de manera muy particularmente preferida a 70 hasta 80% en moles, resultando la suma de las dos diaminas en 100% en moles.

En el caso de los elastómeros de poliamida para la espuma de poliamida se prefieren poliéteramidas, poliestereteramidas y/o poliesteramidas. Los elastómeros de poliolefina se eligen preferiblemente de elastómeros de copoliolefinas modificados con ácidos y mezclas modificadas con ácidos de varios elastómeros de copoliolefina.

- 5 Por una mezcla modificada con ácidos de varios elastómeros de copoliolefina se ha de entender una mezcla a base de los componentes copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-but-1-eno, copolímero de propileno-but-1-eno, polietileno y/o polipropileno. La mezcla se homogeneiza en masa fundida, en este caso, la modificación del ácido tiene lugar también mediante injerto, de modo que el grado de modificación asciende a 0,3 hasta 1,5% en peso, preferiblemente a 0,4 hasta 1,2% en peso, de manera particularmente preferida a 0,4 hasta 1,0% en peso, referido a la mezcla.
- 10 Si la mezcla de los elastómeros de copoliolefina se utiliza como mezcla seca, es decir, sin homogeneización en la masa fundida, entonces al menos una parte de los componentes está ya modificada con ácidos, p. ej., en una medida tal que el grado de modificación de toda la mezcla seca asciende a 0,3 hasta 1,5% en peso, preferiblemente a 0,4 hasta 1,2% en peso, de manera particularmente preferida a 0,4 hasta 1,0% en peso. Eventualmente, una mezcla seca de este tipo puede homogeneizarse adicionalmente todavía en la masa fundida.
- 15 Además, se prefiere que el al menos un elastómero de copoliolefina modificado con ácidos o la al menos una mezcla modificada con ácidos de varios elastómeros de copoliolefina esté compuesto de unidades monómeras que se eligen del grupo consistente en etileno d), propileno e) y but-1-eno f), utilizándose preferiblemente los monómeros precedentemente mencionados en las siguientes proporciones molares:
- 20 d) etileno: 65-90% en moles, preferiblemente 65-87% en moles, de manera particularmente preferida 71-84% en moles,
- e) propileno: 8-33% en moles, preferiblemente 10-25% en moles, de manera particularmente preferida 12-20% en moles, así como
- f) but-1-eno: 2-25% en moles, preferiblemente 3-20% en moles, de manera particularmente preferida 4-15% en moles, de manera muy particularmente preferida 4-9%,
- 25 y en donde los componentes d), a f) suman hasta 100% en moles.

Conforme a esta forma de realización, puede estar previsto, por consiguiente, que el elastómero de copoliolefina contenga los monómeros d) a f) mencionados en las proporciones molares preferidas indicadas, pero asimismo comprende la posibilidad de que se mezclen varios elastómeros de copoliolefina que en cada caso contienen dos de los monómeros d) a f), es decir, d) y e), d) y f) o e) y f), de modo que en la mezcla los monómeros d) a f) están presentes en las proporciones molares preferidas. De manera particularmente preferida, la mezcla se compone de un elastómero de copoliolefina de los monómeros d) y e) y un elastómero de copoliolefina de los monómeros d) y f), de modo que en la mezcla los monómeros d) a f) están presentes en las proporciones molares preferidas.

30

Además, es ventajoso que la modificación con ácidos del elastómero de copoliolefina o de la mezcla de varios elastómeros de copoliolefina tenga lugar mediante injerto con ácidos carboxílicos insaturados y/o derivados de ácidos carboxílicos insaturados, preferiblemente un derivado de ácido carboxílico elegido del grupo consistente en ésteres de ácido carboxílico insaturados y anhídridos de ácido carboxílico insaturados, en particular con un ácido carboxílico insaturado elegido del grupo consistente en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-etilacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido acónito, ácido tetrahidrofáltico y/o ácido butenilsuccínico, es decir, que el elastómero de copoliolefina contenga en la molécula ácidos carboxílicos insaturados y/o derivados de ácidos carboxílicos insaturados injertados. Las condiciones bajo las cuales discurre el injerto del elastómero de copoliolefina son ampliamente conocidas por el experto en la materia.

35

40

Grados de modificación ventajosos, es decir, las proporciones en peso de los ácidos carboxílicos insaturados y/o derivados de ácidos carboxílicos insaturados en el elastómero de copoliolefina o en la mezcla de varios elastómeros de copoliolefina se encuentran en este caso en 0,3 a 1,5% en peso, preferiblemente en 0,4 a 1,2% en peso, de manera particularmente preferida en 0,4 a 1,0% en peso.

45

En relación con la poliamida de las otras envueltas con contenido en poliamida o bien consistentes en poliamida se han de mencionar poliamidas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y/o mezclas de las mismas.

Ejemplos adecuados para poliamidas de las envueltas con contenido en poliamida o bien consistentes en poliamida, son: PA 6, PA 11, PA 12, PA 46, PA 410, PA 412, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, PA 1010, PA 1212, PA 6/11, PA 6/12, PA 6/66, PA 6/68, PA 6/610, PA 6/6/11,

50

PA 66/12, PA 66/610, PA 6/66/11, PA 6/66/12, PA 6/66/69, PA 6/66/610, PA 6/66/612, PA 6/610/11, PA 6/610/12, PA 6I, PA 6I/6T, PA 6I/66/69, PA 6I/66/610, PA 6-3-T, PA MXD6, PA MXD6/MXDI, PA MXD6/66/610, PA MXDI/6I, PA MACM12, PA PACM12, PA MACM14/1014, PA MACM12/PACM12, PA MACM14/PACM14, PA MACMI/PACMI/12, PA MACMI/12, PA MACMT/12, PA MACMI/MACMT/12, PA 6I/MACMI/12, PA 6I/6T/MACMI/MACMT, PA

6I/6T/MACMI/MACMT/12, PA MACM6/11, PA 6I/6T/MACMI/MACMT/MACM12/612, polieteramidas, poliestereteramidas y/o poliesteramidas.

Las abreviaturas alfabéticas de los monómeros significan:

I	ácido isoftálico
10 T	ácido tereftálico
MACM	bis-(4-amino-3-metil-ciclohexil)metano
MXD	meta-xililendiamina
PACM	bis-(4-amino-ciclohexil)metano (PACM).

La poliamida PA 6-3-T se compone de trimetilhexametilendiamina y ácido tereftálico.

15 En el caso del cuerpo de manguito de acuerdo con la invención se prefiere particularmente que tanto la envuelta intermedia como también las envueltas internas y las envueltas externas contengan poliamida y/o se compongan de poliamida. Por consiguiente, para este caso, el cuerpo de manguito está constituido exclusivamente de poliamida.

La invención comprende, sin embargo, también formas de realización en las que al menos una de las envueltas que están orientadas hacia el exterior y/o una de las envueltas internas no contengan poliamida y/o se compongan de poliamida, sino que aquí puede emplearse otro material de la envuelta en función de las propiedades deseadas. Conforme a la presente invención, en este caso sólo se requiere que al menos una de las envueltas que se utilizan en conjunto para la estructura laminar esté formada por otro polímero. El grosor de esta envuelta se encuentra, a excepción del uso de inductores de adherencia, en el intervalo de las envueltas con contenido en poliamida. Envueltas que se forman a base de uno o varios inductores de la adherencia, presentan grosores de 3 a 100 µm, preferiblemente de 5 a 50 µm, de manera particularmente preferida de 7 a 20 µm. Ejemplos de otros polímeros son poliolefinas, poliésteres, policarbonatos, copolímeros de etileno-alcohol vinílico y/o envueltas que se forman a base de material de reciclaje que procede del proceso de fabricación del cuerpo de manguito. En el caso de los poliésteres se prefieren poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT) y poli(naftalato de etileno) (PEN). El término poliolefina comprende a este respecto homopoliolefinas tales como, p. ej., PE o PP, copoliolefinas, copolímeros de cicloolefina (COC), elastómeros termoplásticos (TPE), poliolefinas injertadas, copoliolefinas injertadas, ionómeros, inductores de la adherencias y copolímeros a base de olefinas con ácido acrílico, derivados del ácido acrílico (p. ej., ácido metacrílico, acrilonitrilo, éster metílico del ácido metacrílico, éster butílico del ácido metacrílico, metacrilato de glicidilo, etc.), acetato de vinilo, anhídrido del ácido maleico, otras olefinas y/o estireno. En el caso de las poliolefinas se prefieren particularmente polipropileno, copolímeros de cicloolefina (COC) e inductores de la adherencia.

Los componentes de la espuma de poliamida, poliamida amorfa y/o poliamida parcialmente cristalina y elastómero de poliamida, y/o elastómero de poliolefina modificado se utilizan en la producción de la espuma de poliamida como mezcla o mezcla en seco. En el caso de la mezcla, los componentes se combinan en estado en forma de masa fundida. Esto tiene lugar en máquinas mezcladoras habituales tales como, p. ej., extrusoras de uno o dos árboles o amasadoras de tornillo sinfín. Los componentes se dosifican individualmente en la entrada o se aportan en forma de una mezcla seca.

Para la producción de la mezcla seca, se mezclan los granulados secados y eventualmente otros aditivos. Esta mezcla se homogeneiza durante 10 a 40 minutos por medio de un mezclador de movimiento asimétrico, un mezclador de rueda giratoria o un secador de movimiento asimétrico. Para evitar la absorción de humedad, esto puede tener lugar bajo gas protector seco.

La mezcladura tiene lugar en el caso de temperaturas del cilindro ajustadas de 200°C a 340°C. Delante de la boquilla se puede aplicar vacío o se puede desgasificar a la presión atmosférica. La masa fundida es expulsada en forma de cordón, es enfriada en un baño de agua a 10 hasta 80°C y, a continuación, es granulada. El granulado se seca durante 12 a 24 horas a 80 hasta 120°C bajo nitrógeno o en vacío hasta un contenido en agua inferior a 0,1% en peso.

Los materiales utilizados en los ejemplos se pueden deducir de las Tablas (Figura 5 y Figura 6).

Se utilizaron las siguientes prescripciones de medición.

Viscosidad relativa

ISO 307

- 5 disolución de m-cresol al 0,5% en peso o bien disolución al 1,0% en peso en ácido sulfúrico al 96% en peso temperatura 20°C
- calculo de la viscosidad relativa (RV) según $RV = t/t_0$ basándose en el párrafo 11 de la norma.

Punto de fusión y temperatura de transición vítrea (Tg)

norma ISO 11357-1 / -2

- 10 granulado
- la calorimetría de barrido diferencial (DSC) se llevó a cabo con una tasa de calentamiento de 20 K/min.
- En el caso del punto de fusión, la temperatura se indica en el máximo del pico, en el caso de la temperatura de transición vítrea la temperatura se indica en el inicio.

Fuerza máxima en el ensayo de flexión

- 15 norma EN ISO 178
- tubitos de 120 mm de longitud de las dimensiones 7,8 x 1,8 mm
- temperatura: 23°C
- velocidad de examen: 2 mm/min
- anchura de apoyo: 80 mm
- 20 La fuerza máxima se determina en cada caso en cinco tubitos. Se indica la media aritmética de las fuerzas máximas medidas en N.

Capacidad de afilado

- 25 Para la determinación de la capacidad de afilado se midió el momento de giro durante el afilamiento. Como sacapuntas se utilizó un sacapuntas de lapiceros, usual en el comercio, de KUM GmbH & Co. KG: sacapuntas sencillo de magnesio con cuchilla de acero dura, forma de bloque. El momento de giro se midió mediante un mecanismo agitador electrónico, con un indicador del momento de giro de Heidolph Instruments GmbH & Co. KG: Heidolph RZR 2051 control. El sacapuntas se sujetó en el agitador por medio de una mordaza con mango.
- 30 La medición del momento de giro tuvo lugar a 200 rpm. Para ello, el tubito se presionó en el sacapuntas por medio de un muelle de compresión helicoidal de una pinza de soporte estándar y se leyó el máximo del momento de giro. La medición se lleva a cabo en tres tubitos, en cada caso durante dos veces. La capacidad de afilado indicada es la media aritmética de los momentos de giro máximos medidos en Ncm.

- 35 Tal como se desprende de la Tabla (Figuras 3 y 4), los cuerpos de manguito de acuerdo con la invención presentan, por consiguiente, una fuerza máxima en el ensayo de flexión que es superior a 100 N y una velocidad de producción de al menos 25 m/min. En algunos ejemplos, la velocidad de producción se encuentra incluso por encima de 50 m/min. La capacidad de afilado siempre es mayor que 11 N · cm.

En comparación con ello, la velocidad de producción de monotubitos a base de PVC esponjado asciende a 8 hasta 11 m/min. En monotubitos de 120 mm de longitud a base de PVC esponjado con las dimensiones 7,8 x 1,8 mm se midió una resistencia a la flexión de 83 N y una capacidad de afilado de 11 N · cm.

- 40 Sorprendentemente, resulta, por consiguiente, que con la estructura laminar de acuerdo con la invención se puede alcanzar una velocidad de producción (expresada en m/min) que es claramente superior a la que se conocía hasta ahora en el estado de la técnica de cuerpos de manguito a base de PVC esponjado. De manera complementaria, se

ha de indicar que, adicionalmente, la capacidad de afilado de los cuerpos de manguito y la fuerza máxima en el ensayo de flexión son mejores que en el estado de la técnica.

En la Figura 2 está representada otra forma de realización de un cuerpo de manguito de acuerdo con la invención. La forma de realización según la Figura 2 muestra ahora un cuerpo de manguito que se compone en total de cinco envueltas, estando rodeada la envuelta intermedia Z, que se compone de espuma de poliamida, en cada caso por dos envueltas. De esta forma, el cuerpo de manguito en la forma de realización según la Figura 2 dispone de dos envueltas internas I1 e I2 y de dos envueltas externas A1 y A2. En el caso de la forma de realización según la Figura 2 se han utilizado en cada caso de nuevo poliamidas como materiales de la envuelta.

- 5
- 10
- 15
- 20
- La invención abarca, sin embargo, también formas de realización en las que se pone en práctica una estructura laminar asimétrica. Así, es posible configurar el cuerpo de manguito de modo que partiendo de la envuelta intermedia Z estén previstas hacia afuera 3 envueltas, es decir, las envueltas externas A1, A2 y A3, y que el cuerpo de manguito disponga entonces de sólo dos envueltas internas I1 e I2. El número de las envuelta se orienta en este caso también según el caso de aplicación, así, es posible, en particular, aplicar en la zona externa además una envuelta adicional con la cual se pueda influenciar sobre la háptica y/o las propiedades ópticas del cuerpo de manguito. Envueltas adicionales, p. ej., a base de copolímeros de etileno-alcohol vinílico o polipropileno (PP), en particular en la zona interna, pueden continuar mejorando, p. ej., el efecto de barrera del cuerpo de manguito con respecto a componentes de la mina. En este caso, entre una envuelta a base de copolímeros de etileno-alcohol vinílico y una envuelta que contiene poliamida y/o que se compone de la misma, no es necesario inductor de la adherencia alguno.
- En el caso de utilizar una envuelta adicional que no contenga poliamida y/o se componga de poliamida, puede ser necesario que entre esta envuelta, p. ej., a base de polipropileno y las envueltas contiguas, esté prevista una capa inductora de la adherencia.

REIVINDICACIONES

1. Cuerpo de manguito (1) a base de un material sintético termoplástico, cuya cavidad H está rodeada por una estructura de al menos tres envueltas (A, Z, I), que comprende 1 a 10 envueltas (A) externas, una envuelta intermedia (Z) y 1 a 10 envueltas internas (I), en donde la envuelta intermedia (Z) contiene y/o se compone de espuma de poliamida, y al menos una de las otras envueltas (A, I) contiene y/o se compone de poliamida, caracterizado por que
- 5 las envueltas externas (A) y las envueltas internas (I) contienen poliamida y/o se componen de poliamida, y las poliamidas de al menos dos envueltas externas (A) y/o internas (I) son diferentes, o
- 10 al menos una de las envueltas externas (A) y/o de las envueltas internas (I) contienen y/o se componen de poliolefina, policarbonato, poliéster, elastómeros de poliésteres, copolímero de etileno-alcohol vinílico y/o de material de reciclaje que procede del proceso de fabricación del cuerpo de manguito (1),
- en donde su fuerza máxima en el ensayo de flexión se encuentra en el intervalo de 85 a 250 N.
2. Cuerpo de manguito según la reivindicación 1, caracterizado por que la envuelta intermedia (Z), que está formada por espuma de poliamida, presenta un mayor grosor de capa que las otras envueltas (A e I).
- 15 3. Cuerpo de manguito según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que la envuelta intermedia (Z) presenta un grosor de capa de 1000 a 3000 μm , preferiblemente de 1100 a 2500 μm , de manera particularmente preferida de 1200 a 2100 μm , de manera muy particularmente preferida de 1300 a 1800 μm .
4. Cuerpo de manguito según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las envueltas externas (A) y/o las envueltas internas (I) que contienen poliamida presentan un grosor de capa de 50 a 600 μm , preferiblemente de 80 a 500 μm , de manera particularmente preferida de 100 a 400 μm , de manera muy particularmente preferida de 150 a 300 μm .
- 20 5. Cuerpo de manguito según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que puede ser afilado.
6. Cuerpo de manguito según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que su fuerza máxima en el ensayo de flexión se encuentra en el intervalo de 90 a 180 N, preferiblemente de 100 a 170 N.
- 25 7. Cuerpo de manguito según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la espuma de poliamida está constituida por una poliamida amorfa y/o una poliamida parcialmente cristalina y un elastómero de poliamida y/o un elastómero de poliolefina modificado.
8. Cuerpo de manguito según la reivindicación 7, caracterizado por que la espuma de poliamida contiene 50 a 80% en peso de poliamida y 20 a 50% en peso de un elastómero de poliamida y/o un elastómero de poliolefina modificado.
- 30 9. Cuerpo de manguito según una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado por que la temperatura de transición vítrea de la poliamida amorfa es de 90 a 210°C, preferiblemente de 100 a 180°C, de manera particularmente preferida de 110 a 170°C.
10. Cuerpo de manguito según una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado por que el punto de fusión de la poliamida parcialmente cristalina es de 120 a 295°C, preferiblemente de 150 a 280°C, de manera particularmente preferida de 170 a 270°C, de manera muy particularmente preferida de 180 a 255°C
- 35 11. Cuerpo de manguito según una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado por que el elastómero de poliamida se elige de polieteramidas, poliestereteramidas y/o poliesteramidas, y el elastómero de poliolefina se elige de un elastómero de copoliolefina modificado con ácidos y/o una mezcla modificada con ácidos de varios elastómeros de copoliolefina.
- 40 12. Cuerpo de manguito según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la poliamida de las envueltas externas (A) y/o las envueltas internas (I) que contienen poliamida y/o que se componen de poliamida se eligen de poliamidas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y/o mezclas de las mismas.
- 45 13. Cuerpo de manguito según la reivindicación 12, caracterizado por que la poliamida se elige de PA 6, PA 11, PA 12, PA 46, PA 410, PA 412, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, PA 1010, PA 1212, PA 6/11, PA 6/12, PA 6/66, PA 6/68, PA 6/610, PA 66/11, PA 66/12, PA 66/610, PA 6/66/11, PA 6/66/12, PA 6/66/69, PA 6/66/610, PA 6/66/612, PA 6/610/11, PA 6/610/12, PA 6I, PA 6I/6T, PA 6I/66/69, PA 6I/66/610, PA 6-3-T, PA MXD6, PA MXD6/MXDI, PA MXD6/66/610, PA MXDI/6I, PA MACM12, PA PACM12, PA MACM14/1014, PA MACM12/PACM12, PA

MACM14/PACM14, PA MACMI/PACMI/12, PA MACMI/12, PA MACMT/12, PA MACMI/MACMT/12, PA 61/MACMI/12, PA 61/6T/MACMI/MACMT, PA 61/6T/MACMI/MACMT/12, PA MACM6/11, PA 61/6T/MACMI/MACMT/MACM12/612, polieteramidas, poliestereeramidas y/o poliesteramidas.

5 14. Cuerpo de manguito según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el número de las envueltas (A, Z e I) es en total de 3 a 9, preferiblemente de 3 a 7 y de manera particularmente preferida de 3 a 5.

15. Cuerpo de manguito según al menos una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que entre al menos dos envueltas (A, I y/o Z) está prevista una capa de material inductor de la adherencia.

10 16. Cuerpo de manguito según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que en al menos una de las envueltas (A, I y/o Z) están contenidos aditivos en una cantidad de hasta 5% en peso, referido a la composición total de la envuelta.

17. Cuerpo de manguito según al menos una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que al menos una envuelta (A, I y/o Z) está coloreada.

15 18. Uso de un cuerpo de manguito según al menos una de las reivindicaciones 1 a 17, para lápices cosméticos, lápices de sombra de ojos, delineadores de labios, delineadores de ojos, lápices para las cejas, lápices para la protección solar, lápices anti-envejecimiento, lápices anti-acné, estiletes, lápices para pintar y/o aplicaciones industriales.

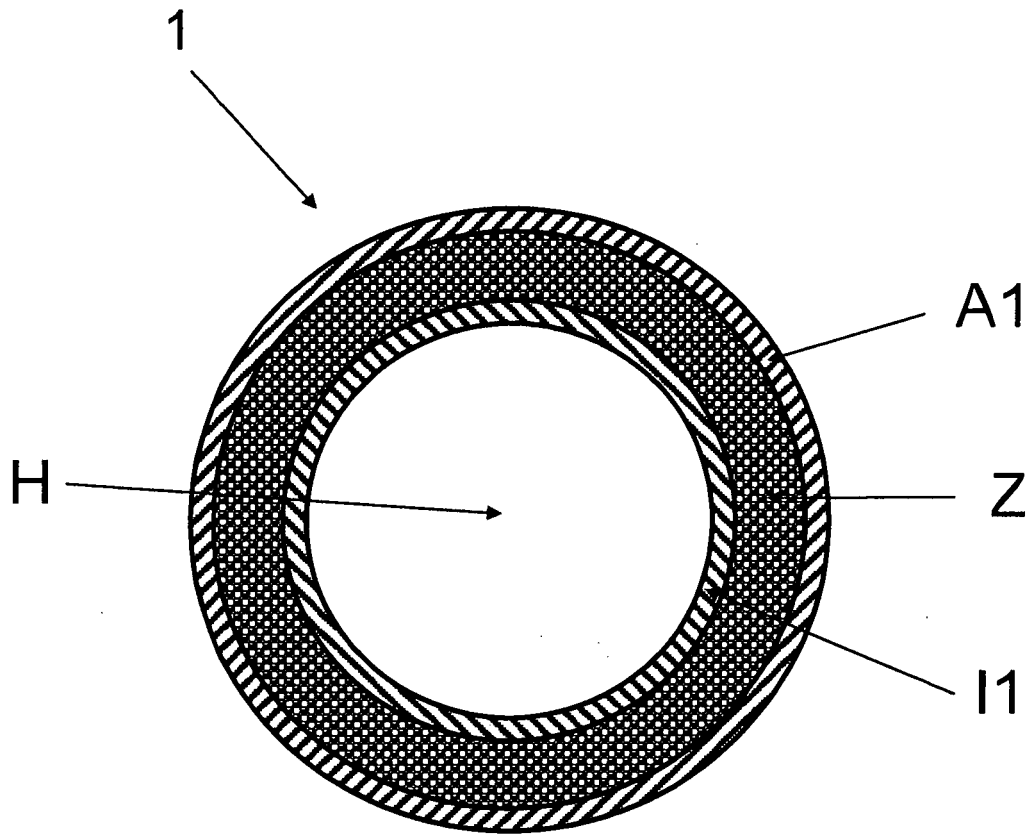


Fig. 1

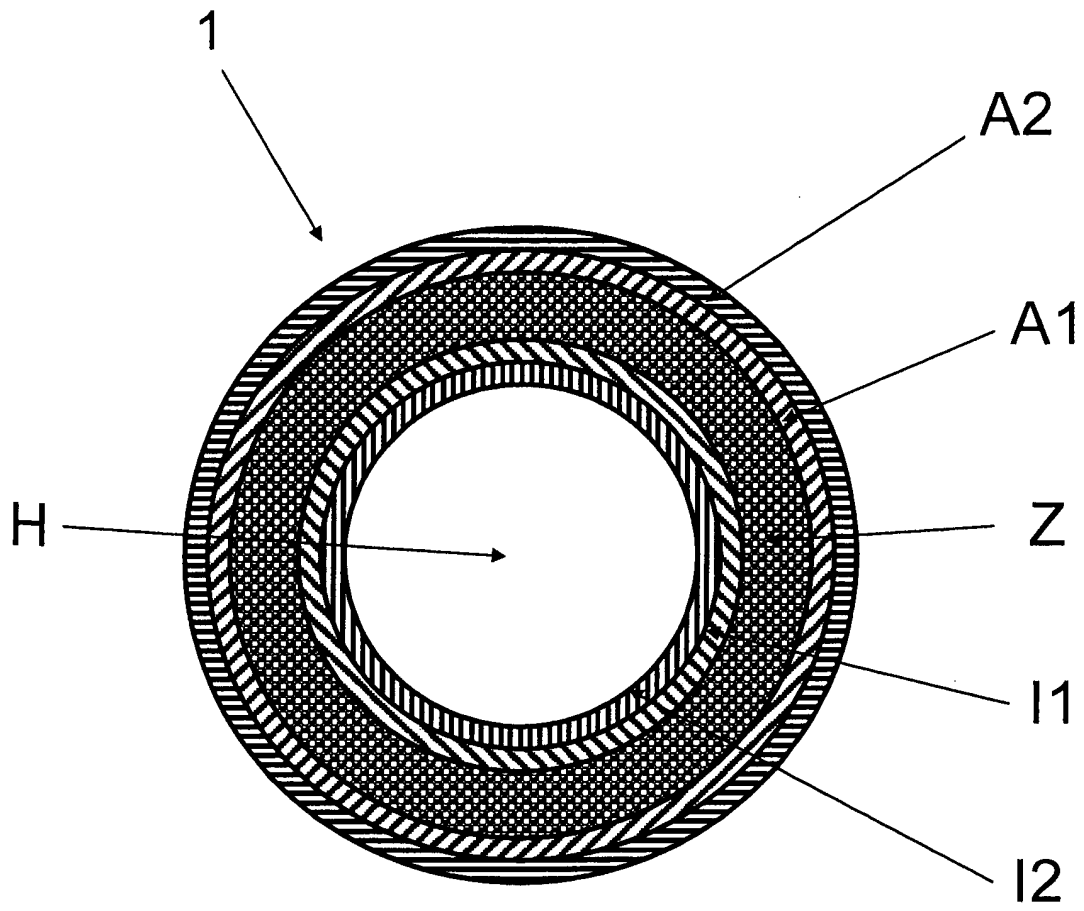


Fig. 2

Figura 3

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Material de envuelta	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6
A-1	69,25	69,5	69,6	69,5	69,5	-	-	54,5	59,5
PA 6I/6T (P1)	-	-	-	-	-	69,5	-	-	-
PA 6I/66/69 (P2)	-	-	-	-	-	-	69,5	-	-
PA 6I/66/69 (P3)	23	23	23	23	23	23	23	34,5	30,5
Z Elastómero de PA	7	7	7	7	7	7	7	10,5	9,5
Elastómero de PO	0,75	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Agente propulsor	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T
I-1	25	25	25	60	75	50	50	50	50
Velocidad de producción [m/min]	110	135	139	130	138	118	123	96	103
Fuerza máxima en ensayo de flexión [N]	13	17	19	16	17	15	16	10	11
Capacidad de afilado [N]									

Figura 4

Ejemplo	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Material de envuelta											
A-1	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6
PA MXD6/MXDI (P4)	61	66,5	69	69,5	69,5	79,5	69,5	-	61	69,5	79,5
PA MXD6/66/610 (P5)	-	-	-	-	-	-	-	69,5	-	-	-
Elastómero de PA	15,5	16,5	17,5	24	20	16	30	24	15,5	20	16
Elastómero de PO	23	16,5	13	6	10	4	-	6	23	10	4
Agente propulsor	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
I-1	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T
Velocidad de producción [m/min]	25	25	25	25	25	25	25	50	50	50	50
Fuerza máxima en ensayo de flexión [N]	110	119	115	144	135	163	138	140	107	141	165
Capacidad de afilado [N cm]	11	11	13	16	15	20	18	15	11	14	20

Figura 5

Componente	Descripción	Fabricante
PA 6I/6T (P1)	Copoliamida amorfa a base de hexametildiamina, ácido isoftálico y ácido teraftálico relación molar ácido isoftálico : ácido teraftálico 67 : 33 RV 1,59 (medida con 0,5 g en 100 ml de disolvente en m-cresol a 20°C) temperatura de transición vítrea 125°C	EMS-CHEMIE AG, Suiza
PA 66I/69I/6I (P2)	Copoliamida amorfa a base de hexametildiamina, ácido adipico, ácido azelaico y ácido isoftálico relación molar ácido adipico : ácido azelaico : ácido isoftálico 17 : 33 : 50 RV 1,84 (medida en disoluciones de 0,5 g en 100 ml de m-cresol a 20°C) temperatura de transición vítrea 100°C	EMS-CHEMIE AG, Suiza
PA 66I/69I/6I (P3)	Copoliamida amorfa a base de hexametildiamina, ácido adipico, ácido azelaico y ácido isoftálico relación molar ácido adipico : ácido azelaico : ácido isoftálico 15 : 35 : 70 RV 1,81 (medida en disoluciones con 0,5 g en 100 ml de m-cresol a 20°C) temperatura de transición vítrea 100°C	EMS-CHEMIE AG, Suiza
PA MXD6/MXDI (P4)	Copoliamida MXD6/MXDI a base de meta-xililendiamina, ácido adipico y ácido isoftálico relación molar ácido adipico : ácido isoftálico 98 : 2 RV 1,63 (medida en disoluciones de 0,5 g en 100 ml de m-cresol a 20°C) punto de fusión 234°C	EMS-CHEMIE AG, Suiza
PA MXD6/66I/610 (P5)	Copoliamida MXD6/66I/610 a base de meta-xililendiamina, hexametildiamina, ácido adipico y ácido sebáico relación molar MXD6/66I/610 80/10/10 RV 1,71 (medida en disoluciones de 0,5 g en 100 ml de m-cresol a 20°C) punto de fusión 207°C	EMS-CHEMIE AG, Suiza

RV Viscosidad relativa

Figura 6

Componente	Nombre comercial	Descripción	Fabricante
Elastómero de poliamida	-	Polietaramida a base de PA 6 RV 1,77 (medida en disoluciones de 0,5 g en 100 ml de m-cresol a 20°C) punto de fusión 206°C valor Shore D 48 módulo de tracción E (seco) 270 MPa consistente en ε-caprolactama polioxipropilendiamina, masa molar media numérica aprox. 440 g/mol, N° CAS 9046-10-0 polioxipropilendiamina, masa molar media numérica aprox. 1980 g/mol, N° CAS 9046-10-0 trimetilolpropanpolioxipropilendiamina, masa molar media numérica aprox. 420 g/mol, N° CAS 39423-51-3 ácido dímero C36, parcialmente hidrogenado, índice de acidez 194 mg de KOH/g, N° CAS 61788-89-4 relación ponderal 58 - 13,8 - 10 - 0,2 - 18	EMS-CHEMIE AG, Suiza
Elastómero de poliolefina	Tafmer MC201	Mezcla a base de copolímero de etileno/propileno y copolímero de etileno/but-1-eno en la relación ponderal 67 : 33, injertado con anhídrido del ácido maleico al 0,6% en peso densidad 0,875 g/cc MFR 1,3 g/10 min (230°C, 2,16 kg)	Mitsui Chemicals, Japón
PA 6	-	Poliamida 6 a base de ε-caprolactama RV 5,2 (medida en disoluciones de 1,0 g en 100 ml de ácido sulfúrico al 96% a 20°C)	EMS-CHEMIE AG, Suiza
Agente propulsor	-	Hidrógeno-carbonato de sodio, ácido cítrico y carbonato de calcio combinados en la relación ponderal 1 : 0,65 : 3,3 contenido en hidrógeno-carbonato de sodio y ácido cítrico en la mezcla 33,3% en peso	-

RV Viscosidad relativa