

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 912 290**

(51) Int. Cl.:

C08J 7/04 (2010.01)
C09D 131/04 (2006.01)
C09J 131/04 (2006.01)
B29C 37/00 (2006.01)
B29C 44/12 (2006.01)
B29C 67/24 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2017 PCT/US2017/036092**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2018 WO18226210**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2017 E 17739730 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2022 EP 3635042**

(54) Título: **Proceso para preparar una pieza de revestimiento de automóvil compuesta**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.05.2022

(73) Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

(72) Inventor/es:

**WALIA, PARVINDER S. y
ALLEN, MARK P.**

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 912 290 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

Proceso para preparar una pieza de revestimiento de automóvil compuesta

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para producir una pieza compuesta que comprende una piel texturizada y una capa de sustrato rígida o de espuma, en particular una pieza de revestimiento de automóvil compuesta. El método comprende las etapas de pulverizar o fundir una dispersión termoplástica acuosa sobre un compuesto de sustrato rígido o de espuma seguido de formar el compuesto en una pieza compuesta que comprende una piel texturizada y una capa de sustrato rígido o de espuma. Preferiblemente, la dispersión se deriva del mezclado por extrusión por fusión de polímero termoplástico, un agente dispersante y agua.

10 Antecedentes de la invención

Ya se conocen muchos procesos de sobremoldeado por inyección localizada. Los ejemplos incluyen el sobremoldeado con la ayuda de dos o más herramientas diferentes; sobremoldeado por transferencia; sobremoldeado utilizando un bloque o bloques móviles; o incluso sobremoldeado utilizando un molde giratorio o una placa giratoria.

15 El sobremoldeado con la ayuda de dos herramientas diferentes incluye inyectar un primer material termoplástico en un primer molde de inyección y luego transferir la pieza base así fabricada a una segunda herramienta cuya impresión o cavidad difiere de la del primer molde, para lograr un sobremoldeado local con la ayuda de un segundo material inyectado, por medio de una segunda máquina. Este tipo de proceso es especialmente costoso ya que requiere el uso de tantas máquinas y herramientas como secciones diferentes se van a formar. Además, el tiempo de ciclo es bastante largo para este tipo de proceso.

20 Se puede adoptar el mismo proceso usando una sola herramienta, pero la herramienta debe incluir más cavidades de moldeo. Uno de los principales problemas que plantea este tipo de procesos es el tamaño y coste de las herramientas. Este tamaño a menudo lo hace inadecuado para moldear piezas grandes o piezas que requieren el uso de una máquina sobredimensionada y, por lo tanto, muy costosa. Además, el tiempo de ciclo es bastante largo para este tipo de proceso.

25 El sobremoldeado rotatorio es un proceso derivado de la técnica anterior, realizándose la transferencia mediante una base rotatoria. Los inconvenientes son los mismos que con el proceso anterior. Este tipo de proceso también ha dado lugar a la idea de máquinas bimateriales con un plato rotatorio central.

Otro proceso de sobremoldeado conocido es el que utiliza un molde con uno o más bloques móviles. Esta técnica, utilizando una herramienta de impresión única, permite obtener tanto una pieza monomaterial como una pieza bimaterial. Sin embargo, esta técnica también tiene un inconveniente importante en el sentido de que se requieren una o más piezas móviles, controladas por cilindros hidráulicos u otros medios. Por lo tanto, se requieren espacios libres de operación para evitar interferencias. Además, a altas tasas de producción, los espacios libres tenderán a aumentar. Así, las piezas producidas por este tipo de procesos presentan inevitablemente rebabas en la superficie visible de la pieza, lo que es claramente inaceptable para piezas estéticas tales como las que se utilizan para la decoración interior de un vehículo a motor.

30 35 El documento US2005/271888 describe un método para formar un revestimiento termosellable sobre un sustrato, en el que el sustrato se forma a partir de al menos un polímero orientado. El método incluye depositar una dispersión polimérica acuosa sobre el sustrato, en el que la dispersión polimérica acuosa incluye (A) al menos una resina termoplástica; (B) al menos un agente dispersante; y (C) agua; en el que la dispersión tiene un pH de menos de 12, y se seca la dispersión para formar una primera capa. El documento WO2011/149706 describe un método para fabricar artículos de material compuesto de espuma moldeada que comprenden un núcleo de espuma y uno o más artículos de piel y de material compuesto de espuma moldeada fabricados a partir del mismo. Preferiblemente, la espuma comprende una espuma de polímero estirénico y las pieles pueden ser independientemente de una o múltiples capas. El documento WO2016/160228 describe un método para fabricar una piel moldeada por rotación a partir de una composición de elastómero de poliolefina en polvo derivada del secado por pulverización de una composición de dispersión acuosa de poliolefina en el que la composición de dispersión acuosa de poliolefina se deriva del mezclado en estado fundido de una composición de poliolefina que comprende un copolímero en bloque de olefina, un agente dispersante y agua, en el que dicha dispersión acuosa tiene preferiblemente un pH inferior a 12.

40 45 50 En definitiva, los procesos del estado de la técnica conocidos presentan importantes inconvenientes en el sentido de que se deben utilizar herramientas específicas, numerosas y por tanto costosas y en ocasiones sobredimensionadas, que requieren tiempos de ciclo relativamente largos y crean piezas de calidad insuficiente e imperfecta. Así, como se puede apreciar, las técnicas existentes no cubren la necesidad que existe de las denominadas piezas "estéticas" de grandes dimensiones como las que se necesitan actualmente en la industria y, en particular, en la industria del automóvil.

55 Por lo tanto, existe la necesidad de superar los inconvenientes mencionados anteriormente y proporcionar un proceso económico y de fácil adaptación que permita fabricar piezas (o elementos de piezas) multimateriales, sobremoldeadas localmente, en particular aquellas que consisten en diferentes materiales plásticos, que pueden fabricarse a altos índices de producción con un altísimo nivel de calidad, particularmente en el acabado y aspecto estético del producto final.

Sumario de la invención

La presente invención es un proceso para fabricar una pieza compuesta que tiene un espesor, comprendiendo dicha pieza una piel texturizada y una capa de sustrato rígido o de espuma que comprende, consiste esencialmente en, o

- 5 consiste en las etapas de: A) aplicar una dispersión termoplástica acuosa sobre una primera superficie de un sustrato rígido o de espuma que forma una estructura compuesta con una capa de piel en la que la dispersión termoplástica acuosa se deriva del mezclado mezcla por extrusión en estado fundido de a) una composición termoplástica en presencia de b) al menos un agente dispersante, y c) agua ; B) proporcionar un aparato de moldeo que comprende un molde que tiene una primera mitad del molde que tiene una superficie texturizada y una segunda mitad del molde que tiene una segunda superficie opuesta a la primera superficie y que se puede acoplar con dicha primera mitad del molde de manera que cuando las mitades del molde se acoplan se define entre ellas una cavidad del molde correspondiente a la forma y el espesor de una pieza; C) calentar la estructura compuesta; D) colocar la estructura compuesta calentada entre las mitades abiertas del molde en el aparato de moldeo de tal manera que la capa de piel entre en contacto con la superficie texturizada de la primera mitad del molde; E) cerrar las mitades del molde y contactar con la estructura compuesta; F) formar una parte compuesta de sustrato rígido o de espuma que tiene una capa de piel texturizada; H) enfriar la pieza compuesta; I) abrir el molde; y J) retirar la pieza compuesta.

En una realización del proceso descrito anteriormente en el presente documento, la dispersión aplicada en la etapa A) se deja secar antes de la etapa C).

En una realización del proceso descrito anteriormente en el presente documento, la dispersión aplicada en la etapa A) se deja secar durante la etapa C) y/o la etapa D).

- 20 En una realización del proceso descrito anteriormente en el presente documento, una o ambas mitades del molde se calientan antes de la etapa D).

En una realización del proceso descrito anteriormente en el presente documento, la composición termoplástica a) comprende uno o más de un copolímero en bloque de olefina, un copolímero aleatorio de olefina, un polietileno, un propileno, un propileno, etileno, α-olefina, copolímeros a base de dienos no conjugados, un etileno-acetato de vinilo, un etileno-alcohol vinílico, un polietileno clorado, una poliolefina funcionalizada con alcohol, una poliolefina funcionalizada con amina o una poliolefina injertada con silano.

En otra realización, la dispersión termoplástica acuosa mencionada anteriormente se mezcla con una dispersión acuosa de poliuretano (PU), acrílico, epoxi, alquilos, fenólico o poliéster para crear una dispersión híbrida.

- 30 En una realización del proceso de la presente invención descrito anteriormente en el presente documento, el agente dispersante b) es ácido etileno acrílico (EAA), ácido etileno-metacrílico (EMA), copolímero de etileno acrilato de etilo (EEA), etileno metacrilato de metilo (EMMA), o etileno acrilato de butilo (EBA).

En una realización del proceso de la presente invención descrito anteriormente en el presente documento, la dispersión termoplástica acuosa se deriva del mezclado en estado fundido de a) un copolímero en bloque de olefina en presencia de (b) un etileno ácido acrílico como agente dispersante y c) agua.

- 35 En una realización del proceso de la presente invención descrito anteriormente en el presente documento, la capa de sustrato rígido o de espuma comprende polipropileno (PP), polietileno (PE), otras poliolefinas (PO), poliolefina termoplástica (TPO), elastómeros termoplásticos (TPE), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), policarbonato (PC), policarbonato/acrilonitrilo butadieno estireno/policarbonato (PC/ABS), resina epoxi, cloruro de polivinilo (PVC), poliuretano (PU), elastómeros de uretano termoplástico (TPU), vulcanizado termoplástico (TPV) , nailon, poliéster o mezclas de los mismos.

40 En una realización del proceso de la presente invención descrito anteriormente en el presente documento, el aparato de moldeo es una máquina de moldeo por compresión, una máquina de conformado al vacío o una máquina de moldeo por termoformado.

Breve descripción de los dibujos

- 45 La FIG. 1 es una representación esquemática de un aparato típico de extrusión por fusión utilizado para preparar las composiciones acuosas de dispersión reductoras del punto de escorrimiento de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

El proceso de la presente invención es un proceso para fabricar una pieza compuesta que comprende una piel texturizada y una capa de sustrato rígido o de espuma.

- 50 La piel texturizada de la presente invención está hecha de una dispersión termoplástica acuosa. La dispersión termoplástica acuosa utilizada para preparar la piel texturizada comprende una composición termoplástica, un agente dispersante y agua, en la que dicha dispersión acuosa tiene preferentemente un pH inferior a 12.

Preferiblemente, la composición termoplástica comprende uno o más de un copolímero en bloque de olefina, un copolímero aleatorio de olefina, un polietileno, un propileno, un propileno, etileno, α -olefina, copolímeros basados en dienos no conjugados, un etileno-acetato de vinilo, un etileno-alcohol vinílico, un polietileno clorado, una poliolefina funcionalizada con alcohol, una poliolefina funcionalizada con amina o una poliolefina injertada con silano.

- 5 En otra realización de la presente invención, la dispersión termoplástica acuosa se mezcla con una dispersión acuosa de poliuretano (PU), acrílico, epoxi, alquilos, fenólico o poliéster para crear una dispersión híbrida. La dispersión híbrida puede proporcionar una mejor háptica (suavidad, **ay**, rayado e imperfección) y/o una mejor adhesión.

En una realización, la dispersión termoplástica acuosa comprende una composición de poliolefina.

- 10 En una realización, la dispersión termoplástica acuosa es una composición de poliolefina que comprende un copolímero en bloque de olefina.

Los copolímeros en bloque de olefina (OBC) utilizados en la práctica de esta invención son bien conocidos, por ejemplo, véanse los documentos USP 8.455.576; 7.579.408; 7.355.089; 7.524.911; 7.514.517; 7.582.716; y 7.504.347.

- 15 "Copolímero en bloque de olefina", "interpolímero en bloque de olefina", "interpolímero en bloque múltiple", "interpolímero segmentado" y términos similares se refieren a un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (denominados "bloques") preferiblemente unidos de manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que se unen de extremo a extremo con respecto a la 20 funcionalidad olefínica polimerizada, preferiblemente etilénica, en lugar de una forma lateral o injertada. En una realización preferida, los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonómero incorporado, densidad, cantidad de cristalinidad, tamaño de cristalito atribuible a un polímero de tal composición, tipo o grado de tacticidad (isotáctica o sindiotáctica), regio-regularidad o regio-irregularidad, cantidad de ramificación (incluyendo ramificación de cadena larga o hiperramificación), homogeneidad o cualquier otra propiedad química o física. En comparación con los interpolímeros en bloque de la técnica anterior, incluidos los interpolímeros producidos por adición secuencial de monómeros, catalizadores fluxionales o técnicas de polimerización aniónica, los interpolímeros en bloques múltiples 25 utilizados en la práctica de esta invención se caracterizan por distribuciones únicas de polidispersidad polimérica (PDI o Mw/Mn o MWD), distribución de longitud de bloque y/o distribución de número de bloque, debido, en una realización preferida, al efecto del o de los agentes de transporte en combinación con múltiples catalizadores usados en su preparación. Más específicamente, cuando se producen en un proceso continuo, los polímeros deseablemente poseen 30 un PDI de 1,7 a 3,5, preferiblemente de 1,8 a 3, más preferiblemente de 1,8 a 2,5 y lo más preferiblemente de 1,8 a 2,2. Cuando se producen en un proceso discontinuo o semicontinuo, los polímeros deseablemente poseen un PDI de 1,0 a 3,5, preferiblemente de 1,3 a 3, más preferiblemente de 1,4 a 2,5 y lo más preferiblemente de 1,4 a 2.

- 35 El término "interpolímero en bloques múltiples de etileno" significa un interpolímero en bloques múltiples que comprende etileno y uno o más comonómeros interpolimerizables, en el que el etileno comprende una pluralidad de unidades monoméricas polimerizadas de al menos un bloque o segmento en el polímero, preferiblemente al menos 90, más preferiblemente al menos 95 y lo más preferiblemente al menos 98 por ciento en moles del bloque. Basado en el peso total del polímero, los interpolímeros en bloques múltiples de etileno usados en la práctica de la presente invención tienen preferiblemente un contenido de etileno de 25 a 97, más preferiblemente de 40 a 96, incluso más preferiblemente de 55 a 95 y lo más preferiblemente de 65 a 85, por ciento.

- 40 Debido a que los respectivos segmentos o bloques distinguibles formados a partir de dos o más monómeros se unen en cadenas de polímeros únicas, el polímero no se puede fraccionar completamente utilizando técnicas estándar de extracción selectiva. Por ejemplo, los polímeros que contienen regiones que son relativamente cristalinas (segmentos de alta densidad) y regiones que son relativamente amorfas (segmentos de menor densidad) no pueden extraerse o 45 fraccionarse selectivamente usando solventes diferentes. En una realización preferida, la cantidad de polímero extraíble usando un solvente de éter dialquílico o alcano es menos del 10, preferiblemente menos del 7, más preferiblemente menos del 5 y lo más preferiblemente menos del 2 por ciento del peso total del polímero.

- 50 45 Además, los interpolímeros en bloques múltiples usados en la práctica de la invención poseen deseablemente un PDI que se ajusta a una distribución de Schutz-Flory en lugar de una distribución de Poisson. El uso del proceso de polimerización descrito en el documento WO 2005/090427 y US No. de Serie 11/376.835 da como resultado un producto que tiene tanto una distribución polidispersa de bloques como una distribución polidispersa de tamaños de bloques. Esto da como resultado la formación de productos poliméricos que tienen propiedades físicas distinguibles y mejoradas. Los beneficios teóricos de una distribución polidispersa de bloques se han modelado y discutido previamente en Potemkin, *Physical Review E* (1998) 57 (6), p. 6902-6912, y Dobrynin, *J. Chem. Phys.* (1997) 107 (21), p. 9234-9238.

- 55 En una realización adicional, los polímeros de la invención, especialmente los fabricados en un reactor continuo de polimerización en solución, poseen una distribución más probable de longitudes de bloque. En una realización de esta invención, los interpolímeros en bloques múltiples de etileno se definen por tener:

(A) Mw/Mn de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 3,5, al menos un punto de fusión, Tm, en grados Celsius, y una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, donde los valores numéricos de Tm y d corresponden a la relación

$$T_m > -2.002,9 + 4.538,5(d) - 2.422,2(d)^2, \text{ o}$$

(B) Mw/Mn de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 3,5, y se caracteriza por un calor de fusión, ΔH en J/g, y una cantidad delta, ΔT, en grados Celsius definida como la diferencia de temperatura entre el pico DSC más alto y el pico CRYSTAF más alto, en el que los valores numéricos de ΔT y ΔH tienen las siguientes relaciones:

5 $\Delta T = 0,1299(\Delta H) + 62,81$ para ΔH mayor de cero y hasta 130 J/g

$\Delta T > 48$ C para ΔH superior a 130 J/g

donde el pico de CRYSTAF se determina usando al menos el 5 por ciento del polímero acumulativo, y si menos del 5 por ciento del polímero tiene un pico de CRYSTAF identificable, entonces la temperatura de CRYSTAF es de 30 C; o

10 (C) Recuperación elástica, Re, en porcentaje a 300 por ciento de deformación y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/α-olefina, y tiene una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, donde los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/α-olefina está sustancialmente libre de fase reticulada:

$Re > 1.481 - 1.629(d); \text{ o}$

15 (D) Tiene una fracción de peso molecular que eluye entre 40 C y 130 C cuando se fracciona usando TREF, caracterizada porque la fracción tiene un contenido molar de comonómero de al menos un 5 por ciento más alto que el de una fracción de interpolímero de etileno aleatorio comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en las que dicho interpolímero de etileno aleatorio comparable tiene el(s) mismo(s) comonómero(s) y tiene un índice de fusión, densidad y contenido molar de comonómero (basado en el polímero total) dentro del 10 por ciento del interpolímero de etileno/α-olefina; o

20 (E) Tiene un módulo de almacenamiento a 25 C, G'(25 C), y un módulo de almacenamiento a 100 C, G'(100 C), donde la relación de G'(25 C) a G'(100 C) está en el rango de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 9:1.

El interpolímero de etileno/α-olefina también puede tener:

25 (F) Fracción molecular que eluye entre 40 C y 130 C cuando se fracciona usando TREF, caracterizada porque la fracción tiene un índice de bloque de al menos 0,5 y hasta aproximadamente 1 y una distribución de pesos moleculares, Mw/Mn, superior a aproximadamente 1,3; o

(G) Índice de bloque promedio superior a cero y hasta aproximadamente 1,0 y una distribución de pesos moleculares, Mw/Mn superior a aproximadamente 1,3.

30 Los monómeros adecuados para usar en la preparación de los interpolímeros con múltiples bloques de etileno usados en la práctica de esta presente invención incluyen etileno y uno o más monómeros polimerizables por adición distintos del etileno. Los ejemplos de comonómeros adecuados incluyen α-olefinas de cadena lineal o ramificada de 3 a 30, preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-decenos, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 1-eicoseno; cicloolefinas de 3 a 30, preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, tales como ciclopenteno, 35 ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; di y poliolefinas, tales como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etilidenonorborneno, vinil norborneno, diciclopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etyliden-8-metil-1,7-nonadieno y 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno; y 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno, 1,2-difluoroetileno, tetrafluoroetileno y 40 3,3,3-trifluoro-1-propeno.

Otros interpolímeros con múltiples bloques de etileno que se pueden usar en la práctica de esta invención son los interpolímeros elastoméricos de etileno, un α-olefina C₃₋₂₀, especialmente propileno y, opcionalmente, uno o más monómeros de dieno. Las α-olefinas preferidas para usar en esta realización de la presente invención se designan mediante la fórmula CH₂=CRH*, donde R* es un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de α-olefinas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Una α-olefina particularmente preferida es el propileno. Los polímeros a base de propileno se denominan generalmente en la técnica polímeros EP o EPDM. Los dienos adecuados para usar en la preparación de tales polímeros, especialmente polímeros de tipo EPDM con múltiples bloques, incluyen dienos conjugados o no conjugados, de cadena lineal o ramificada, cíclicos o policíclicos que contienen de 4 a 20 átomos de carbono. Los dienos preferidos incluyen 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etyliden-2-norborneno, diciclopentadieno, ciclohexadieno y 5-butiliden-2-norborneno. Un dieno particularmente preferido es el 5-etyliden-2-norborneno.

50 Debido a que los polímeros que contienen dieno contienen segmentos o bloques alternos que contienen cantidades mayores o menores del dieno (incluida ninguna) y α-olefina (incluida ninguna), la cantidad total de dieno y α-olefina puede reducirse sin pérdida de las propiedades del polímero posterior. Es decir, debido a que los monómeros de dieno

y α -olefina se incorporan preferentemente en un tipo de bloque del polímero en lugar de uniforme o aleatoriamente en todo el polímero, se utilizan más eficientemente y, posteriormente, la densidad de reticulación del polímero se puede controlar mejor. Dichos elastómeros reticulables y los productos curados tienen propiedades ventajosas, que incluyen una mayor resistencia a la tracción y una mejor recuperación elástica.

- 5 Los interpolímeros con múltiples bloques de etileno útiles en la práctica de esta invención tienen una densidad inferior a 0,90, preferentemente inferior a 0,89, más preferentemente inferior a 0,885, incluso más preferentemente inferior a 0,88 e incluso más preferentemente inferior a 0,875 g/cc. Los interpolímeros con múltiples bloques de etileno tienen típicamente una densidad superior a 0,85, y más preferentemente superior a 0,86 g/cc. La densidad se mide por el procedimiento de ASTM D-792. Los interpolímeros con múltiples bloques de etileno de baja densidad se caracterizan generalmente por ser amorfos, flexibles y con buenas propiedades ópticas, p. ej., alta transmisión de luz visible y UV y baja turbidez.

Los interpolímeros con múltiples bloques de etileno útiles en la práctica de esta invención tienen típicamente un índice de fluidez (MFR) de 1-10 gramos por 10 minutos (g/10 min) según se mide por ASTM D1238 (190 °C/2,16 kg).

- 15 Los interpolímeros con múltiples bloques de etileno útiles en la práctica de esta invención tienen un módulo secante al 2 % de menos de aproximadamente 150, preferiblemente menos de aproximadamente 140, más preferiblemente menos de aproximadamente 120 e incluso más preferiblemente menos de aproximadamente 100 mPa, medido por el procedimiento de ASTM D-882-02. Los interpolímeros con múltiples bloques de etileno tienen típicamente un módulo secante al 2% mayor de cero, pero cuanto más bajo es el módulo, mejor se adapta el interpolímero para su uso en esta invención. El módulo secante es la pendiente de una línea desde el origen de un diagrama de tensión-deformación y secante a la curva en un punto de interés, y se usa para describir la rigidez de un material en la región inelástica del diagrama. Los interpolímeros con múltiples bloques de etileno de bajo módulo están particularmente bien adaptados para su uso en esta invención porque proporcionan estabilidad bajo tensión, p. ej., son menos propensos a agrietarse por tensión o contracción. Los interpolímeros con múltiples bloques de etileno útiles en la práctica de esta invención tienen típicamente un punto de fusión de menos de aproximadamente 125. El punto de fusión se mide mediante el método de calorimetría diferencial de barrido (DSC) descrito en WO 2005/090427 (US2006/0199930). Los interpolímeros con múltiples bloques de etileno con un punto de fusión bajo a menudo exhiben propiedades deseables de flexibilidad y termoplásticidad útiles en la fabricación de los revestimientos de cables y alambres de esta invención.

- 20 30 La composición termoplástica que comprende un OBC puede comprender además uno o más de un copolímero aleatorio de olefina, un polietileno, un propileno, un propileno, etileno, alfa-olefina, copolímeros basados en dienos no conjugados (EPDM), un etileno-acetato de vinilo, un etileno-alcohol vinílico, un polietileno clorado, una poliolefina funcionalizada con alcohol, una poliolefina funcionalizada con amina o una poliolefina injertada con silano.

- 35 40 La dispersión termoplástica acuosa de la presente invención utiliza un agente dispersante (o agente estabilizador) para promover la formación de una dispersión o emulsión estable. En realizaciones seleccionadas, el agente estabilizador puede ser un tensioactivo, un polímero (diferente del polímero OBC detallado anteriormente) o mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones, el polímero puede ser un polímero polar, que tiene un grupo polar como comonómero o como monómero injertado. Los ejemplos de poliolefinas polares adecuadas son etileno-acetato de vinilo, etileno-alcohol vinílico, polietileno clorado, poliolefina funcionalizada con alcohol o amina, poliolefina injertada con silano. En realizaciones preferidas, el agente estabilizador comprende una o más poliolefinas polares, que tienen un grupo polar como comonómero o como monómero injertado. Por ejemplo, el agente dispersante puede incluir un copolímero de etileno/ácido carboxílico alfa-beta insaturado. En algunas realizaciones, el copolímero de etileno/ácido carboxílico alfa-beta insaturado puede incluir un copolímero de etileno-ácido, tal como un copolímero de etileno-ácido acrílico o un copolímero de etileno-ácido metacrílico.

- 45 Los polímeros típicos incluyen copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) y etileno-ácido metacrílico, tales como los disponibles bajo las marcas registradas PRIMACOR™ (marca registrada de The Dow Chemical Company), NUCREL™ (marca registrada de E.I. DuPont de Nemours), y ESCOR™ (marca registrada de ExxonMobil) y descritos en USP 4.599.392; 4.988.781; y 5.938.437. Otros polímeros incluyen etileno-ácido metacrílico (EMA), copolímero de etileno acrilato de etilo (EEA), etileno metacrilato de metilo (EMMA) y etileno acrilato de butilo (EBA). También se pueden usar otros copolímeros de etileno-ácido carboxílico. Los expertos en la técnica reconocerán que también se pueden utilizar varios otros polímeros útiles.

- 50 Otros tensioactivos que se pueden usar incluyen ácidos grasos de cadena larga o sales de ácidos grasos que tienen de 12 a 60 átomos de carbono. En otras realizaciones, el ácido graso de cadena larga o la sal de ácido graso puede tener de 12 a 40 átomos de carbono.

- 55 Si el grupo polar del polímero es de naturaleza ácida o básica, el polímero estabilizador puede neutralizarse parcial o totalmente con un agente neutralizante para formar la sal correspondiente. En determinadas realizaciones, la neutralización del agente estabilizador, tal como un ácido graso de cadena larga o EAA, puede ser del 25 % al 200 % en base molar; del 50 % al 110 % en base molar en otras realizaciones. Por ejemplo, para EAA, el agente neutralizante es una base, tal como hidróxido de amonio o hidróxido de potasio, por ejemplo. Otros agentes neutralizantes pueden incluir hidróxido de litio o hidróxido de sodio, por ejemplo. Los expertos en la técnica apreciarán que la selección de

un agente neutralizante apropiado depende de la composición específica formulada, y que dicha elección está dentro del conocimiento de los expertos en la técnica.

Los tensioactivos adicionales que pueden ser útiles en la práctica de la presente invención incluyen tensioactivos catiónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos zwitteriónicos o no iónicos. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos incluyen sulfonatos, carboxilatos y fosfatos. Los ejemplos de tensioactivos catiónicos incluyen aminas cuaternarias. Los ejemplos de tensioactivos no iónicos incluyen copolímeros en bloque que contienen óxido de etileno y tensioactivos de silicona. Los tensioactivos útiles en la práctica de la presente invención pueden ser tensioactivos externos o tensioactivos internos. Los tensioactivos externos son tensioactivos que no reaccionan químicamente en el polímero durante la preparación de la dispersión. Los ejemplos de tensioactivos externos útiles en la presente memoria incluyen sales de ácido dodecilbencenosulfónico y sal de ácido laurilsulfónico. Los tensioactivos internos son tensioactivos que reaccionan químicamente en el polímero durante la preparación de la dispersión. Un ejemplo de un tensioactivo interno útil en la presente memoria incluye ácido 2,2-dimetilol propiónico y sus sales.

En realizaciones particulares, el agente dispersante o el agente estabilizador se puede usar en una cantidad que oscila entre más de cero y aproximadamente el 60 % en peso basado en la cantidad de polímero base (o mezcla de polímero base) utilizada. Por ejemplo, los ácidos grasos de cadena larga o sus sales pueden usarse en una cantidad que oscila entre el 0,5 % y el 10 % en peso basado en la cantidad de polímero base. En otras realizaciones, los copolímeros de etileno-ácido acrílico o etileno-ácido metacrílico se pueden usar en una cantidad del 0,5 % al 60% en peso basado en el polímero. En otras realizaciones más, las sales de ácido sulfónico se pueden usar en una cantidad del 0,5 % al 10 % en peso basado en la cantidad de polímero base.

Si bien se puede usar cualquier método, una forma conveniente de preparar las composiciones acuosas de dispersión de punto de fluidez descritas en la presente memoria es mediante amasado por fusión. Puede usarse cualquier medio de amasado por fusión conocido en la técnica. En algunas realizaciones se utiliza una amasadora, una mezcladora Banbury, una extrusora de un solo tornillo o una extrusora de varios tornillos. El amasado por fusión se puede realizar en las condiciones que se utilizan normalmente para el amasado por fusión de la resina OBC. Un proceso para producir las dispersiones de acuerdo con la presente invención no está particularmente limitado. Un proceso preferido, por ejemplo, es un proceso que comprende amasar por fusión el OBC y el EAA, y cualquier otro aditivo de acuerdo con USP 5.756.659; 7.763.676; y 7.935.755. Una máquina de amasado por fusión preferida es, por ejemplo, una extrusora de varios tornillos que tiene dos o más tornillos, a la que se puede añadir un bloque de amasado en cualquier posición de los tornillos. Si se desea, se permite que la extrusora esté provista de una primera entrada de suministro de material y una segunda entrada de suministro de material, y una tercera y cuarta entradas de suministro de material adicionales en este orden desde la corriente superior hasta la corriente descendente a lo largo de la dirección del flujo de un material que se va a amasar. Además, si se desea, se puede añadir una ventilación de vacío en una posición opcional de la extrusora. En algunas realizaciones, la dispersión de punto de fluidez que comprende el polímero termoplástico, el agente dispersante y cualquier otro aditivo se diluye primero para que contenga de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 por ciento en peso de agua y luego se diluye más para que comprenda más del 25 por ciento en peso de agua. En algunas realizaciones, la dilución adicional proporciona una dispersión con al menos un 30 por ciento en peso de agua. La dispersión acuosa obtenida mediante el amasado por fusión se puede complementar adicionalmente con un glicol, preferiblemente etilenglicol. Las dispersiones acuosas reductoras del punto de fluidez descritas anteriormente en la presente memoria pueden usarse tal como se preparan o diluirse adicionalmente con agua y/o glicol adicional.

La FIG. 1 ilustra esquemáticamente un aparato de extrusión que se puede utilizar en el proceso de la presente invención. Una extrusora 20, preferiblemente una extrusora de doble tornillo, está acoplada a un regulador de contrapresión, bomba de fusión o bomba de engranajes, 30. Preferiblemente, el aparato comprende además un depósito de base 40 y un depósito de agua inicial 50, cada uno de los cuales incluye una bomba (no mostrada). Las cantidades deseadas de base y agua inicial se proporcionan desde el depósito base 40 y el depósito de agua inicial 50, respectivamente. Se puede usar cualquier bomba adecuada, pero en algunas realizaciones se puede usar una bomba que proporciona un flujo de aproximadamente 150 cc/min a una presión de 240 bar para proporcionar la base y el agua inicial a la extrusora 20. En otras realizaciones, una bomba de inyección de líquido proporciona un flujo de 300 cc/min a 200 bar o 600 cc/min a 133 bar. En algunas realizaciones, la base y el agua inicial se precalientan en un precalentador.

El OBC, en forma de gránulos, polvo o escamas, se alimenta desde el alimentador 80 a una entrada 90 de la extrusora 20 donde la resina se funde o se mezcla. En algunas realizaciones, el agente dispersante y/o el agente estabilizador de EAA se añaden a la resina a través de una abertura junto con la resina y en otras realizaciones, el agente dispersante y/o el agente estabilizador se proporcionan por separado a la extrusora de doble tornillo 20. Luego, la resina fundida se suministra desde la zona de mezcla y transporte a una zona de emulsificación de la extrusora donde la cantidad inicial de agua y base de los depósitos 40 y 50 se añade a través de la entrada 55. En algunas realizaciones, el agente dispersante puede añadirse adicional o exclusivamente a la corriente de agua. En algunas realizaciones, la mezcla emulsionada se diluye adicionalmente con agua y/o glicol y/o agente estabilizador adicionales a través de la entrada 95 del depósito 60 en una zona de dilución y enfriamiento de la extrusora 20. Típicamente, la dispersión se diluye en al menos un 30 por ciento en peso de agua en la zona de enfriamiento. Además, la mezcla diluida se puede diluir cualquier número de veces hasta lograr el nivel de dilución deseado.

En una realización del método para preparar las dispersiones termoplásticas acuosas de la presente invención, la etapa a, todo el OBC, el agente dispersante EAA; y el agua se combinan para formar una dispersión acuosa de OBC en una etapa.

5 En otra realización del método para preparar las dispersiones termoplásticas acuosas de la presente invención, parte o la totalidad del agua y/o el agente estabilizador no se añade a la extrusora de doble tornillo **20** sino más bien, la etapa b, a una corriente que contiene el polímero disperso después de haber salido de la extrusora. En otras palabras, la etapa b no ocurre en la extrusora en la que se produce la dispersión acuosa de OBC. De esta manera, se minimiza la acumulación de presión de vapor en la extrusora **20**.

10 En una realización preferida, una sustancia básica o solución dispersión o suspensión acuosa de la misma se añade a la dispersión en cualquier punto del proceso, preferiblemente a la extrusora. Típicamente, la sustancia básica se añade como una solución acuosa. Pero en algunas realizaciones, se añade en otras formas convenientes, tales como bolitas o gránulos. En algunas realizaciones, la sustancia básica y el agua se añaden a través de entradas separadas de la extrusora. Los ejemplos de la sustancia básica que puede usarse para la neutralización o la saponificación en el proceso de amasado por fusión incluyen metales alcalinos y metales alcalinotérreos tales como sodio, potasio, calcio, estroncio, bario; aminas inorgánicas tales como hidroxilamina o hidrazina; aminas orgánicas tales como metilamina, etilamina, etanolamina, ciclohexilamina, hidróxido de tetrametilamonio; óxido, hidróxido e hidruro de metales alcalinos y metales alcalinotérreos tales como óxido de sodio, peróxido de sodio, óxido de potasio, peróxido de potasio, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, hidruro de sodio, hidruro de potasio, hidruro de calcio; y sales de ácidos débiles de metales alcalinos y metales alcalinotérreos tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrógenocarbonato de sodio, hidrógenocarbonato de potasio, hidrógenocarbonato de calcio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de calcio; o hidróxido de amonio. En realizaciones particulares, la sustancia básica es un hidróxido de un metal alcalino o un hidróxido de un metal alcalino. En algunas realizaciones, la sustancia básica se selecciona de hidróxido de potasio, hidróxido de sodio y combinaciones de los mismos.

15 20 25 El polímero OBC de la dispersión termoplástica acuosa de la presente invención tiene una distribución de tamaño de partícula ventajosa. En realizaciones particulares, el polímero OBC dispersado tiene una distribución de tamaño de partícula definida como el diámetro de partícula promedio en volumen (D_v) dividido por el diámetro de partícula promedio en número (D_n) igual a o menor de 2,5, preferiblemente igual a o menor de 2,0. En otras realizaciones, las dispersiones tienen una distribución de tamaño de partícula inferior o igual a 1,9, 1,7 o 1,5.

30 35 40 Un tamaño de partícula promedio en volumen preferido es igual o inferior a 2 micrómetros (μm), preferiblemente igual o inferior a 1,5 μm , preferiblemente igual o inferior a 1,2 μm , y más preferiblemente igual o inferior a 1 μm . En otras realizaciones, el tamaño de partícula promedio oscila entre 0,05 μm y 1 μm . En aún otras realizaciones, el tamaño de partícula promedio de la dispersión oscila entre 0,5 μm y 1,2 μm , preferiblemente entre 0,5 μm y 1 μm . Para partículas que no son esféricas, el diámetro de la partícula es el promedio de los ejes largo y corto de la partícula. Los tamaños de partículas se pueden medir en un analizador de tamaño de partículas de dispersión de luz Coulter LS230 u otro dispositivo adecuado.

Las dispersiones de la presente invención tienen un pH igual o superior a 5, preferentemente igual o superior a 8, y más preferentemente igual o superior a 10. Las dispersiones de la presente invención tienen un pH igual o inferior a 13,5, preferentemente igual o inferior a 13, y más preferentemente igual o inferior a 12.

45 50 55 La dispersión termoplástica acuosa de la presente invención se puede aplicar al sustrato rígido o de espuma mediante fundición o pulverización. La dispersión termoplástica acuosa de la presente invención se puede aplicar a través de una boquilla de cualquier equipo de pulverización adecuado, por ejemplo, una pistola de pulverización. La dispersión se pulveriza sobre la superficie del sustrato rígido o de espuma. La piel seca tiene preferentemente un espesor promedio de al menos 0,5 mm, preferentemente de al menos 0,75 mm y más preferentemente de al menos 1 mm.

En una realización del proceso de la presente invención, después de que la dispersión termoplástica acuosa de la presente invención se haya pulverizado sobre la superficie del sustrato rígido o de espuma, se deja secar antes de que el material compuesto se conforme en una pieza.

En otra realización del proceso de la presente invención, después de que la dispersión termoplástica acuosa de la presente invención se haya pulverizado sobre la superficie del sustrato rígido o de espuma, antes del secado, el material compuesto se conforma en una pieza donde la dispersión se seca durante o después de la etapa de conformado de la pieza.

Dependiendo del espesor deseado de la piel final, se puede realizar más de una aplicación de pulverización, en tal realización, se pulveriza una primera capa y se deja secar, se pulveriza una segunda capa y se deja secar, y se pulveriza una tercera capa y se deja secar, etc. hasta lograr el número deseado de capas/espesor de piel. El espesor y la textura se seleccionan para proporcionar un toque de piel único y una sensación de alta calidad. La piel de pulverización de la presente invención tiene una primera superficie y una segunda superficie.

En una realización, se pueden usar diferentes dispersiones para cada capa, p. ej., la capa superior se puede basar en un elastómero más blando (50-70 Shore A) para impartir una háptica mejorada.

- La dispersión termoplástica acuosa de la presente invención puede comprender uno o más de un tinte, un pigmento, un relleno orgánico, un relleno inorgánico (incluyendo arcilla, talco, carbonato de calcio, dióxido de titanio, fibra de vidrio, fibras de carbono, partículas de tamaño nanométrico), un plastificante, un estabilizador (tal como, pero no limitado a, antioxidantes, estabilizadores UV, retardadores de fuego y similares), un tensioactivo, un agente antiestático, un agente de pegajosidad, un extensor de aceite (incluidos los aceites parafínicos o naftelénicos), un agente de reticulación (tal como compuestos a base de azufre, peróxido, fenólico, silano o azida), un agente químico de soplado, un agente antimicrobiano, un agente espesante o un resistente al envejecimiento.
- En una realización del proceso de la presente invención, la dispersión termoplástica acuosa se mezcla con un colorante acuoso. Preferiblemente, el colorante acuoso comprende uno o más de un tinte, un pigmento, un relleno orgánico, un relleno inorgánico (que incluye arcilla, talco, carbonato de calcio, dióxido de titanio, fibra de vidrio, fibras de carbono, partículas de tamaño nanométrico), un plastificante, un estabilizador (tal como, pero no limitado a, antioxidantes, estabilizadores UV, retardadores de fuego y similares), un tensioactivo, un agente antiestático, un agente de pegajosidad, un extensor de aceite (incluidos los aceites parafínicos o naftelénicos), un agente de reticulación (tal como compuestos a base de azufre, peróxido, fenólicos, silano o azida), un agente químico de soplado, un agente antimicrobiano, un agente espesante o un resistente al envejecimiento.
- En una realización del proceso de la presente invención, la dispersión termoplástica acuosa se mezcla con otras dispersiones acuosas (por ejemplo, una dispersión acrílica acuosa o una dispersión acuosa de poliuretano) para crear una dispersión híbrida que puede mejorar el comportamiento háptico, el brillo y la abrasión.
- La capa de sustrato rígida o de espuma de la presente invención comprende preferentemente una resina termoplástica tal como polipropileno (PP), polietileno (PE), otras poliolefinas (PO), poliolefina termoplástica (TPO), elastómeros termoplásticos (TPE), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), policarbonato (PC), policarbonato/acrilonitrilo butadieno estireno/policarbonato (PC/ABS), resina epoxi, cloruro de polivinilo (PVC), poliuretano (PU), elastómeros de uretano termoplástico (TPU), vulcanizado termoplástico (TPV), nailon, poliéster, o mezclas de los mismos así como cualquier otro material de tipo rígido compatible conocido por los expertos en la técnica.
- La resina termoplástica puede comprender además un material de refuerzo, por ejemplo, para mejorar el módulo de flexión u otras características del material del sustrato. Por ejemplo, el uso de fibras de vidrio y/o mallas de fibra de vidrio puede aumentar el módulo de flexión de una capa de sustrato de poliuretano hasta un valor superior a 600 MPa (medido según DIN EN 310), mientras que, sin refuerzo, el módulo de flexión de una capa de sustrato de poliuretano suele ser inferior a 400 MPa. Otros materiales de refuerzo adecuados son fibras de carbono, sílice, talco, arcilla, mica, sílice, wollastonita, carbonato de calcio, sulfato de bario, vidrio hueco, esferas de plástico, esferas expandibles, fibras vegetales naturales tales como kenaf, cáñamo, lino, yute y sisal, y similares.
- Preferiblemente, cuando la capa de sustrato de la presente invención es espuma, la resina termoplástica es un elastómero termoplástico espumado, polipropileno espumado, poliuretano espumado o PVC espumado. El material espumado puede activarse, o espumarse, mediante un agente de soplado, tal como bicarbonato de sodio y similares, cualquier gas tal como nitrógeno o cualquier otro agente de soplado comúnmente conocido. Preferiblemente, el agente de soplado se combina, o se mezcla, con el polímero termoplástico en una cantidad del 0,1 % al 5 % en peso de la mezcla, más ventajosamente del 0,5 % al 3 % en peso.
- El proceso de la presente invención requiere un molde que comprende una primera mitad del molde, que tiene una primera superficie del molde con una forma tridimensional predeterminada, dicha superficie de la primera mitad del molde está texturizada, y una segunda mitad del molde, que tiene una segunda superficie del molde con una forma tridimensional predeterminada adicional. La primera y segunda mitad del molde se pueden mover entre sí para abrir y cerrar dicho molde y definir una primera cavidad del molde en la posición de molde cerrado que tiene un primer espacio, preferiblemente del espesor de la pieza compuesta que se va a producir.
- Una dispersión termoplástica acuosa como se describe anteriormente en la presente memoria se aplica utilizando un proceso de conformación a baja presión, preferentemente mediante pulverización o fundición, sobre el sustrato rígido o de espuma, preferentemente en forma de lámina.
- El sustrato rígido o de espuma revestido con la dispersión, preferiblemente en forma de lámina revestida, puede calentarse o no antes de colocarse en el aparato de moldeo y/o puede calentarse o no después de colocarse en la máquina de moldeo, pero antes del conformado.
- El aparato de moldeo comprende un molde que tiene una primera mitad del molde que tiene una superficie texturizada y una segunda mitad del molde que tiene una segunda superficie opuesta a la primera superficie y que se puede acoplar con dicha primera mitad del molde de tal manera que cuando las mitades del molde se acoplan, se define una cavidad del molde entre ellas correspondiente a la forma y al espesor de una pieza. Preferiblemente, el aparato de moldeo es una máquina de moldeo por compresión, una máquina de conformado al vacío o una máquina de termoconformado.
- La capa de piel, es decir, la capa de dispersión, se coloca entre las mitades del molde de manera que la capa de piel se ponga en contacto con la superficie texturizada de la primera mitad del molde.

En una realización del proceso de la presente invención, una o ambas mitades del molde se calientan, preferentemente hasta una temperatura igual o superior a 50 °C, más preferentemente igual o superior a 65 °C, y más preferentemente igual o superior a 80 °C. Preferentemente, la mitad del molde se calienta hasta una temperatura igual o inferior a 110 °C, más preferentemente igual o inferior a 100 °C, y más preferentemente igual o inferior a 90 °C.

- 5 En una realización del proceso de la presente invención, no se calienta ninguna mitad del molde.

En una realización, el proceso de la presente invención comprende, consiste esencialmente en, o consiste en las siguientes etapas: A) aplicar una dispersión termoplástica acuosa como se describe anteriormente en la presente memoria sobre una primera superficie de un sustrato rígido o de espuma que forma una estructura compuesta; B) proporcionar un aparato de moldeo que comprende un molde que tiene una primera mitad del molde que tiene una superficie texturizada y una segunda mitad del molde que tiene una segunda superficie opuesta a la primera superficie y que se puede acoplar con dicha primera mitad del molde de manera que cuando las mitades del molde se acoplan se define una cavidad del molde entre ellas correspondiente a la forma y el espesor de una pieza; C) calentar la estructura compuesta; D) colocar la estructura compuesta calentada entre las mitades abiertas del molde en el aparato de moldeo de tal manera que la capa de piel entre en contacto con la superficie texturizada de la primera mitad del molde; E) cerrar las mitades del molde y contactar con la estructura compuesta; F) formar una pieza compuesta de sustrato rígido o de espuma que tiene una capa de piel texturizada; H) enfriar la pieza compuesta; I) abrir el molde; y J) retirar la pieza compuesta.

En una realización de la presente invención, la capa de sustrato se forma o moldea directamente sobre la piel, en otras palabras, sin adhesivo ni ninguna otra capa entre la piel y la capa de sustrato rígido o de espuma.

- 20 En otra realización de la presente invención, se interpone una capa adhesiva entre la piel y la capa de sustrato rígido o de espuma.

Lo anterior puede comprenderse mejor mediante los siguientes Ejemplos, que se presentan con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de esta invención.

Ejemplos

- 25 Ejemplos 1 a 3.

Las siguientes dispersiones termoplásticas acuosas comprenden un polímero de poliolefina, un agente dispersante, agua y se neutralizan con KOH. Las composiciones del Ejemplo 1 se proporcionan en la Tabla 1. Los siguientes componentes se usan en los Ejemplos 1 a 3:

30 "SLEP" es un elastómero de copolímero de etileno-octeno sustancialmente lineal con un MFR de 5 g/10 min (190 °C/2,16 kg) y una densidad de 0,868 g/cm³ disponible como ENGAGE™ 8200 de The Dow Chemical Company;

"EAA" es un copolímero de etileno ácido acrílico que tiene un 20 % de ácido acrílico con una densidad de 0,958 g/cm³, un MFR de 300 g/10 min (190 °C/2,16 kg) y una temperatura de fusión de 78 °C disponible como PRIMACOR™ 5980i de The Dow Chemical Company;

35 "Tensioactivo" es un tensioactivo no iónico basado en la química de uretano óxido de polietileno hidrofóbicamente modificado disponible como ACRYSOL™ RM-2020 de The Dow Chemical Company;

"Mallade Vidrio" es una malla de fibra de vidrio al 40 % en peso que tiene una densidad de 1,19 g/cm³ y un espesor de 3,7 mm disponible como R401-B01 de Azdel; y

"Negro" es un colorante negro acuoso disponible como CABOJET™ 300 de Cabot Corporation.

40 En los siguientes Ejemplos, se dispersa una resina de poliolefina usando el método descrito en USP 7.763.676, utilizando un agente dispersante y agua como disolvente. El proceso de dispersión mecánica basado en extrusora imparte un alto cizallamiento en una mezcla de polímero fundido/agua para facilitar un sistema continuo de agua con pequeñas partículas de polímero en presencia de agentes tensioactivos que reducen la tensión superficial entre el polímero fundido y el agua. Se forma una dispersión continua de agua con alto contenido de sólidos en la zona de emulsión de la extrusora, también conocida como zona de emulsión de fase interna alta (HIPE), que luego se diluye gradualmente hasta la concentración de sólidos deseada, a medida que la HIPE avanza desde la zona de emulsión hasta la primera y segunda zona de dilución.

45 El polímero de poliolefina se alimenta en la garganta de alimentación de la extrusora por medio de un alimentador de pérdida de peso. El agente de dispersión se añade con el polímero de poliolefina. La extrusora y sus elementos están fabricados en Acero al Carbono Nitrurado. Los elementos del tornillo de la extrusora se eligen para realizar diferentes operaciones unitarias a medida que los ingredientes pasan a lo largo del tornillo. Primero hay una zona de mezclado y transporte, luego una zona de emulsificación y finalmente una zona de dilución y enfriamiento. La presión del vapor en el extremo de la alimentación se contiene colocando bloques de amasado y elementos de ampollas entre la zona de mezclado por fusión y se contuvo y controló mediante el uso de un Regulador de Contrapresión. Las bombas de jeringa doble de ISCO midieron los flujos de Agua Inicial, Base y Dilución a sus respectivos puertos de inyección. La

poliolefina, el agente dispersante y el agua se amasan por fusión en la extrusora de doble tornillo a una RPM de tornillo de 1.150 y se neutralizan con KOH. Los parámetros del proceso y las características del producto se resumen en la Tabla 1. En la Tabla 1, el tamaño medio de partícula de la fase de polímero dispersado se mide mediante un analizador de partículas Coulter LS230 que consiste en un diámetro de volumen promedio en micrómetros. La viscosidad se determina según el Viscosímetro Brookfield. Los sólidos se determinan mediante un analizador de humedad. El residuo filtrable se determina por filtración a través de una malla de 70 (200um). Demasiados residuos pueden tener un impacto negativo en la capacidad de pulverización a través de una pistola con boquilla.

5

Tabla 1

| | Ejemplo 1 |
|---|-----------|
| COMPOSICIÓN | |
| Poliolefina, % | SELP, 60 |
| Agente dispersante, % | EAA, 40 |
| Tensioactivo, % | |
| Base | KOH |
| Grado de Neutralización, % | 84,9 |
| Sólidos diana, % en peso | 42 |
| PARÁMETRO DEL PROCESO | |
| Presión de la extrusora, psi | 325 |
| Temperatura de salida de la extrusora, °C | 99 |
| Temperatura de dispersión, °C | 26 |
| Amps de la extrusora | 79 |
| CARACTERÍSTICAS DEL PRODUCTO | |
| Tamaño medio de partícula, micrómetros | 1,34 |
| pH | 10,07 |
| Viscosidad a 20 RPM, cP | 288 |
| Sólidos reales, % en peso | 40,57 |
| Residuo filtrable, ppm | 26 |

10 **Ejemplo 2.**

El Ejemplo 2 es el Ejemplo 1 con 5 % en peso del colorante negro acuoso añadido. El Ejemplo 2 se pulveriza sobre una placa de 11,4 centímetros (4,5 pulgadas) por 11,4 centímetros (4,5 pulgadas) por 0,63 centímetros (0,25 pulgadas) de la malla de vidrio AZDEL y se seca para formar un material compuesto con un espesor de piel seca de 0,5 mm. El material compuesto se coloca en una máquina de moldeo por compresión que tiene un molde texturizado de 12,7 centímetros (5 pulgadas) por 12,7 centímetros (5 pulgadas) sobre el plato estacionario con la superficie de la piel colocada contra el molde texturizado. Se utilizan espaciadores que miden 0,3 mm menos que el espesor del molde texturizado más el material compuesto. El material compuesto se presiona por contacto con una placa superior móvil. Ambas placas se calientan hasta 190 °C y el material compuesto y el molde se colocan en la placa inamovible durante 10 minutos antes de que se aplique contacto y presión desde la placa móvil. Se aplica presión, se aumenta hasta 20 toneladas y se mantiene a 190 °C durante 5 minutos. Se libera la presión y la placa inferior se enfriá hasta 5 °C durante cinco minutos y luego se retira el material compuesto de malla de vidrio y piel texturizada.

15

La replicación del grano y la adhesión a la piel para el Ejemplo 2 son ambas muy buenas.

20

Ejemplo 3.

El Ejemplo 3 es el Ejemplo 1 con 5 % en peso del tensioactivo ACRYSOL añadido. El Ejemplo 3 se funde sobre una placa de 11,4 centímetros (4,5 pulgadas) por 11,4 centímetros (4,5 pulgadas) por 0,63 centímetros (0,25 pulgadas) de la malla de vidrio AZDEL. Sin secado, el material compuesto de malla de vidrio revestido por la dispersión se coloca sobre el molde texturizado con el revestimiento de la dispersión contra la superficie texturizada. El molde con material compuesto se coloca en una bolsa de plástico hermética al aire con una válvula, se sella y la válvula se conecta a una bomba de vacío a través de un tubo de vacío. La bolsa y su contenido se colocan en un horno de convección a 90 °C y se genera un vacío de 2 mm Hg usando una bomba de vacío. Se aplican vacío y calor durante 10 minutos, luego se

25

30

ES 2 912 290 T3

permite que la bolsa y su contenido vuelvan a la presión ambiente, luego se retiran del horno y se dejan enfriar hasta temperatura ambiente. El material compuesto de malla de vidrio y piel texturizada se retira de la bolsa.

La piel del Ejemplo 3 es transparente ya que no se añade colorante. La replicación del grano y la adhesión a la piel para el Ejemplo 3 son ambas muy buenas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para fabricar una pieza compuesta que tiene una forma y un espesor que comprende una piel texturizada y una capa de sustrato rígida o de espuma que comprende las etapas de:
- 5 A) aplicar una dispersión termoplástica acuosa sobre una primera superficie de un sustrato rígido o de espuma formando una estructura compuesta con una capa de piel en la que la dispersión termoplástica acuosa se deriva de la mezcla en estado fundido por extrusión de
- a) una composición termoplástica en presencia de
- b) al menos un agente dispersante, y
- c) agua;
- 10 B) proporcionar un aparato de moldeo que comprende un molde que tiene una primera mitad del molde que tiene una superficie texturizada y una segunda mitad del molde que tiene una segunda superficie opuesta a la primera superficie y que se puede acoplar con dicha primera mitad del molde de manera que cuando las mitades del molde se acoplan se define en una cavidad del molde entre ellas correspondiente a la forma y el espesor de una pieza;
- C) calentar la estructura compuesta;
- 15 D) colocar la estructura compuesta calentada entre las mitades abiertas del molde en el aparato de moldeo de tal manera que la capa de piel entre en contacto con la superficie texturizada de la primera mitad del molde;
- E) cerrar las mitades del molde y contactar con la estructura compuesta;
- F) formar una pieza compuesta de sustrato rígido o de espuma que tiene una capa de piel texturizada;
- H) enfriar la pieza compuesta;
- 20 I) abrir el molde; y
- J) retirar la pieza compuesta.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que se deja secar la dispersión aplicada en la etapa A) antes de la etapa C).
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que se deja secar la dispersión aplicada en la etapa A) durante la etapa C) y/o la etapa D).
- 25 4. El proceso de la reivindicación 1, en el que una o ambas mitades del molde se calientan antes de la etapa D).
5. El proceso de la reivindicación 1, en el que a) la composición termoplástica comprende uno o más de un copolímero en bloque de olefina, un copolímero aleatorio de olefina, un polietileno, un propileno, un propileno, etileno, α-olefina, copolímeros basados en dienos no conjugados, un etileno-acetato de vinilo, un etileno-alcohol vinílico, un polietileno clorado, una poliolefina funcionalizada con alcohol, una poliolefina funcionalizada con amina o una poliolefina injertada con silano.
- 30 6. El proceso de la reivindicación 1, en el que b) el agente dispersante es etileno ácido acrílico (EAA), etileno-ácido metacrílico (EMA), copolímero de etileno acrilato de etilo (EEA), etileno metacrilato de metilo (EMMA) o etileno acrilato de butilo (EBA).
- 35 7. El proceso de la reivindicación 1, en el que la dispersión termoplástica acuosa se deriva de la mezcla en estado fundido por extrusión de a) un copolímero en bloque de olefina en presencia de (b) un etileno ácido acrílico como agente dispersante y c) agua.
- 40 8. El proceso de la reivindicación 1, en el que la capa de sustrato rígida o de espuma comprende polipropileno (PP), polietileno (PE), otras poliolefinas (PO), poliolefina termoplástica (TPO), elastómeros termoplásticos (TPE), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), policarbonato (PC), policarbonato/acrilonitrilo butadieno estireno/policarbonato (PC/ABS), resina epoxi, cloruro de polivinilo (PVC), poliuretano (PU), elastómeros de uretano termoplástico (TPU), vulcanizado termoplástico (TPV), nailon, poliéster o mezclas de los mismos.
- 45 9. El proceso de la reivindicación 1, en el que la dispersión termoplástica acuosa se mezcla con una dispersión acuosa de poliuretano (PU), acrílico, epoxi, alquilos, fenólico o poliéster para crear una dispersión híbrida.
10. El proceso de la reivindicación 1, en el que el aparato de moldeo es una máquina de moldeo por compresión.
- 45 11. El proceso de la reivindicación 1, en el que el aparato de moldeo es una máquina de conformado al vacío o una máquina de termoconformado.

FIG. 1

